

Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1907.

Von

Prof. Dr. E. WEDEKIND u. Dr. W. WEISSWANGE.

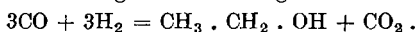
(Eingeg. d. 1./5. 1908.)

Allgemeine organische Chemie.

Die rapide Entwicklung der organischen Chemie in den letzten 40 Jahren hat C. Graebe in einem zusammenfassenden Vortrage gelegentlich der Jubiläumssitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft geschildert¹⁾.

Louis Henry²⁾ veröffentlichte die experimentellen Unterlagen für seine Ansichten über die Identität der vier Einheiten chemischer Wirkung des Kohlenstoffatoms. Die Anschauung, daß die Wirkungseinheiten des Kohlenstoffatoms gleichwertig sind, hatte Henry bereits im Jahre 1888 ausgesprochen; diese Theorie ist jetzt allgemein anerkannt. Die nunmehr publizierten Untersuchungen erstrecken sich auf Flüchtigkeit, Dichte, Brechungsvermögen, Ausdehnung, Erstarrungspunkt usw. der vier möglichen Nitromethane und Acetonitrile verschiedenen Ursprungs.

Beiträge zur Theorie der alkoholischen Gärung lieferte Walter Löb³⁾. Die früher vertretene Anschauung, daß der Abbau des Zuckers bei der Gärung über Glycerinaldehyd, Glykolaldehyd und Formaldehyd führe, muß aufgegeben werden, da sich Aldehyde als Zwischenprodukte in den Gärungsflüssigkeiten niemals nachweisen ließen. Löb ist nunmehr der Ansicht, daß der Zucker unter der Wirkung des Enzyms zunächst entpolymerisiert wird und dann in labile (CO , H_2 -) Reste zerfällt, deren beständige, aber in der Gärung nicht auftretende Form der Formaldehyd sei: zwischen diesen ungesättigten Resten, die dem direkten Zuckerzerfall entstammen, sollen Alkohol und Kohlensäure durch Synthese unter Energielieferung entstehen. Die erforderlichen Reaktionen sind künstlich durchführbar, wenn man von Kohlenoxyd und Wasserstoff ausgeht. Die Einzelumsetzungen lassen sich in folgender Gleichung zusammenfassen:



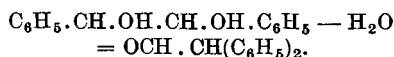
Die abermals erhobene Frage, ob die Enzyme des Preßsaftes, welcher die alkoholische Gärung bewirkt, in irgend einer Weise noch als lebend zu bezeichnen seien, wird von E. Buchner entsprechend seinem stets vertretenen Standpunkte wiederum verneinend beantwortet⁴⁾.

Von erheblichem biochemischen Interesse ist eine Beobachtung H. J. H. Fentons⁵⁾, welchem es gelang, die Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd bei niedriger Temperatur in wässriger Lösung zu bewirken, so daß wir jetzt die Zuckersynthese bei derselben Temperatur wie die lebende Pflanze ausführen können. Fenton löste das schon oft in Angriff genommene Problem dadurch, daß er metallisches Magnesium auf eine wässrige Kohlendioxydlösung einwirken ließ: die hierbei

entstehenden Mengen Formaldehyd vermehren sich beträchtlich, wenn schwache Basen, wie Ammoniak, Anilin, Aluminiumhydroxyd usw. zugegen sind. In ähnlicher Weise läßt sich Ameisensäure zu Formaldehyd reduzieren, so daß die Umwandlung des Kohlendioxyds auch in zwei Stufen — mit Ameisensäure als Zwischenprodukt — ausführbar ist.

Über das aktuelle Problem: „Organische Synthese und Biologie“, hat sich der Meister der biochemischen Forschung, Emil Fischer, in seiner Faradayvorlesung (gehalten vor der Chemical Society zu London im Hörsaal der Royal Institution am 18. Oktober 1907) ausgesprochen⁶⁾. Die Fortschritte auf dem Gebiete der Eiweiß- und Chlorophyllchemie sollen w. u. erörtert werden.

Die strukturellen Umlagerungen in der organischen Chemie behandelte M. Tieffennau⁷⁾ in einem längeren Aufsätze. Als strukturelle Umlagerungen bezeichnet Tieffennau solche Vorgänge, welche durch Wanderungen von Kohlenstoffradikalen hervorgerufen werden und somit Veränderungen des ursprünglichen Kohlenstoffskeletts bedingen. Unterschieden werden Kohlenstoffwanderungen in beständigen und in unbeständigen Molekeln; zu ersteren gehören die Umwandlung von ungesättigten Verbindungen in gesättigte, die Verwandlung von Oxydsauerstoff in Ketonsauerstoff (z. B. Übergang der tetrasubstituierten Äthylendioxyde in Pinakoline) und die Umwandlung von sekundären und tertiären aromatischen Aminen in primäre oder sekundäre Amine (z. B. Verwandlung von Phenylhydroxylamin in p-Aminophenol). Der Mechanismus der Kohlenstoffwanderungen in unbeständigen Molekeln bereitet dem Verständnis ziemliche Schwierigkeiten; man kann sich vorstellen, daß während der Reaktion gewisse Substituenten losgerissen werden, und daß die so freigewordenen Valenzen nur noch durch einen intramolekularen Austausch abgesättigt werden können. Bei diesen Wanderungen können zwei Valenzen entweder an demselben Element (Kohlenstoff oder Stickstoff) oder an zwei benachbarten oder auch an entfernten Elementen freigemacht werden. Ein Beispiel für die erstere Art ist die Beckmannsche Umlagerung d. h. die Umwandlung von Methyl- α -bromstyrol in Phenylallylen (Freimachung von Valenzen durch Austritt von Halogenwasserstoff). Für die zweite Art kommen in erster Linie die Pinakolinumlagerungen in Betracht, in zweiter Linie die neuerdings eingehend studierten Wanderungen der Phenylgruppe (z. B. Übergang der aromatischen α -Glykole in die korrespondierenden Aldehyde oder Ketone durch Austritt von Wasser). Die Phenylwanderung findet nur dann statt, wenn die ursprüngliche Verbindung in der Nachbarschaft des wandernden Radikals eine Hydroxylgruppe enthält; ein Beispiel hierfür ist die Überführung von Diphenylglykol in Diphenylacetaldehyd, entsprechend der Gleichung:



Bei den Wanderungen in unbeständigen Molekeln

¹⁾ Vgl. Berl. Berichte **40**, 4638ff.

²⁾ Bll. Acad. roy. Belg. 1907, 722.

³⁾ Z. f. Elektrochem. **13**, 511.

⁴⁾ Vgl. Biochem. Zeitschr. **4**, 215.

⁵⁾ J. chem. soc. **91**, 687.

⁶⁾ Als Broschüre erschienen bei Julius Springer, Berlin 1908.

⁷⁾ Rev. chim. pure et appl. **18**, 583.

geht also der Umlagerung eine Abspaltung (von Wasser oder Halogenwasserstoff) voraus.

Die Regeln von Carnelley und Thomson über die Löslichkeit isomerer organischer Verbindungen wurden von neuem experimentell (durch Ermittlung der Löslichkeitskurven) geprüft⁸⁾: Danach sind die leichter schmelzbaren isomeren Verbindungen im allgemeinen leichter löslich; auch ist die Reihenfolge der Löslichkeit unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. Andererseits bleibt aber das Verhältnis der Löslichkeiten zweier Isomeren in verschiedenen organischen Lösungsmitteln nicht konstant.

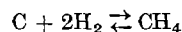
Den Einfluß der Ringbindung auf den Beständigkeitsgrad von Komplexverbindungen hat L. Tschugajew studiert⁹⁾: es ergibt sich vom Standpunkte der Wernerschen Koordinations-theorie eine deutliche Analogie zwischen komplexen und organischen Verbindungen bezüglich der Fähigkeit zur Bildung von cyclischen Verbindungen. Es scheint eine besonders ausgesprochene Tendenz zur Bildung von fünfgliedrigen Ringen zu bestehen. Tschugajew ist geneigt, die Baeyersche Ringschlußregel auch auf solche cyclische Systeme zu übertragen, welche durch Vermittlung von Nebenvalenzen zustande kommen.

