

schen Brennapparaten durch Brennen bei einer Temperatur von ca. 400—500° hergestellt wird.

2. Es existiert oberhalb 130° eine anhydridische Modifikation des Gipses, die als totgebrannter Gips bezeichnet wird und zum Gießen und Stampfen sich nicht eignet.

Beim Erhitzen von Gips über die zur Halhydratbildung günstige Temperatur von 130—160° verliert er nach den übereinstimmenden Angaben von Potilitzin³⁾, van't Hoff und Just⁴⁾ und Rohland⁵⁾ allmählich die Fähigkeit zu erhärten⁶⁾.

Der Umwandlungspunkt des Dihydrates in das Hemihydrat, den van't Hoff⁷⁾ unter den subtilsten Bedingungen bestimmt hat, liegt bei 107,3°; für technische Zwecke aber bedeutet 130° so ziemlich die äußerste Temperaturgrenze, bei der brauchbarer Stuckgips erhalten werden kann⁸⁾. In einzelnen Teilen der Brennöfen, z. B. in der rotierenden Trommel des Petri-Hecking herrscht noch höhere Temperatur (220°); durch passende „Mischung“ wird verwendbarer Stuckgips hergestellt.

Bei 400—500° (in den Schächtföfen ist die Temperatur oft noch höher) entsteht die anhydridische Modifikation des Gipses, welche die spezifischen Eigenschaften des Estrichgipses besitzt⁹⁾. Politizin¹⁰⁾, Lacroix¹¹⁾, Cloez¹²⁾ geben 200—400° an, doch dürfte diese Temperatur zu niedrig sein. van't Hoff¹³⁾ schreibt: „Während bei der Verarbeitung des Dihydrates auf Stuckgips, dem sogen. Gipskochen, die Temperatur von 120—130° nicht überschritten wird, werden beim Estrichbrennen höhere Temperaturen angewandt.“

3. Bei Gegenwart von Salzlösungen NaCl, MgCl₂ usw. erfolgt die Bildung einer anhydridischen Modifikation (in der Natur des Anhydrits) auch unterhalb 125°¹⁴⁾. Nach Angabe van't Hoff's¹⁵⁾ findet die Umwandlung des Hemi-

hydrates mit größerem Druck bei Gegenwart von Anhydrid in diesen (nicht in eine „Modifikation mit höherem Druck“) bei sehr viel niedrigerer Temperatur als sonst statt.

Diese Tatsachen würden eine zureichende Erklärung dafür geben, daß bei den Temperaturen im Kolonnenapparat und unter den sonstigen Bedingungen trotz der vorhandenen Wassermenge nicht, wie zu erwarten, Stuckgips, sondern eine anhydridische Modifikation entsteht.

An der Estrichgipsbildung aber sind voraussichtlich diese anhydridische Modifikation und eine weitere, welche nach der Darstellung van't Hoff's¹⁶⁾ bei ca. 100° das Konstitutionswasser vollständig abgibt, trotzdem das Wasser rasch bindet, und nach diesem Autor im Estrichgips eine Rolle spielt, beteiligt.

Stuttgart, Institut für Elektrochemie und Techn. Chemie der Technischen Hochschule.

Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1906.

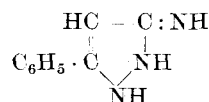
Von Prof. E. WEDEKIND, Tübingen.

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

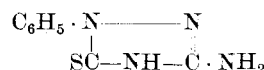
(Schluß von Seite 1185.)

Heterocyclische Verbindungen.

Aus der großen Zahl von neuen Beobachtungen auf diesem Gebiete sei das Folgende herausgegriffen. Von fünfgliedrigen Ringsystemen wurden hauptsächlich die Pyrazole und Triazole studiert. Eine allgemeine Methode zur Synthese der Pyrazolonimine fanden Chr. Moureu und J. Lazenec²³⁹⁾ in der Kondensation der Hydrazine mit den Acetylenitrilen; so entsteht z. B. das 5-Phenyl-3-pyrazolonimin



aus Phenylpropionsäurenitril und Hydrazinhydrat. A. Michaelis setzte seine Untersuchungen über die 3-Pyrazolone fort²⁴⁰⁾. Die Bedingungen und den Mechanismus der Aufspaltung des Imidazol- und Oxazolringes untersuchte Otto Fischer²⁴¹⁾. Die Affinitätsgrößen von Basen der Glyoxalin-, Pyrazol-, Triazol- und Dihydotetrazingruppe bestimmte G. Dedichen²⁴²⁾. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Persulfocyanäure stellten E. Fromm und K. Schneider²⁴³⁾ schwefelhaltige Abkömmlinge des Triazols dar, z. B. ein Aminothiatriazolidon der folgenden Konstitution



¹⁶⁾ Tonindustrie-Ztg. **36**, 429 (1902).