In Fortsetzung ihrer Untersuchung über chemische Lichtwirkungen fanden G. Ciamician und P. Silber¹⁰⁾, daß cyclische Ketone bei der Belichtung eine Öffnung des Ringes erleiden; so ergab Menthon in wässrig-alkoholischer Lösung Decylsäure neben einem Aldehyd von der Zusammensetzung des Menthons.

Abnorme Reaktionen bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Salze — besonders in der Bildung von freien Säuren bestehend — haben R. Wegscheider und R. Frankl¹¹⁾ studiert; dieselben werden mit Hilfe von Übergangszuständen erklärt, die als ein unvermeidliches Postulat der Atomtheorie bezeichnet werden.

Eine der letzten Untersuchungen Berthelots¹²⁾ ist der Vereinigung von Kohlenstoff mit elementarem Stickstoff gewidmet gewesen: sie führte zu dem Schluß, daß sich zwischen diesen beiden Elementen überhaupt kein stabiles Gleichgewicht ausbildet, und daß man auf diesen Fall die thermodynamischen Gleichungen nicht anwenden darf, weil sich Stickstoff und vollkommen reiner Kohlenstoff überhaupt nicht vereinigen. Die tatsächlich beobachteten Spuren von Cyanverbindungen sind auf Verunreinigungen der Kohlelektroden zurückzuführen.

Von Arbeiten physikalisch-chemischen Charakters seien die folgenden erwähnt. Nachdem die Synthese des Methans aus den Elementen unter dem Einfluß von Eisen, Nickel und Kobalt gelungen war, haben nunmehr Mayer und Altmayer¹³⁾ das Gleichgewicht



— von beiden Seiten ausgehend — zwischen 470 und 620° quantitativ bestimmt¹³⁾.

Das Cyan-, Cyanwasserstoff- und Acetylen-gleichgewicht hat H. v. Wartenberg¹⁴⁾ untersucht; die ermittelten Gleichgewichtswerte stimmen — abgesehen vom Cyangleichgewicht — mit denen überein, die sich nach dem neuen Nernstschen Wärmetheorem (vgl. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906, 1ff.) berechnen.

Beobachtungen über die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und optischem Drehungsvermögen haben ergeben¹⁵⁾, daß zwischen dem allgemeinen Absorptionsvermögen gesättigter und ungesättigter Säuren oder ihrer Amylester und ihrem molekularen Drehungsvermögen ein naher Zusammenhang besteht. Diejenigen Verbindungen, welche die stärkere Absorption zeigen, haben auch das größere Drehungsvermögen; das gilt auch von stereoisomeren Säuren der Äthylenreihe.

Beiträge zur Kenntnis der Reaktionskinetik in nichtwässrigen Lösungen lieferte C. T. Bandt¹⁶⁾, indem er den Einfluß von organischen Lösungsmitteln auf die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons studierte: es ergab sich u. a., daß für homologe Alkohole die Inversionsgeschwindigkeit mit wachsender Kohlenstoffzahl zunimmt, daß bei isomeren Alkoholen die primären eine geringere Inversionsgeschwindigkeit als die sekundären, diese geringer als die tertiären aufweisen. H. Goldschmidt¹⁷⁾ hat seine Studien über Aminolyse und über die aminolytischen Konstanten bei der Umwandlung von Diazoaminobenzol in Anilin fortgesetzt, während Hantzsch und Caldwell¹⁸⁾ einen Vergleich von Säuren und Pseudosäuren in Pyridinlösung durch Ermittlung der Leitfähigkeiten anstellten.

Refraktometrische Untersuchungen sind wieder mit viel Erfolg zur Entscheidung von Konstitutionsfragen herangezogen worden; es sei hier auf die ausführlichen Studien von J. F. Eijkman¹⁹⁾ verwiesen, welcher sich u. a. mit dem Einfluß von Ringschließung und Kohlenstoffdoppelbindung auf Dispersion und Refraktion beschäftigte: aus dem umfangreichen Untersuchungsmaterial sei die Feststellung herausgegriffen, daß dem Allylcyanid nicht die Formel $\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CN}$ zukommt, sondern die Konstitution $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Das optische Verhalten der Styrolene (Benzolkohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen in der Seitenkette) wurde von A. Klages untersucht²⁰⁾. Neuere Arbeiten von J. W. Brühl²¹⁾ sind den optischen Wirkungen aneinanderstoßender (konjugierter) ungesättigter Atomgruppen gewidmet. Zwei Grundgesetze werden abgeleitet: 1. Alle diejenigen Verbindungen, in welchen ungesättigte Atomgruppen vorkommen — ihre Art und auch

⁸⁾ Bagojawlenski, BagoTgubow und Winogradow, Schriften der Dorpater Naturforscher-Ges. **15**, 216ff.

⁹⁾ J. prakt. Chem. **75**, 153ff.

¹⁰⁾ Berl. Berichte **40**, 2451.

¹¹⁾ Wiener Monatshefte **28**, 79ff.

¹²⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **144**, 354.

¹³⁾ Näheres s. Berl. Berichte **40**, 2134.

¹⁴⁾ Z. anorg. Chem. **52**, 299.

¹⁵⁾ A. W. Stewart, J. chem. soc. **21**, 199.

¹⁶⁾ Liebigs Ann. **354**, 259.

¹⁷⁾ Liebigs Ann. **351**, 108.

¹⁸⁾ Z. physikal. Chem. **61**, 227.

¹⁹⁾ Vgl. das Referat im Chem. Zentralbl. 1907, II, 1205ff.

²⁰⁾ Berl. Berichte **40**, 1768.

²¹⁾ Berl. Berichte **40**, 878, 1153; J. chem. soc. **91**, 115.

ihre Zahl sei eine beliebige — besitzen, wenn diese Gruppen isoliert, d. h. mit keinem zweiten ungesättigten Komplex direkt verkettet sind, normale (aus der Saturationsformel zu berechnende) Molrefraktion und auch annähernd normale Moldispersion; 2. Verbindungen, welche direkt aneinanderstoßende — konjugierte — ungesättigte Gruppen enthalten, ergeben sogen. „Exaltationen“ in bezug auf die Molrefraktionen und noch mehr in bezug auf die Moldispersionen (z. B. das 4^{1,3}-Butadien). Der Begriff „ungesättigte Atomgruppen“ muß für diese Gesetzmäßigkeiten, denen sich noch Spezialgesetze unterordnen, erweitert werden, insofern die Gruppen OH, NH₂ u. a. hierher gerechnet werden. Da sich weiterhin viele Ausnahmen von diesen Gesetzen ergeben haben, so kommt Brühl zu dem Ergebnis, daß die refraktometrischen Gesetzmäßigkeiten nicht nur, wie man früher angenommen hat, von dem strukturschematischen Sättigungsgrad, sondern auch von der relativen Stellung der Atome in der Molekel beeinflusst werden.

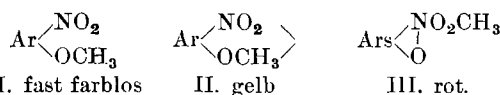
P. Walden hat in Fortsetzung seiner Untersuchungen über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel die Lösungs- und Dissoziationswärmen, sowie das Lichtbrechungsvermögen und die elektrolytische Dissoziation studiert²²); eine besondere Untersuchung ist der sogen. Elektrostriktion gewidmet²³).

Periodische Erscheinungen bei der Krystallisation organischer Körper verfolgte D. Alexejew²⁴). Impft man eine dünne Schicht geschmolzenen Äthantetracarbonsäureesters mit einem Krystall, so tritt eine strahlenförmige Krystallisation um diesen Kern ein; bald aber macht sich ein Stillstand in dem Wachstum der Krystalle bemerkbar, worauf wieder eine Periode schnellen Wachstums eintritt usw. D. Vorländer berichtete über Substanzen mit mehreren festen und mehreren flüssigen Phasen²⁵), sowie über die Entstehung krystallinischer Flüssigkeiten durch Mischen von Substanzen²⁶). Vorländer faßt schließlich seine Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Eigenschaft, flüssige Krystalle zu bilden, und der Konstitution dahin zusammen²⁷), daß der krystallinisch-flüssige Zustand durch eine „möglichst lange Struktur des Moleküls“ bedingt ist. Er tritt daher nur bei den p-Disubstitutionsprodukten, nicht bei den m- und o-Verbindungen des Benzols auf, verschwindet aber auch bei den p-Verbindungen, wenn durch Eintritt eines dritten Substituenten „die Gerade geknickt wird“.