²³⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 1239.

²⁴⁰⁾ Liebigs Ann. **350**, 288.

²⁴¹⁾ J. prakt. Chem. **73**, 419.

²⁴²⁾ Berl. Berichte **39**, 1831.

²⁴³⁾ Liebigs Ann. **348**, 174.

³⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 202, **26**, 170, 221, **27**, 265.

⁴⁾ van't Hoff und Just Sitzber. d. Kgl. Akad. Berlin 1903.

⁵⁾ Der Stuck- und Estrichgips. Phys.-chem. Untersuchungen. Quandt u. Händel 1903.

⁶⁾ R. Abegg. Handbuch der anorganischen Chemie Bd. II. Abt. 2.

⁷⁾ Zinn, Gips u. Stahl vom phys.-chem. Standpunkt. München 1902.

⁸⁾ Das kleine Gipsbuch, herausgegeben vom Tonindustrielaboratorium Prof. Seger u. Cramer. Berlin 1901.

⁹⁾ G. Feichtinger. Chem. Technologie der Mörtelmaterialien. — D. R. P. Nr. 160 000 Kl. 80 b. — Mitteilungen des deutschen Gipsvereins 1904.

¹⁰⁾ l. c.

¹¹⁾ Comp. rend. **126**, 360, 553 (1898).

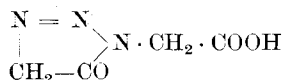
¹²⁾ Bull. d. l. soc. chim. [3] **29**, 169, 171 (1903).

¹³⁾ van't Hoff, E. F. Armstrong, W. Weigert u. E. Just. Gips u. Anhydrit. Z. f. physik. Chem. **45**, 3 (1903).

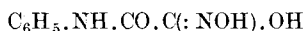
¹⁴⁾ W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie.

¹⁵⁾ Sitzungsber. d. Kgl. pr. Akad. d. Wiss. Berlin 1901.

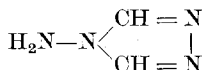
Im Anschluß an seine Untersuchungen über Endiminotriazole hat M. Busch weitere Synthesen in der Triazolreihe ausgeführt²⁴⁴). Der früher als Isodiazoacetylaminooessigsäure beschriebene Körper ist jetzt von Curtius und Thompson²⁴⁵) als 5-Triazolon-1-essigsäure



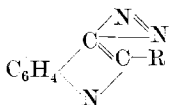
erkannt worden. Das 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolon haben O. Dimroth und L. Taub²⁴⁶) zu Derivaten der Oxanilhydroxamsäure



aufgespalten unter Abstoßung von zwei Stickstoffatomen; die tautomeren Oxytriazole öffnen den heterocyclischen Ring nicht ohne weiteres. Das 1,5-Diphenyl-1, 2, 3-triazol-4-azoacetophenon entsteht nach einer komplizierten Reaktion aus Diazobenzolimid und Acetophenon²⁴⁷). Das N-Dihydrotetrazin (Isobisdiazomethan, Trimethintriazimid) ist in Wirklichkeit nach C. Bülow²⁴⁸) N-Amino-3,4-triazol



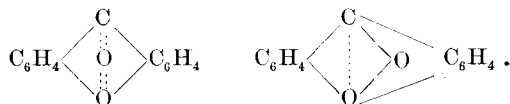
eine Auffassung, die das Verhalten des sogen. Dihydrotetrazins gegen Acetylchlorid (Bildung eines Monoacetylderivates) und gegen salpetrige Säure (Bildung von Triazol) verständlich macht. Methylketol²⁴⁹) entsteht nach der Methode von Sabatier und Senders aus Chinolin (Überleiten von Dämpfen dieser Base mit Wasserstoff über reduziertes Nickel bei 260–280°). Diazoindole vom Typus



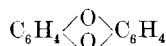
untersuchten V. Castellana und A. d'Angelo (vergl. Gaz. chim. ital. **36**, II, 56). Eine neue Bildungsweise von Benzothiazolen fand O. Schmidt²⁵⁰) in der Einwirkung von Formaldehyd und salpetrige Säure auf as-Dimethyl-p-phenylen-diaminthiosulfosäure.

Eine besonders große Zahl von Arbeiten betrifft die sechsgliedrigen heterocyclischen Ringsysteme. Bezugnehmend auf schon früher erwähnte Arbeiten von Hantzsch und Denstorf berichtete F. Feist²⁵¹) über gebromte γ -Pyrone und ihre Hydropyrobromide. Die Tatsache, daß Xanthon sich trotz seiner Ketogruppe weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin verbindet, sucht R. Fosse²⁵²) durch eine Anziehung zwischen der Sauerstoff- und Carbonylgruppe

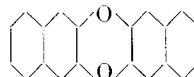
zu erklären, und zwar an der Hand folgender Formeln:



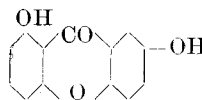
Merkwürdigerweise verbindet sich umgekehrt Xanthhydrol schon in der Kälte mit Hydroxylamin bzw. Semicarbazid. Diphenylendioxyd²⁵³)



entsteht aus o-Dioxyphenyläther; Dinaphthylenedioxyd

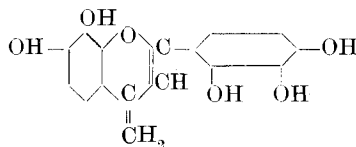


bildet sich als Nebenprodukt bei der Darstellung von 2,3-Dioxynaphthalin²⁵⁴). Durch eine neue Synthese haben Ullmann und Panchand für das Euxanthon die Kostaneckische Formel

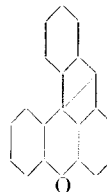


sicher gestellt.²⁵⁵)

Das Nencki-Siebersche Gallacetein



synthetisierten C. Bülow und C. Schmid²⁵⁶) durch Kondensation von Pyrogallol mit 2,3,4-Trimethoxybenzoylacetone in Form des salzsauren Trimethyläthers; dieselben Autoren stellten chinoiden Benzopyranolderivate dar²⁵⁷). Das von H. Decker²⁵⁸) durch Reduktion der Cöroxoniumsalze (aus Fluoran durch gelindes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure) dargestellte Cöroxen



ist als Muttersubstanz der Farbstoffe Cörolin und Cörolein aufzufassen; auch Cörthien- und Cöramidenderivate (an Stelle von Sauerstoff, Schwefel bzw. die Iminogruppe) wurden gewonnen. Die

²⁴⁴) J. prakt. Chem. **74**, 533.

²⁴⁵) Berl. Berichte **39**, 4140; vgl. Dimroth u. Aickelin ibid. **39**, 4390.

²⁴⁶) Berl. Berichte **39**, 3912.

²⁴⁷) O. Dimroth, E. Frisoni und J. Marshall, Berl. Berichte **39**, 3920.

²⁴⁸) Berl. Berichte **39**, 2618, 4106.

²⁴⁹) Padoa u. Carughi, Chem. Zentralbl. 1906, II, 1011.

²⁵⁰) Berl. Berichte **39**, 2406.

²⁵¹) Berl. Berichte **39**, 3659.

²⁵²) Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 749.

²⁵³) Ullmann u. Stein, Berl. Berichte **39**, 622.

²⁵⁴) A. A. Neil, Berl. Berichte **39**, 1059; vgl. auch Ullmann u. Stein, ibid. **39**, 622.

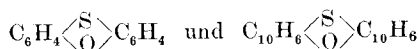
²⁵⁵) Vgl. Liebigs Ann. **350**, 108.

²⁵⁶) Berl. Berichte **39**, 850.

²⁵⁷) Berl. Berichte **39**, 2027.

²⁵⁸) Liebigs Ann. **348**, 210.

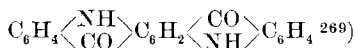
Muttersubstanzen der Phenoxthine²⁵⁹) und Naphthoxthine



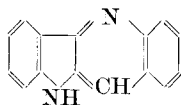
hat nunmehr F. M a u t h n e r²⁶⁰) isoliert.