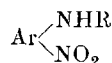
Die Beziehungen zwischen der Konstitution chemischer Verbindungen und ihrer Farbe sind auch im vergangenen Jahre wieder²⁸) der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen; von einer Wiedergabe der allgemeinen hierbei zutage

getretenen Gesichtspunkte kann an dieser Stelle um so eher abgesehen werden, als dieses Thema in dieser Zeitschrift vor einiger Zeit von H. Ley eingehend behandelt worden ist²⁹).

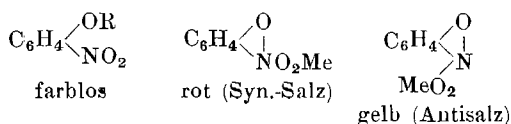
Auch auf die Diskussion³⁰) über die Beziehungen von Farbe und Fluoreszenz, die A. Hantzsch und H. Kauffmann fortgesetzt haben, kann hier mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum nicht eingegangen werden. Dagegen sei kurz auf die von A. Hantzsch³¹) entdeckte „Chromoisomerie“ eingegangen. Die ersten Vertreter dieser neuen Isomerieart, die roten chinoiden aci-Nitrophenoläther, sind scharf gesonderte Strukturisomere der echten Nitrophenoläther, während die farblosen und gelben Formen mehr den Charakter von Modifikationen haben und im festen Zustande bisweilen feste Lösungen, sogen. mero-chromo-Verbindungen bilden. Folgende Formeln werden für die Isomeren aufgestellt:



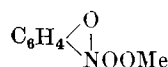
Die Chromoisomeren sind sehr labil. Wie viele bisher unbekannte Isomeriefälle auf diesem neuen Gebiete zu erwarten sind, geht aus der Tatsache hervor, daß von einem Nitrilanilinder Formel



vier Formen, zwei gelbe und zwei rote, aufgefunden wurden. Die Umwandlung der gefärbten und farblosen Formen wird als „Chromotropie“ bezeichnet. In nahem Zusammenhang hiermit stehen die Untersuchungen von A. Hantzsch³²) über die Isomerie von Nitrophenolsalzen und die Existenz von Meta-Chinoiden. Die gelben und die roten Tribrom-m-dinitrophenolsalze werden für strukturidentisch erklärt; die Isomerie kann nur noch eine sterische sein, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:



Die orangefarbenen Mischsalze sind Gemische nach unbestimmten Verhältnissen, welche in Lösungen stets vorhanden sind. In der Bildung farbiger Salze aus farblosen Muttersubstanzen bei einem m-Nitrophenol erblickt Hantzsch einen direkten Beweis für die Existenz metachinoider Formen, welche durch die Formel



wiedergegeben werden. Demnach bestehen die Nitrophenolderivate ähnlich den Diazokörpern in zwei Hauptgruppen, einer farblosen und einer

²²) Vgl. Z. physikal. Chem. **58**, 479; **59**, 192, 385.

²³) A. a. O. **59**, 192.

²⁴) Vgl. das Referat aus J. russ. phys.-chem. Ges. im Chem. Zentralbl. 1907, I, 875.

²⁵) Berl. Berichte **40**, 1415.

²⁶) Vorländer und Gahren, a. a. O. **40**, 1966.

²⁷) A. a. O. **40**, 1970.

²⁸) Vgl. den vorjährigen Bericht, diese Z. **20**, 1090 (1907).

²⁹) Vgl. diese Z. **20**, 1303 (1907).

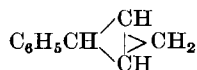
³⁰) Vgl. u. a. Berl. Berichte **40**, 843, 1556, 1572, 2341, 3536, 4547; vgl. auch A. George Green, Proc. Chem. Soc. **23**, 12.

³¹) Chem.-Ztg. **31**, 943 und diese Z. **20**, 1889 (1907).

³²) Berl. Berichte **40**, 330.

farbigen, und in drei Untergruppen, da die farbigen Formen in zwei isomeren Reihen auftreten. Hantzsch hat dann ferner gelbe, rote, grüne, violette und farblose Salze aus Dinitrokörpern³³⁾, sowie farblose, gelbe und rote Salze aus Nitroketonen³⁴⁾ gewonnen. Endlich haben Torrey und Hunter³⁵⁾, sowie Hantzsch und Scholtze³⁶⁾ ungefähr gleichzeitig farbige und farblose Formen von Silbersalzen der Trihalogenphenole aufgefunden. Die Beziehungen zwischen Konstitution und Körperfarbe bei Phenanthrenchinonabkömmlingen sind nach Jul. Schmidt und J. Söll sehr widerspruchsvoll³⁷⁾; über ähnliche Beobachtungen an Derivaten der Dioxime des o-Benzochinons und Naphthochinons berichteten Hantzsch und Glover³⁸⁾. Die Halochromie des Phenolphthaleins und seiner Ester studierten Kurt H. Meyer und A. Hantzsch³⁹⁾. Ad. Baeyer hat eine systematische Untersuchung der Triphenylcarbinolderivate begonnen, in der Absicht, eine Grundlage für den Ausbau der wissenschaftlichen Farbstoffchemie zu gewinnen (vgl. Liebigs Ann. **354**, 152).

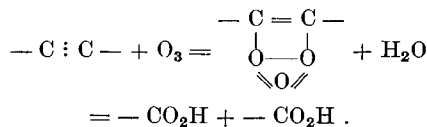
Die ungesättigten Verbindungen sind wiederum so vielfach untersucht worden, daß den diesbezüglichen Arbeiten, wie im Vorjahre, ein kurzer besonderer Abschnitt gewidmet werden soll. Die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe haben O. Döbner und G. Schmidt⁴⁰⁾ durch Erhitzen mit Baryt in ungesättigte oder cyclische Kohlenwasserstoffe verwandelt. Eine der beiden Cinnamylmalonsäuren lieferte dabei Phenylcyclobuten



und Diphenyltricyclooctan. Der Additionsvorgang von Brom an die Kohlenstoffdoppelbindung führt in manchen Fällen zu einem Gleichgewicht, z. B. bei dem α -Phenylzimtsäurenitril; dasselbe wird durch Licht zugunsten des Dibromids verschoben⁴¹⁾. Eingehend studiert wurde die Addition von Hydroxylamin⁴²⁾, Semicarbazid⁴³⁾ und Mercaptanen⁴⁴⁾ an ungesättigte Verbindungen. Die Reaktionen ungesättigter Nitrokörper untersuchte Jak. Meisenheimer⁴⁵⁾: es gelang, den Mechanismus der Umwandlung von 9-Nitroanthracen in Anthrachinonoxim aufzuklären und die Reaktion auf α -ungesättigte aliphatische Nitroverbindungen, sowie auf das 9-Nitrophenanthren zu übertragen.

In bezug auf das Verhalten des Ozons gegen dreifache Bindungen konstatiert C. Harries⁴⁶⁾

im Gegensatz zu Molinari⁴⁷⁾, daß Acetylenverbindungen zuweilen mit größerer Schnelligkeit Ozon addieren, als aliphatische Verbindungen mit Doppelbindung. Phenylpropionsäure liefert ein Ozonid, das durch Wasser in Oxalsäure und Benzoesäure gespalten wird. Die Einwirkung von Ozon auf die dreifache Bindung wird nach folgendem Schema erklärt:



Auch unsere Kenntnisse über die Oxoniumverbindungen wurden im vergangenen Jahre wieder erweitert. Einen Isomeriefall unter den Grignard-Baeyerschen Oxoniumsalzen — entsprechend den Formeln $\text{R}_2\text{O}(\text{X})\text{MgR}^1$ und $\text{RR}^1\text{O}(\text{X})\text{MgR}$ — konstatierte W. Tschelinzew⁴⁸⁾. J. F. Norris⁴⁹⁾ ermittelte, daß auch den Alkoholen basische Eigenschaften zukommen; am leichtesten reagieren (mit Salzsäure) tertiäre, am wenigsten primäre Alkohole. Auch Verbindungen des Cineols, Diphenylsulfoxyds, der Nitrosoverbindungen und der Carbamide mit Säuren und Salzen wurden gewonnen⁵⁰⁾.