In dem synthetischen Coniin liegt nach einer neueren Untersuchung von A. L a d e n b u r g²⁶¹) das sogen. Isoconiin vor, welches stärker dreht als ersteres. Isoconiin geht durch achtstündiges Erhitzen auf 290–300° in d-Coniin über, wodurch sich eine vollständige Synthese des letzteren bewirken läßt. In Fortführung ihrer Untersuchungen über die Aufspaltung cyclischer Basen durch Phosphopentahalogenide haben J. v. B r a u n und E. S c h m i t z nunmehr die Umwandlung des Coniins in Dichlor- bzw. Dibromoetan durchgeführt²⁶²). Eine Synthese von Pyridinbasen aus Aldehyden gesättigten Charakters und Ammoniak beschrieb A. T s c h i t s c h i b a b i n²⁶³). Durch Einwirkung von Formaldehyd auf α -Pikolin können nach L i p p und Z i r n g i b l²⁶⁴) schließlich sämtliche Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Methylolreste ersetzt werden unter Bildung von ω -Trimethylol- α -pikolin $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_3$. Die Einwirkung von Aldehyden auf α -Diamine der Pyrimidinreihe, welche zu Purinbasen führt, untersuchten W. T r a u b e und W. N i t h a c k (vergl. Berl. Ber. **39**, 227).

In der Acridinreihe wurden u. a. folgende Arbeiten ausgeführt: Darstellung von Diaeridinen²⁶⁵), von Acridin aus Acridon²⁶⁶), von Phenylacridinderivaten²⁶⁷), von Oxychinaacridin²⁶⁸), und von Chinaacridon



Aminophenazoxonderivate hat F. K e h r m a n n durch Oxydation von o-Aminophenolen dargestellt²⁷⁰). Konstitution und Bildungsweise der Kyanalkine behandelte E. v. M e y e r²⁷¹). Ein neuer heterocyclischer Ring liegt in dem Chindolin



vor, welches F i c h t e r und B o e h r i n g e r²⁷²) aus dem Dioxychindolin gewannen, das seinerseits

²⁵⁹) Vgl. den vorjährigen Bericht, diese Z. **19**, 1300.

²⁶⁰) Berl. Berichte **39**, 1340.

²⁶¹) Berl. Berichte **39**, 2486.

²⁶²) Berl. Berichte **39**, 4365.

²⁶³) Vgl. Chem. Zentralbl. 1906, I, 1438.

²⁶⁴) Berl. Berichte **39**, 1045.

²⁶⁵) C. B a e n z n e r, Berl. Berichte **39**, 2650.

²⁶⁶) H. D e c k e r u. G. D u n a n t, Berl. Berichte **39**, 2720.

²⁶⁷) F. U l l m a n n u. H. W. E r n s t, Berl. Berichte **39**, 298; vgl. U l l m a n n u. B r o i d o, ibid. **39**, 356.

²⁶⁸) v. N i e m e n t o w s k i, Berl. Berichte **39**, 385.

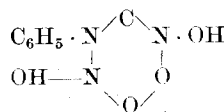
²⁶⁹) U l l m a n n u. M a a g, Berl. Berichte **39**, 1693.

²⁷⁰) Berl. Berichte **39**, 134.

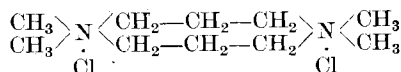
²⁷¹) Vgl. Chem. Zentralbl. 1906, I, 941.

²⁷²) Berl. Berichte **39**, 3932.

durch Einwirkung von alkoholischem Natron auf Bis-o-nitrobenzylmalonester entsteht. Ein Phenyl-dioxyhydrazdioxiazin



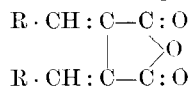
beschrieb M. Z. J o v i t s c h i t s c h²⁷³). Synthese und Abbau eines stickstoffhaltigen Achtringes



führten L. K n o r r und P. R o t h durch²⁷⁴); ausgegangen wurde von dem γ -Chlorpropyldimethylamin.

Aus der Purinreihe ist eine Synthese der Muttersubstanz dieser Gruppe zu erwähnen²⁷⁵); ferner bewirkten E. F i s c h e r und L. A c h die Verwandlung des Kaffees in Paraxanthin, Theophyllin und Xanthin²⁷⁶).