Unter den ungesättigten Verbindungen beanspruchen weiter die Ketene und das Triphenylmethylmethyl ein besonderes Interesse. H. Staudinger studierte die Reaktionen des Diphenylketens, welches auch nach der Tertiärbasenreaktion von E. Wedekind aus Diphenylessigsäurechlorid und tertiären Aminen in Form der — dissoziierten — Ketenenbasen entsteht⁵¹⁾. Besonders reaktionsfähig ist das Dimethylketen⁵²⁾. Derivate der sogenannten multiplen Ketengruppe, welche mit Produkten des Pflanzenreiches in Zusammenhang gebracht werden, studierte J. Norman Collie⁵³⁾. N. Th. M. Wilsmore⁵⁴⁾ gelang es, die Muttersubstanz dieser Körperklasse, das einfachste Ketene $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, zu fassen, und zwar unter dem Einfluß eines Hitzdrahtes oder eines Flammenbogens zwischen Kohle- oder Metallelektroden, welche in Essigester, Aceton und besonders in Essigsäureanhydrid zur Einwirkung gebracht wurden. Ketene ist ein Gas, das bei ca. -100° zu einer farblosen, festen Masse kondensiert wird und sehr reaktionsfähig ist (mit Brom entsteht z. B. Bromacetyl bromid, aus dem Staudinger neuerdings ebenfalls Ketene durch Einwirkung von Metallen dargestellt hat).

Das „Triphenylmethylproblem“ ist noch immer nicht zum Abschluß gekommen. Aus den von ihm ermittelten Analogien im Verhalten des Pentaphenyläthans und des Triphenylmethyls schließt

33) A. a. O. **40**, 1533.

34) A. a. O. **40**, 1523.

35) A. a. O. **40**, 4332.

36) A. a. O. **40**, 4875.

37) Vgl. Berl. Berichte **40**, 2454.

38) A. a. O. **40**, 4344.

39) A. a. O. **40**, 3479.

40) A. a. O. **40**, 148.

41) H. Bauer u. H. Moser, Berl. Berichte **40**, 918.

42) Th. Posner, a. a. O. **40**, 218.

43) H. Rupe u. E. Hinterlach, a. a. O. **40**, 4764.

44) Th. Posner, a. a. O. **40**, 4788.

45) Liebigs Ann. **355**, 249.

46) Berl. Berichte **40**, 4905.

47) A. a. O. **40**, 4154.

48) Compt. r. d. Acad. d. sciences **144**, 88.

49) Am. Chem. J. **38**, 627.

50) R. H. Pickard u. J. Kenyon, J. chem. soc. **91**, 896.

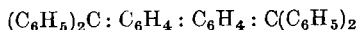
51) Berl. Berichte **40**, 1145; Liebigs Ann. **356**, 51.

52) Staudinger u. Klever, a. a. O. **40**, 1149.

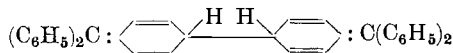
53) J. chem. soc. **91**, 1806.

54) A. a. O. **91**, 1938.

Tschitschibabin⁵⁵⁾, daß Gomberts Kohlenwasserstoff in Wirklichkeit nichts anderes ist als Hexaphenyläthan. Derselbe Autor stellte einen dem Triphenylmethyl nahe verwandten Kohlenwasserstoff von der Strukturformel

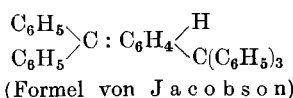


dar, welche der Heintschelschen Triphenylmethylformel

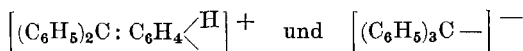


entspricht⁵⁶⁾.

Gombert selbst nimmt in einer ausführlichen Abhandlung⁵⁷⁾ zu dem von ihm geschaffenen Problem Stellung. Danach muß es zwei tautomere dimolare „Triphenylmethyl“ $C_{36}H_{30}$ geben; ferner ist anzunehmen, daß das Radikal $C_{19}H_{15}$ bereits als solches zur Existenz und zur Tautomerisation befähigt ist. Der feste Kohlenwasserstoff erscheint dann als identisch mit dem Hexaphenyläthan, das sich beim Auflösen in das gelbe Chinol



umlagert, beim Verdunsten der Lösung aber infolge Platzwechsels des Komplexes — $C(C_6H_5)_3$ wieder zurückbildet. Das Chinol muß dann außerdem noch zur Dissoziation in die Ionen

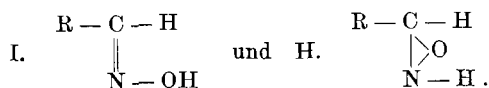


befähigt sein. Es bleiben indessen noch immer Schwierigkeiten bestehen; jedenfalls soll aber Triphenylmethyl in Lösung nicht Hexaphenyläthan sein. (Vgl. demgegenüber die Ansichten Tschitschibabins, Berl. Berichte **40**, 3056). Nach Ad. Baeyer sind die gefärbten Derivate des Triphenylcarbinols nicht als chinoide Verbindungen, sondern als halochrome Salze des Carbinols aufzufassen⁵⁸⁾. Mit der chinoiden Struktur der Triphenylmethylhaloidverbindungen, für die keine Tatsachen mehr sprechen, ist auch die des Triphenylmethyls fraglich geworden⁵⁹⁾. Jul. Schmidlin hält das Triphenylmethyl für ein Hexaphenyläthan, welches leicht in zwei Radikale — $C(C_6H_5)_3$ zerfällt⁶⁰⁾.

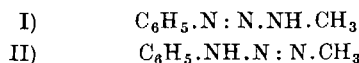
Tautomerie und Desmotropie.

Auf diesem Gebiete sind hauptsächlich folgende Fortschritte zu verzeichnen: Beiträge zur Dynamik der Tautomerie lieferten N. V. Sidgwick und T. S. Moore⁶¹⁾, indem sie die Umwandlung des Brillantgrüns (Tetraäthyl-diamino-triphenylcarbinoloxalat) unter dem Einfluß von Alkalien oder Säuren colorimetrisch verfolgt und gemessen haben. Die Konstante für die

Umlagerungsgeschwindigkeit der Farbbase unter dem Einfluß von Alkali stimmt mit der von Hantzsch und Ostwald⁶²⁾ mit der Leitfähigkeitsmethode ermittelten überein. Beck und Hase⁶³⁾ untersuchten die durch frühere Arbeiten wahrscheinlich gemachte Tautomerie der Synaldoxime, für welche die folgenden Formeln in Betracht kommen:



Ob die Antioxime auch Tautomerie zeigen können, war bisher unbekannt. Es ergibt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit die Strukturverschiedenheit der α - und β -Oxime. Die Formel II stellt vermutlich die bevorzugte Form der β -Oxime dar, die auch den festen Körpern zugrunde liegen soll. Die Tautomeriefrage bei den Benzimidazolen klärte Otto Fischer auf⁶⁴⁾. Von dem Phenylmethyltriazen konnte man bisher voraussetzen, daß es nach den folgenden zwei tautomeren Formen



reagiert. Dimroth, Eble und Gruhl⁶⁵⁾ konnten mit Hilfe des Studiums der Aryldiazoniumderivate zeigen, daß dieses Triazen nicht zu den tautomeren Körpern zu rechnen ist, sondern nur entsprechend der Formel I reagiert. Dieselben Autoren konnten das Fehlen von Isomeren bei der Bildung gemischter Diazoaminoverbindungen bestätigen, da sie aus Phenylazid und Tolylmagnesiumbromid dasselbe Phenyltolyltriazen erhielten, wie aus Tolylazid und Phenylmagnesiumbromid. O. Dimroth⁶⁶⁾ prüfte ferner das Verhalten von Diazoverbindungen gegen Keto-enol-desmotrope und fand überall dieselbe Gesetzmäßigkeit: es kuppelt nur die Enolform, während die Ketoform mit der Diazoverbindung nicht in Reaktion tritt. Die desmotropen Formen des Acetessigesters bei tiefen Temperaturen untersuchte H. Stobbe⁶⁷⁾, indem er die Umlagerungsgeschwindigkeit des Ketoesters bei tiefen Temperaturen und den zeitlichen Verlauf der Isomerisationsreaktion mit Hilfe der Eisensalzbildung zu verfolgen suchte. Es zeigte sich, daß die Isomerisationsgeschwindigkeit der Desmotropen in amyalkoholischer Lösung am größten ist und kontinuierlich kleiner wird in den Lösungen der niederen Homologen. Das Dissoziationsvermögen des Methyl-, Äthyl-, Butyl- und Amyalkohols nimmt in derselben Reihenfolge ab, wie ihre tautomerisierende Wirkung wächst. Eine Kritik der von Hantzsch empfohlenen „Ammoniakreaktion“ zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketoformen veröffentlichten Arthur Michael und H. Hibbert⁶⁸⁾. Die Phenylhydrazone und Oxazone von α -Diketonen existieren zufolge der

⁵⁵⁾ Berl. Berichte **40**, 367.