Aus dem Gebiete der Farbenchemie seien zunächst noch einige theoretische Beziehungen erwähnt, soweit dieselben in dem Abschnitt „Allgemeine organische Chemie“ nicht zur Sprache gekommen sind. Die Farbvertiefung, welche beim Übergang einer Fulgensäure in ein Fulgid (vgl. den vorjährigen Bericht, diese Z. **19**, 1300) zu beobachten ist, kann nach H. S t o b b e²⁷⁷) nicht durch die Entstehung eines neuen Ringes, sondern durch die chinoiden Struktur der Fulgide



erklärt werden. Die Regel, daß Häufung von Chromophoren in der Molekel einer Verbindung im allgemeinen Farbvertiefung hervorruft, bestätigten R. M ö h l a u und R. A d a m für die Azomethinverbindungen²⁷⁸). Nach V o r l ä n d e r und P e r o l d besteht in dem Aufnahmevermögen der Wolle für Farbstoffe und farblose Substanzen kein wesentlicher Unterschied; neutrale Salze werden allerdings von der Wolle nicht festgehalten. Die Aufnahme der Säuren und Amine geht bei der Wolle in gleicher Weise vor sich, wie bei anderen chemischen Additionsvorgängen²⁷⁹). Die Färbereigenschaften der Kondensationsprodukte von Chinaldin mit Aldehyden prüften E. N o e l t i n g und E. W i t t e²⁸⁰). Die v. P e c h m a n n s c h e n Farbstoffe, die aus Benzoylacrylsäure durch wasserentziehende Mittel entstehen, wurden einer erneuten Untersuchung²⁸¹) unterzogen mit Rücksicht auf die Tatsache, daß dieselben ein analoges Absorptionsspektrum haben, wie die möglicherweise aus Bruchstücken des Chloro-

²⁷³) Vgl. Berl. Berichte **39**, 3821.

²⁷⁴) Berl. Berichte **39**, 1420; vgl. H ö r l e i n u. K n e i s e l, ibid. **39**, 1429.

²⁷⁵) Vgl. O s c a r I s a y, Berl. Berichte **39**, 250.

²⁷⁶) Berl. Berichte **39**, 423.

²⁷⁷) Liebigs Ann. **349**, 333.

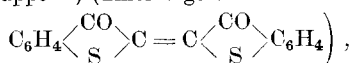
²⁷⁸) Z. f. Farbenind. **5**, 377.

²⁷⁹) Liebigs Ann. **345**, 288.

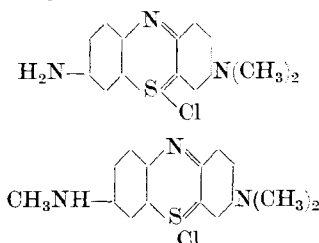
²⁸⁰) Berl. Berichte **39**, 2749.

²⁸¹) F. K o z n i e w s k i u. L. M a r c h - l e w s k i, Chem. Zentralbl. 1906, II, 1189.

phylls aufgebauten Lipochrome. Von sonstigen Farbstoffen, mit denen im vergangenen Jahre gearbeitet wurde, sind zu erwähnen die Methinammoniumfarbstoffe²⁸²), die Thiazine²⁸³), welche in blaue Schwefelfarbstoffe übergeführt werden können, das Methylengrün²⁸⁴), welches als Nitromethylenblau erkannt wurde, die Indamine²⁸⁵), die Cyaninfarbstoffe, welche nach W. König²⁸⁶) zwei Wasserstoffatome weniger enthalten, als die von Mieth e und Book²⁸⁷) letzthin aufgestellten Konstitutionsformeln, die Thionin- und Azoxin-farbstoffe²⁸⁸), die schwefelhaltigen Analoga der Indigogruppe²⁸⁹) (Thioindigorot

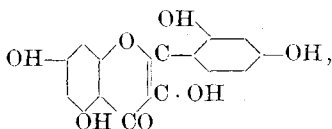


und die Phenylessigsäureketonfarbstoffe²⁹⁰); das Methylenazur (A und B) wurde als Dimethyl- bzw. Trimethylthioninchlorid



erkannt²⁹¹). Indigo entsteht nach einer eigenartigen Bildungsweise aus Chinolin bzw. Chinolinbetain durch Oxydation unter intermediärer Bildung des Formylderivates der Phenylglycin-o-carbonsäure²⁹²). Den Einfluß von Kernsubstituenten auf die Nuance des Malachitgrüns untersuchten Noelting und Gerlinger²⁹³).

Von natürlichen Farbstoffen, die im vergangenen Jahre z. T. neu untersucht, z. T. synthetisch dargestellt wurden, führe ich an das Morin²⁹⁴),



²⁸²) H. Rupe u. A. Porai-Koschitz, Z. f. Farbenind. **5**, 317.

²⁸³) Gnehm u. Kaufler, Berl. Berichte **39**, 1016.

²⁸⁴) Gnehm u. Walder, Berl. Berichte **39**, 1020.

²⁸⁵) Gnehm u. Schröter, J. prakt. Chem. **73**, 1.

²⁸⁶) J. prakt. Chem. **73**, 100.

²⁸⁷) Vgl. Berl. Berichte **37**, 2008; **38**, 3804; und den Fortschrittsbericht 1904, diese Z. **18**, 811.

²⁸⁸) F. Kehrman n, Berl. Berichte **39**, 914, Widerlegung der Hantzschschen Konstitutionsauffassung; vgl. a. a. O. **39**, 153, 1365.

²⁸⁹) P. Friedländer, Berl. Berichte **39**, 1060; vgl. Färber-Ztg. **17**, 85.

²⁹⁰) Noelting u. Kadiera, Berl. Berichte **39**, 2056.

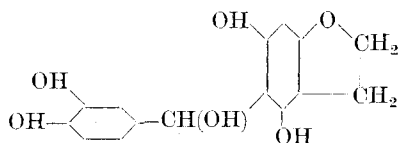
²⁹¹) F. Kehrman n, Berl. Berichte **39**, 1403; vgl. auch Bernthsen, a. a. O. **39**, 1804.

²⁹²) Decker u. Kopp, Berl. Berichte **39**, 72.

²⁹³) Berl. Berichte **39**, 2041.

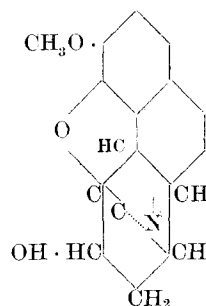
²⁹⁴) v. Kostanecki, Lampe u. Tambor, Berl. Berichte **39**, 625.

das Resomorin²⁹⁵), welches Tonerdebeizen gelb, Eisenbeizen intensiv olivbraun färbt, das Catechin²⁹⁶), welchem jetzt folgende Formel



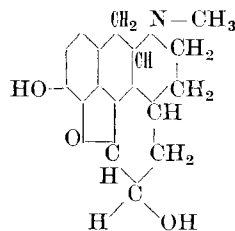
zuerteilt wird, und das Maclurin²⁹⁷).

Über die Fortschritte der Alkaloidchemie im vergangenen Jahre hat bereits F. Flury in dieser Zeitschrift²⁹⁸) gelegentlich des Jahresberichtes über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1906 referiert; ergänzend wäre hier noch, auf die Untersuchungen von Freund über das Thebain sowie von Knorr und Pschorr über das Morphin hinzuweisen. Ersterer²⁹⁹) hat das Thebain in Kodein³⁰⁰)



übergeführt.

Ähnliche Versuche stammen von L. Knorr und H. Hörlein³⁰¹); den Abbau des Oxykodeins durch erschöpfende Methylierung bewirkten L. Knorr und W. Schneider³⁰²); derselbe führt zu Dimethyläthanolamin und einem Trioxyphenanthren. Das Morphin ist ein Derivat des 3,6-Dioxyphenanthrylenoxydes, an welches der zweiwertige Komplex $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$ ringförmig angegliedert ist; die wahrscheinlichste Konstitutionsformel ist nach Pschorr³⁰³) die folgende:



²⁹⁵) v. Kostanecki, Lampe u. Triulzi, Berl. Berichte **39**, 92.

²⁹⁶) v. Kostanecki u. Lampe, Berl. Berichte **39**, 4007.

²⁹⁷) v. Kostanecki u. Lampe, Berl. Berichte **39**, 4014.