⁵⁶⁾ A. a. O. **40**, 1810.

⁵⁷⁾ A. a. O. **40**, 1847.

⁵⁸⁾ Vgl. Berl. Berichte **40**, 3038.

⁵⁹⁾ Vgl. Tschitschibabin, a. a. O. **40**, 3965.

⁶⁰⁾ Berl. Berichte **40**, 2316.

⁶¹⁾ Z. physikal. Chem. **58**, 385.

⁶²⁾ Vgl. Berl. Berichte **33**, 278 (1900).

⁶³⁾ Liebigs Ann. **355**, 29.

⁶⁴⁾ J. prakt. Chem. **75**, 88.

⁶⁵⁾ Berl. Berichte **40**, 2390.

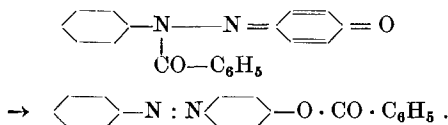
⁶⁶⁾ A. a. O. **40**, 2404.

⁶⁷⁾ Liebigs Ann. **352**, 132.

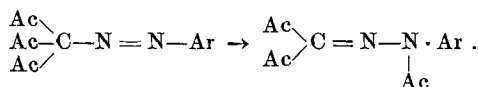
⁶⁸⁾ Berl. Berichte **40**, 4380; vgl. auch Hantzsch, a. a. O. **40**, 3804.

spektroskopischen Untersuchung a) in neutraler Lösung gewöhnlich als Ketokörper (ausgenommen Phenylglyoxalosazon und Glucosazon); in alkalischer Lösung besteht eine Tendenz der Hydrazone zur Begünstigung der Enolform. Bei den Hydrazonen der α -Oxyketone besteht ein gegenseitiger Einfluß zwischen Hydroxyl- und Hydrazongruppe. Auf spektroskopischem Wege konnte ferner nachgewiesen⁷⁰⁾ werden, daß den freien p-Oxyazoverbindungen die Azoform zukommt, was für die Äther auf chemischem Wege schon bewiesen war.

Anhangsweise möge an dieser Stelle über Umlagerungen berichtet werden, in denen nicht Wasserstoff, wie bei den eigentlichen Desmotropen, sondern Acylreste wandern. Behandelt man Chinonbenzoylphenylhydrazon mit Ätzalkali (in ätherischer Lösung), so wandert die Benzoylgruppe an den Sauerstoff, entsprechend dem Schema:



Diese Umlagerung bedeutet eine Änderung des Ortes einer Gruppe zugleich mit einer Verschiebung der Doppelbindungen und scheint eine allgemeine Reaktion zu sein⁷¹⁾ Eine Umkehrung dieses Vorganges ist gewissermaßen die von Dimroth⁷²⁾ beobachtete Umlagerung von Azoderivaten der Di- und Triketone durch Erwärmen in Acylderivate von Hydrazonen: es handelt sich also in diesem Falle um eine Wanderung eines Acylrestes vom Kohlenstoff an den Stickstoff unter gleichzeitiger Verschiebung einer Doppelbindung entsprechend dem Schema:



Sind in der Molekel der Azoverbindung verschiedene Acyle (etwa Benzoyl und Acetyl) vorhanden, so wandert stets die Acetylgruppe. Die Acylderivate der Hydrazone sind farblos, während die Ausgangsmaterialien gefärbt sind. Der Isomerisationsprozeß ist nicht umkehrbar.

Stereochemie.

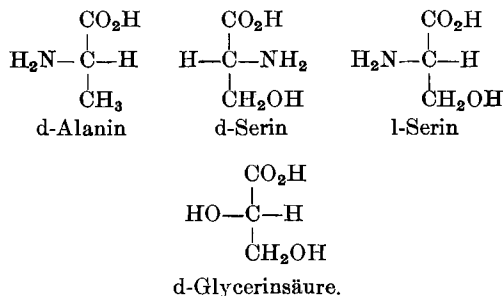
a) Stereochemie des Kohlenstoffes.

Emil Fischer⁷³⁾ wandte sich gegen die Ausführungen Rosanoffs (vgl. den vorjährigen Bericht, diese Z. 20, 1098 [1907]) über die Bezeichnung von optischen Antipoden durch die Buchstaben d und l. Fischer erkennt aber an, daß die Verwendung der gleichen Buchstaben d und l sowohl für die gemeinsame Konfiguration als auch für das Drehungsvermögen zu Mißverständnissen Veranlassung geben kann; nur müßten nicht die griechischen Buchstaben δ und λ für die Bezeich-

nung der Konfiguration eingesetzt werden (diese dienen bereits zur Unterscheidung von anderen Isomerien), sondern besser d' und l'. Bei Zusammenfallen von Konfiguration und Drehungsvermögen sind auch die Striche überflüssig. Emil Fischer hat sich gelegentlich des Aufbaues der Polypeptide mit der Waldenschen Umkehrung weiter beschäftigt⁷⁴⁾, um eine sichere experimentelle Grundlage für ein einheitliches sterisches System der natürlichen aktiven, aliphatischen Verbindungen zu schaffen; er prüfte vor allem, wo in dem bekannten Kreisprozeß der Wechsel der Konfiguration einsetzt. Bezüglich der Wirkung des Nitrosylbromids ergab sich die überraschende Tatsache, daß d-Alanin hierdurch in l-Brompropionsäure, d-Alaninäthylester aber in d-Brompropionsäureester übergeführt wird; es ergibt sich, daß die Umkehrung bei der Wirkung des Nitrosylbromids eintritt. Die Waldensche Umkehrung ist beschränkt auf die Wechselwirkung zwischen Halogennitrosyl und Aminogruppe oder zwischen Halogenfettsäuren und Silberoxyd (oder auch den analog wirkenden Basen); das Phänomen ist ferner bedingt durch die Anwesenheit von Carboxyl (möglicherweise ist hier die α -Stellung wesentlich). Über das Wesen der optischen Umkehrung stimmt Fischer mit Walden dahin überein, daß die Annahme von Additionsprodukten dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse am besten entspricht; solche Zwischenprodukte konnten tatsächlich bei der Einwirkung von Brom auf Aminosäureester beobachtet werden. Wenn man sich vorstellt, daß das addierte Brom sich nach dem Vorbilde der Wernerschen Koordinationsformel in der Wirkungssphäre des asymmetrischen Kohlenstoffatoms befindet, so läßt sich ein Schema konstruieren, bei dem die Umkehrung keinen Platzwechsel der Gruppen verlangt, sondern bei Ablösung des Stickstoffs nur eine gleitartige Verschiebung des Carboxyls an seine Stelle tritt. E. Fischer und K. Raske⁷⁵⁾ haben l-Brombernsteinsäure (aus l-Asparaginsäure) in d-Asparaginsäure verwandelt und ferner folgende Übergänge verwirklicht:

l-Asparaginsäure \rightarrow (NOBr) \rightarrow l-Brombernsteinsäure
l-Asparaginsäureester \rightarrow (NOBr) \rightarrow d-Brombernsteinsäureester.

Für d-Alanin, d- und l-Serin wurden folgende Konfigurationsformeln abgeleitet⁷⁶⁾:



d-Alanin und l-Serin sind die ersten natürlichen Aminosäuren, deren Konfiguration — bezogen auf

⁶⁹⁾ Baly, Tuck, Marsten u. Gazdar, J. chem. soc. 91, 1672.

⁷⁰⁾ W. B. Tuck, J. chem. soc. 91, 449.

⁷¹⁾ Vgl. R. Willstätter u. H. Veraguth, Berl. Berichte 40, 1432.

⁷²⁾ Berl. Berichte 40, 4460.

⁷³⁾ A. a. O. 40, 102.

⁷⁴⁾ A. a. O. 40, 489.

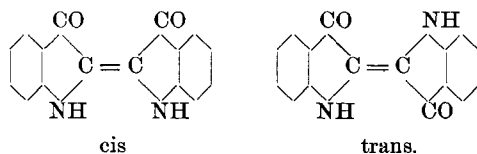
⁷⁵⁾ A. a. O. 40, 1051.

Glucose — festgestellt werden konnte. Als Vermittler dienten dabei Glycerinsäure (s. d. Formel) und Weinsäure; Voraussetzung für die ganze Ableitung ist, daß bezüglich dieser beiden Säuren kein Fehlschluß gemacht worden ist. l-Serin kann in d-Alanin verwandelt werden. Ein optisch-aktives Trimethyl- α -propiobetain (α -Homobetain) hat E. Fischer in der linksdrehenden Form aus d- α -Brompropionsäure und Trimethylamin und auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf d-Alanin erhalten. Das Reaktionsprodukt aus d-Brompropionsäure-ester und Trimethylamin erleidet leicht Selbst-racemisation (durch die Anwesenheit überschüssiger Base). Eine optische Spaltung mittels Glucose bewirkte M. Betti⁷⁸⁾, und zwar wurde auf diese Weise daß r- β -Naphtholbenzylamin



in die optischen Komponenten zerlegt. Über die Darstellung des optisch-aktiven sek. Butylalkohols mit Hilfe der Alkaloidsalze von Estersäuren berichtete R. Meth⁷⁹⁾. In ähnlicher Weise verfahren Piccard und Littlebury mit anderen Alkoholen⁸⁰⁾. In Fortsetzung seiner Studien über asymmetrische Synthese hat A. McKenzie (mit H. Wren) nunmehr auch eine Synthese der optisch-aktiven Weinsäuren ausgeführt, und zwar durch Oxydation des Bornyl- und des l-Menthylfumar säureesters: aus dem sauren d-Bornylfumar säure-ester wird d-Weinsäure gewonnen⁸¹⁾. C. Neuberger und E. Rosenberg⁸²⁾ haben optisch-inaktives Triolein (Dibromstearinsäureglycerid) durch asymmetrische Spaltung (mit dem fettspaltenden Ferment des Ricinus samens) in eine aktive Säure (d-Dibromstearinsäure) und ein rechtsdrehendes Glycerid verwandelt. Einen neuen Fall von partieller Racemie beobachteten A. Ladenburg und L. Fischl⁸³⁾ an dem sauren traubensauren Brucin; die Umwandlungstemperatur liegt bei 44°.

Auch ein Farbstoff wie der Indigo ist der räumlichen Betrachtungsweise unterworfen worden; es fanden sich Anhaltspunkte für die Existenz von zwei stereoisomeren Indigotin, entsprechend folgenden Formelbildern:



F. Kauffler⁸⁵⁾ vertritt die Ansicht, daß in

⁷⁶⁾ Vgl. Fischer u. Jacobs, a. a. O. **40**, 1057, sowie Fischer u. Raske, a. a. O. **40**, 3717.

⁷⁷⁾ A. a. O. **40**, 5000.

⁷⁸⁾ Gaz. chim. ital. **36**, II, 666.

⁷⁹⁾ Berl. Berichte **40**, 695.

⁸⁰⁾ J. chem. soc. **91**, 1973 u. 2058.

⁸¹⁾ Vgl. a. a. O. **91**, 1215.

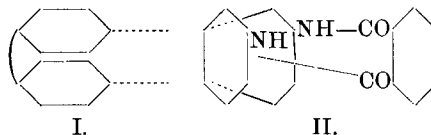
⁸²⁾ Biochem. Zeitschr. **7**, 191.

⁸³⁾ Berl. Berichte **40**, 2279.

⁸⁴⁾ K. G. Falk u. J. M. Nelson, J. Am. Chem. Soc. **29**, 1739.

⁸⁵⁾ Vgl. Liebigs Ann. **351**, 151; Berl. Berichte **40**, 3250, 3253, 3257, 3262, 3269.

mehrkernigen Verbindungen die Kerne im Raum gegeneinander geneigt sind. Für die gegeneinander geneigte Stellung der Benzolkerne in Diphenyl-derivaten (Formel I) spricht die Existenz von Benzindervaten, in denen die Aminogruppen durch ein oder zwei Atome verbunden sind. Die räumliche Formulierung des Benzidins erklärt die erschwerte Diazotierbarkeit der zweiten Aminogruppe usw. (infolge sterischer Hinderung durch die bereits substituierte erste). Ein Beweis für die Raumformel des Naphthalins ist die Existenz eines cyclischen Phthalyl-naphthylendiamins (Formel II) aus 2,7-

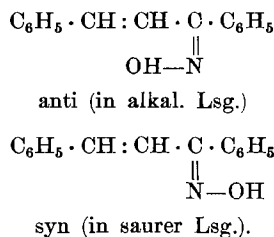


Naphthylendiamin. Isomeriefälle bei Schiff-Basen untersuchte O. Anselmino⁸⁶⁾.

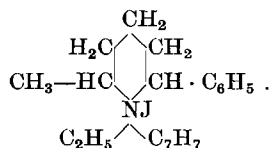
Sterische Hinderungen wurden beobachtet bei der Ringschließung durch Orthosubstituenten⁸⁷⁾, bei alkylsubstituierten Cinchoninsäuren⁸⁸⁾ und bei Derivaten des Resorcindimethyläthers⁸⁹⁾.

b) Stereochemie des Stickstoffs.

Die stereoisomeren Oxime des Dynpions und Benzalacetophenons untersuchte F. Heinrich⁹⁰⁾; für letztere wurden folgende Formeln abgeleitet:



Weitere Fälle von Stereoisomerie bei Verbindungen mit fünfwertigem, asymmetrischem Stickstoff- und asymmetrischem Kohlenstoffatom (vgl. den Bericht über das Jahr 1904, diese Z. **18**, 726) beobachteten M. Scholtz und E. Wassermann⁹¹⁾ am N-Äthyl-N-benzyl- α -methyl- α' -phenylpiperidiniumjodid



Da das Methylphenylpiperidin bereits in zwei inaktiven Formen existiert, von denen jede in zwei optische Antipoden spaltbar ist, so lieferte jede aktive Base bei der Addition von Alkyljodid zwei stereoisomere Ammoniumsalze, und zwar waren —

⁸⁶⁾ Berl. Berichte **40**, 3465.

⁸⁷⁾ Scholtz u. Wassermann, Berl. Berichte **40**, 852.

⁸⁸⁾ Hans Meyer, Wiener Monatshefte **28**, 33.

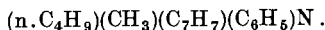
⁸⁹⁾ H. Kauffmann u. W. Franck, Berl. Berichte **40**, 3999.

⁹⁰⁾ Liebigs Ann. **351**, 172.

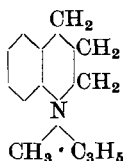
⁹¹⁾ Berl. Berichte **40**, 685.

der Theorie entsprechend — die aus der d-Base stammenden Jodide die Spiegelbildformen der Salze aus der l-Base.