²⁹⁸) **20**, 614ff.

²⁹⁹) Berl. Berichte **39**, 844.

³⁰⁰) Die auch in der Freundschen Thebainformel vorkommende Brückenbindung mit dem Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$ ist in der Formel durch $-\text{C} \dots \text{N}-$ angedeutet.

³⁰¹) Berl. Berichte **39**, 1409.

³⁰²) Berl. Berichte **39**, 1414.

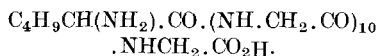
³⁰³) Vgl. Ber. pharm. Ges. **16**, 74.

Das **Santonin** ist nach **E. Wedekind**³⁰⁴⁾ als eine an **Kohlenstoff** gesättigte Substanz aufzufassen, denn es erfolgt in keinem Falle eine direkte Fixierung von 2 bzw. 4 Halogenatomen, wie man auf Grund der **Cannizzaro**schen **Santoninformel** erwarten sollte. Das **Additionsvermögen** an den **Doppelbindungen** ist durch die benachbarten **Atomgruppen** vermindert bzw. aufgehoben. **Santonin** ist nicht so reaktionsfähig wie **Campher**; denn es läßt sich nicht ohne weiteres **sulfurieren**, noch auch mit **Amylnitrit**, **Oxalester** usw. zusammenlegen, dagegen lassen sich durch **Einwirkung** von **überschüssigem Hydroxylamin** **zwei Stickstoffgruppen** einführen.

Versuche zum **Abbau des Histidins**, das **Pauly** bekanntlich als ein **Imidazolderivat** auffaßt³⁰⁵⁾, veröffentlichte **S. Fränkel**³⁰⁶⁾.

Die **Chemie des Eiweißes** und der **Aminosäuren** ist wiederum durch zahlreiche Arbeiten **Emil Fischers** und seiner Schüler bereichert worden. Nachdem die **Darstellung** von **Hexa- und Heptapeptiden** gelungen war, ergab sich als die nächste wichtige Aufgabe die **Gewinnung** von **optisch-aktiven Polypeptiden**, wegen deren **Beziehung** zu den **Spaltprodukten der Proteine**³⁰⁷⁾. Zu diesem Zweck geht man am bequemsten von **optisch-aktiven Aminosäuren** aus und wendet, zumal bei längeren Ketten, **optisch-aktive Halogenfettsäuren** an.

Emil Fischer gelangte ferner zu einem **Dodekapeptid**³⁰⁸⁾ aus einem **Leucin-** und **elf Glykokollresten**



Ähnlich den natürlichen Proteinen gibt dieses **Peptid** in verdünnter ammoniakalischer Lösung mit **Ammoniumsulfat** einen **Niederschlag**. Die **Bildung** eines **Dipeptides** (**Glycyl-d-alanin**) beobachteten **E. Fischer** und **E. Abderhalden** bei der **Hydrolyse** des **Seidenfibroins**³⁰⁹⁾.

Es wurden auch **Versuche** gemacht, bei **Hunden** durch eine **Mischung** von **Aminosäuren**, bei deren **Zusammenstellung** die **Zusammensetzung** des **Caseins** als **Anhaltspunkt** diente, einen Teil des **Nahrungseiweißes** zu ersetzen; die **Ergebnisse** waren bisher **negativ**³¹⁰⁾.

Eine **einfache, allgemeine synthetische Darstellungsmethode** für **α -Aminosäuren** haben **N. Zelinsky** und **G. Stadnikow** angegeben³¹¹⁾. Ein **Sammelreferat** über **Verbreitung** und **Entstehung** der **einfachsten Eiweißkörper** von **A. Kossel** findet sich im **Biochemischen Zentralblatt**³¹²⁾.

Die **Konstitution der Hämaminsäuren**³¹³⁾, des

³⁰⁴⁾ Vgl. *Ar. d. Pharmacie* **244**, 623ff.

³⁰⁵⁾ Vgl. den vorjährigen **Fortschrittsbericht**, diese *Z.* **19**, 1302.

³⁰⁶⁾ *Beitr. z. chem. Physiol. u. Patholog.* **8**, 156.

³⁰⁷⁾ Vgl. *Berl. Berichte* **39**, 453.

³⁰⁸⁾ Vgl. *Berl. Berichte* **39**, 2893.

³⁰⁹⁾ *Berl. Berichte* **39**, 752; vgl. auch **39**, 2315.

³¹⁰⁾ **Abderhalden** u. **Rona**, *Z. physiolog. Chem.* **47**, 397.

³¹¹⁾ Vgl. *Berl. Berichte* **39**, 1722.

³¹²⁾ **5**, 33ff.

³¹³⁾ Vgl. *Liebigs Ann.* **345**, 1.

Hämopyrrols³¹⁴⁾ und der **Gallenfarbstoffe**³¹⁵⁾ hat **William Küster** weiter aufgeklärt.

Über einen weiteren biologisch wichtigen Stoff, das **Chlorophyll**, hat das vergangene Jahr z. T. überraschende Aufklärungen gebracht. **Willstätter**³¹⁶⁾ konstatierte zunächst, daß das **Chlorophyll** im Gegensatz zu der bisher herrschenden Ansicht, **Phosphor** nicht enthält, also auch dem tierischen **Lecithin** nicht verwandt sein kann. **Chlorophyll** ist ein **Ester**, welcher bei der **Verseifung** durch **Alkalien** einen bisher unbekannten hochmolekularen **Alkohol** ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$?) liefert; das **Hauptprodukt** sind aber tiefgrüne, auch blau und rotgefärbte, stark fluoreszierende Verbindungen, in denen **komplexe Magnesiumsalze** vorliegen. Das **Metall** ist sehr fest gebunden (nur bei der **Einwirkung** von **Säuren** auf **Chlorophyll** wird der **Magnesiumkomplex** zerstört). Die **magnesiumhaltigen Substanzen** konnten aus den verschiedensten **Pflanzen**, sowohl aus **Phanerogamen** als auch aus **Kryptogamen** erhalten werden; andererseits ließ sich ein weiteres **Metall** nicht auffinden. Nach **Willstätter** ist das **Leben der chlorophyllhaltigen Pflanzen** vorwiegend **synthetisierend**; die **Assimilation** der **Kohlensäure** erscheint als eine **Reaktion** des **basischen Metalles Magnesium** vielleicht nach Art der **Grignardschen Synthese**. Es gibt also im wesentlichen zwei sich nebeneinander fortentwickelnde Arten von **Leben**: das **synthetisierende Leben** mit **Magnesium** (**Pflanzen**) und das **abbauende Leben** mit **Eisen** (**Tiere**), also **reduzierendes** und **oxydierendes Leben**.

Verkochen und Destillieren schäumender Flüssigkeiten.

Von **R. FANTO**.

(Aus dem chem. Laboratorium der K. K. Hochschule für Bodenkultur in Wien.)

(Eingeg. 30./4. 1907.)

Die **Eigenschaft kolloidaler Lösungen**, beim **Kochen** stark zu **schäumen**, die manchmal ein **Destillieren** derselben geradezu unmöglich macht, hat zur **Konstruktion** einer ganzen Reihe von **Destillationsaufsätzen** (**Schaumfängern**) geführt, die alle den **Nachteil** besitzen, in einigermaßen schwierigen Fällen zu **versagen**, jedenfalls aber nur ein sehr **langsam**es **Destillieren** gestatten.

Die **Tatsache**, daß **Siedeschaum** durch **kräftiges Anblasen** der **Gefäßwände** zum **Zerfallen** gebracht werden kann, gab **Veranlassung** zu untersuchen, ob ein auf die **Oberfläche** der **siedenden Flüssigkeit** geleiteter **Strom** von **Luft** oder **inertem Gas** nicht die **gleiche** oder noch **bessere Wirkung** ausübe.

Die **darauf hin angestellten Versuche** ergaben, daß dieses **einfache Mittel** nicht nur jedes **Schäumen** sicher **verhütet**, sondern auch die **Destillationsgeschwindigkeit** nicht im mindesten **verringert**. Man beobachtet allerdings — *ceteris paribus* — eine **bedeutende Abschwächung** des **Siedens**, die je-

³¹⁴⁾ *Liebigs Ann.* **346**, 1.

³¹⁵⁾ *Z. physiolog. Chem.* **47**, 294.

³¹⁶⁾ *Liebigs Ann.* **350**, 48ff; vgl. auch *l. f.*