Die homologe Reihe von optisch-aktiven, asymmetrischen Ammoniumsalzen (vgl. den vorjährigen Bericht, diese Z. 20, 1098 [1907]) haben E. Wedekind und E. Fröhlich⁹²⁾ durch die Aktivierung des n-Butylmethylbenzylphenylammoniums vervollständigt. Das aktive Kation



hat eine Molekulardrehung $[\text{M}]_{\text{D}} = -253,8^\circ$. Die Selbstracemisation des zugehörigen Jodids in Chloroformlösung verläuft wesentlich langsamer als bei dem früher beschriebenen isomeren l-Isobutylammoniumjodid. Die Betrachtung der Drehwerte der homologen Reihe ergibt im übrigen, daß von den strukturisomeren Basen diejenigen mit verzweigter Kette stärker drehen als die Basen mit geradliniger Kette. Auch aktive asymmetrische Salze, die sich vom p-Phenetidin bzw. vom p-Anisidin ableiten, konnten gewonnen werden⁹³⁾; dasjenige aus p-Anisidin zeigt eine auffallend geringe Racemisationstendenz in Chloroformlösung. E. und O. Wedekind⁹⁴⁾ gelang schließlich nach vielen vergeblichen Bemühungen — ungefähr gleichzeitig mit F. Buckney⁹⁵⁾ — die Aktivierung einer cyclischen asymmetrischen Ammoniumbase: das aktive Methylallyltetrahydrochinolinium



hat eine molekulare Drehung von 80° bzw. 105° . Das Jodid erleidet in methylalkoholischer Lösung so schnelle Autoracemisation, daß die Drehung nur ermittelt werden kann, wenn das Salz unmittelbar vor der Messung aufgelöst wird.

Über den Mechanismus der Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen entstand eine Diskussion zwischen H. v. Halban⁹⁶⁾ und E. Wedekind⁹⁷⁾.

Den Bericht über die Fortschritte der speziellen organischen Chemie wollen wir auch in diesem Jahre durch einen Überblick^{97a)} über die wichtigsten Arbeiten einleiten, die auf Grund oder mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion, deren Fruchtbarkeit sich weiter bewiesen hat, ausgeführt worden sind.

Den vollkommenen Parallelismus zwischen der Grignard'schen und der Claisen'schen Reaktion stellten J. Bishop Tingle und E. E.

Gorsline⁹⁸⁾ fest. Ebenso wie bei der Grignard'schen Reaktion haben auch auf die Claisen'sche Kondensation Stoffe wie Äther, Pyridin oder Chinolin einen katalytisch beschleunigenden Einfluß. Zur quantitativen Bestimmung von Hydroxylgruppen hat M. Zerewitinow⁹⁹⁾ die magnesiumorganischen Verbindungen benutzt, indem er das bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Hydroxylverbindungen R_1OH gemäß der Gleichung $\text{CH}_3\text{MgJ} + \text{R}_1\text{OH} = \text{CH}_4 + \text{R}_1\text{OMgJ}$ bei gewöhnlicher Temperatur sich abspaltende Methan in einem dem Lunge'schen Nitrometer ähnlichem Apparat maß. Aus der Menge des entwickelten Methans lassen sich die Anzahl OH-Gruppen berechnen, welche die zu untersuchende Substanz enthält.

Von den zahlreichen Einwirkungen von Organomagnesiumverbindungen auf Vertreter der verschiedensten Körperklassen seien die wichtigsten erwähnt. Es wurden mit den Organomagnesiumverbindungen in Reaktion gebracht Äthylenmonochlorhydrin¹⁰⁰⁾ und Glycerin- α -monochlorhydrin¹⁰⁰⁾ (Bildung primärer Alkyl- bzw. Aryl-äthylalkohole und Alkyl(Aryl)propylglykole), ferner Chloraceton oder Chloressigester bzw. deren Homologe¹⁰¹⁾ (Darstellung unsymmetrischer α -Halohydrine). Mit den disubstituierten asymmetrischen Äthylenoxyden¹⁰¹⁾ verläuft die Reaktion in folgendem Sinne

$$\text{R}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 + \text{BrMgR}' \rightarrow \text{R}_2\text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{R}',$$

mit den monosubstituierten Äthylenoxyden (ausgeführt mit Epichlorhydrin und Styroloxyd) nach dem Schema:



Louis Henry¹⁰²⁾ hat durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nach der Methode von Houben¹⁰³⁾ auf die Halogenmagnesiumderivate tertiärer Alkohole eine Anzahl bis jetzt wenig oder gar nicht bekannter Acetate erhalten (z. B. n-Dimethylpropylcarbinolacetat, Trimethylcarbinolacetat, Pentamethyläthanolacetat).

Das Studium der Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und Organomagnesiumverbindungen wurde weiter eingehend von E. P. Kohler¹⁰⁴⁾ und seinen Mitarbeitern fortgesetzt (Verhalten der α -Methylzimtsäure und ungesättigten Ringketone), auch H. de Bévillie beschäftigte sich mit der Einwirkung auf cyclische Alkylidenketone¹⁰⁵⁾.

Von stickstoffhaltigen Stoffen, die der Grignard'schen Reaktion unterworfen wurden, wäre zunächst zu zitieren der Asparaginsäureester¹⁰⁶⁾.

⁹²⁾ A. a. O. 40, 1646.

⁹³⁾ Wedekind u. Fröhlich, a. a. O. 40, 1001, 1009.

⁹⁴⁾ A. a. O. 40, 4450.

⁹⁵⁾ Proc. Cambr. Philos. Soc. 14, 177.

⁹⁶⁾ Z. f. Elektrochem. 13, 57.

⁹⁷⁾ A. a. O. 13, 58.

^{97a)} Dieser Überblick macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit; verschiedene Synthesen, die mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion durchgeführt sind, finden sich erst in den folgenden Abschnitten.

⁹⁸⁾ Am. Chem. J. 37, 483.

⁹⁹⁾ Berl. Berichte 40, 2023.

¹⁰⁰⁾ V. Grignard, Ann. Chim. 10, 23.

¹⁰¹⁾ Fournneau u. Tiffeneau, Compt. r. d. Acad. d. sciences 145, 437.

¹⁰²⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 584.

¹⁰³⁾ Berl. Berichte 39, 628.

¹⁰⁴⁾ Vgl. Kohler, Am. Chem. J. 36, 529 u. 37, 369.

¹⁰⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 144, 1221.

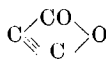
¹⁰⁶⁾ C. Paal u. E. Weidenkaff, Berl. Berichte 39, 4344.

Aus Asparaginsäureester und Phenylmagnesiumbromid entsteht 1, 1, 4, 4-Tetraphenyl-2-aminobutan-1, 4-diol $(C_6H_5)_2C(OH).CHNH_2.CH_2.C(OH).(C_6H_5)_2$. Die Reaktion mit Oximen und deren O-Äthern¹⁰⁷⁾ erfolgt nach der Gleichung:

$R.CH:NOH \rightarrow R.CH:NR_1 \rightarrow R.R_1CHNR_1$
MgHlg; daraus entstehen sekundäre Basen. Die O-Äther reagieren analog, die Ketoxime reagieren sehr schwer oder gar nicht (α -Benzaldoxim liefert mit Phenylmagnesiumbromid Diphenylanilidomethan $(C_6H_5)_2CHNHC_6H_5$, während es mit α -Naphthylmagnesiumbromid nur Naphthalin neben α -Naphthylamin liefert). Phenylhydroxylamin gibt mit $C_6H_5.MgBr$ zu etwa 20% Triphenylhydrazin¹⁰⁸⁾, p-Chlorphenylhydroxylamin liefert p, p-Dichlorazobenzol. Die Reaktion mit Salpetrigsäureestern und Nitroparaffinen¹⁰⁹⁾ führt zu β -Dialkylhydroxylaminen von verschiedenem Typus: auch Nitroverbindungen¹¹⁰⁾ der aromatischen Reihe wurden mit Organomagnesiumverbindungen in Reaktion gebracht. Mit Carbodiimiden¹¹¹⁾ entstehen Amidine in glatter Reaktion. Über eine neue Methode zur Einführung von Alkyl- oder Arylradikalen in die Chinolin- und Pyridinbasen und über die gemischten Organomagnesiumverbindungen berichtete endlich Bernardo Oddo¹¹²⁾ (Magnesiumphenylbromid liefert z. B. mit einem Gemisch von Chinolin und Pyridin in ätherischer Lösung nach Zersetzung mit Wasser α -Phenylchinolin).

Verbindungen der Fettreihe.

Ein neues isomeres Octan, das Methyl-di-n-propylmethan, $CH(CH_3)(C_3H_7)_2$, stellte Latham Clarke¹¹³⁾ aus α -Äthylacetessigester durch Ketonspaltung und Kondensation des daraus durch Reduktion mit Jodwasserstoff erhaltenen 2-Jodpentans mit einem weiteren Molekül Natriumacetessigester durch darauffolgende Ketonspaltung und Reduktion des daraus entstandenen 4-Methyl-2-heptanols her. Seine Untersuchungen über das interessante Kohlensuboxyd¹¹⁴⁾ C_3O_2 setzte O. Diels in Gemeinschaft mit G. Meyerheim¹¹⁵⁾ fort. Auch aus anderen Estern der Malonsäure (sowie aus dieser selbst) als aus dem Methylester kann dieser Körper durch Erhitzen mit P_2O_5 dargestellt werden (z. B. aus Oxaleessigester, Methenyltricarbonester). Auf Grund der Molrefraktion und -dispersion des Kohlensuboxyds wird die Michael-sche Lactonformel



verworfen und die Diels'sche Formel $OC:C:CO$ ziemlich wahrscheinlich für das Kohlensuboxyd

¹⁰⁷⁾ M. Busch u. R. Hobein, Berl. Berichte **40**, 2096.

¹⁰⁸⁾ M. Busch u. R. Hobein, Berl. Berichte **40**, 2099.

¹⁰⁹⁾ J. Beward, Berl. Berichte **40**, 3065.

¹¹⁰⁾ R. Howson Pickard u. J. Kenyon, Proc. Chem. Soc. **23**, 153.

¹¹¹⁾ M. Busch u. R. Hobein, Berl. Berichte **40**, 4296.

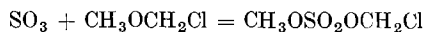
¹¹²⁾ Gaz. chim. ital. **37**, I, 514.

¹¹³⁾ Berl. Berichte **40**, 352.

¹¹⁴⁾ Vgl. den vorjährigen Bericht in dieser Z. **26**, 1092.

¹¹⁵⁾ Berl. Berichte **40**, 355 u. **41**, 82.

gemacht. Das Chlormethylsulfat, welches zur Einführung von CH_2Cl -Gruppen in organische Verbindungen dienen kann, stellten J. Houben und H. R. Arnold¹¹⁶⁾ aus Monochlordimethyläther und Schwefelsäureanhydrid nach der Gleichung:



her.

Der Metaacetaldehyd ist nach A. Hantzsch und J. Oechsli¹¹⁷⁾ kein Isomeres, sondern ein Polymeres des Paraldehyds. In ganz reinem Zustande ist er völlig geruchlos und ganz stabil und existiert nur in einer einzigen Form. Seine Molekulargröße ist nach der kryoskopischen Bestimmung in Phenollösung $(C_2H_4O)_4$, in Thymollösung $(C_2H_4O)_6$. Er stellt also im festen Zustand einen hochpolymeren bzw. stark assoziierten Diacetaldehyd $(C_2H_4O)_n$ dar, der sich leicht teilweise oder ganz depolymerisiert, also in monomolekularen Aldehyd zurückverwandelt. Die Darstellung des Dichloracetaldehyds, $CHCl_2.CHO$, gelang A. Wohl und H. Roth¹¹⁸⁾ durch Verseifung des Dichloracetals mittels Benzoesäureanhydrid. Durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid erhielten sie aus dem Aldehyd den α, α -Dichlorisopropylalkohol, $CHCl_2.CHOH.CH_3$. Eine interessante Arbeit über monomolekulares und trimolekulares Glyoxal lieferten C. Harries und P. Temme¹¹⁹⁾. Monomolekulares Glyoxal, $CHO.CHO$, entweicht als grünes Gas beim Erhitzen von technischem Glyoxal mit Phosphorpentoxyd über freier Flamme. Es polymerisiert sich leicht zum Paraglyoxal, $[(CHO)_2]_x$. Trimolekulares Glyoxal, $[(CHO)_2]_3$, entsteht aus dem Ozonid des Zimtaldehyds neben Benzaldehyd und Benzoesäure durch Erwärmen mit Wasser auf 60–70°. Die Substanz ist wasserlöslich und wird durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Äther und Eindampfen im Vakuum bei 25–30° als Rückstand gewonnen. Es bildet eine gelbliche Masse, die Fehling'sche Lösung reduziert und durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert wird. Absolut alkoholische Salzsäure führt das trimere Glyoxal in das Tetraäthylacetal, $[CH(OC_2H_5)_2]_2$, über.

Die Verbindungen von Thiochwefelsäure mit Aldehyden studierte O. Schmidt¹²⁰⁾.

Synthesen von Ketonen mit Hilfe von 1,5-Dibrompentan und Natriumacetessigester hat J. v. Braun¹²¹⁾ ausgeführt. Die Reaktion nimmt hierbei einen doppelten Verlauf. Einerseits entsteht gewöhnlich 1 Mol. Heptadiacetyldicarbonsäureester, der mit Wasserdampf nur sehr schwer flüchtig ist und sich zum 2,9-Undekadion, $CH_3.CO.(CH_2)_7.CO.CH_3$ abbauen läßt, andererseits entstehen 2 Moleküle Acetylhexamethylencarbonensäureäthylester $(CH_2)_5 > C(CO.CH_3).CO_2C_2H_5$, welcher bei der Verseifung mit konz. wässrig-alkoholischen Alkalien neben der Hexahydrobenzoesäure das Hexahydroacetophenon $(CH_2)_5 > CH.CO.CH_3$ liefert. Mit der Überführung von Aldehyden in Ke-

¹¹⁶⁾ Berl. Berichte **40**, 4306.

¹¹⁷⁾ Berl. Berichte **40**, 4341.

¹¹⁸⁾ Berl. Berichte **40**, 232.

¹¹⁹⁾ Berl. Berichte **40**, 165.

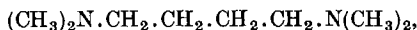
¹²⁰⁾ Berl. Berichte **40**, 865.

¹²¹⁾ Berl. Berichte **40**, 3043.

unbeständig und werden z. B. durch den Luft-sauerstoff zu Thioacidylidisulfiden $R.C(:S).S.S.(S):C.R$ oxydiert.

Auf die ausgedehnte Arbeit von A. Grün¹³⁷⁾ und P. Schacht über die Synthese der Fette, welche in Fortsetzung früherer¹³⁸⁾ Untersuchungen die Darstellung symmetrischer Glyceride aus Glycerindischwefelsäure und Fettsäuren behandelt, sei hier nur verwiesen, desgleichen auch auf die große Arbeit von R. Fittig¹³⁹⁾ über Dilactone¹⁴⁰⁾.

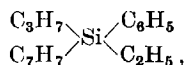
In dem Tetramethyl-1,4-diaminobutan,



erkannten R. Willstätter und W. Heubner eine neue Solanaceenbase (vgl. Berl. Berichte **40**, 3869).

Bei der Reaktion zwischen tertiären Aminen und Bromcyan¹⁴¹⁾ spaltet sich das primär gebildete Additionsprodukt sofort eindeutig in ein einziges dialkyliertes Cyanamid $R'R''N.CN$ und ein einziges Bromalkyl $R'''Br$. Die Richtung der Spaltung ist durch die relative Haftfestigkeit der einzelnen Alkylreste am Stickstoff vorgezeichnet, relativ am wenigsten haftet Allyl, am meisten Phenyl am Stickstoff.

Die Additionsprodukte von Trialkylphosphinen, -arsinen und -stibinen haben A. Hantzsch¹⁴²⁾ und A. Hibbert untersucht, während F. St. Kipping¹⁴³⁾ seine Untersuchungen über organische Derivate des Siliciums (Äthylphenylpropylbenzylsilicium



d, l-Benzylmethyläthylpropylsilicium und Versuche zur Spaltung seiner Sulfonderivate) fortgesetzt hat¹⁴⁴⁾.

Schließlich sei hier noch eine neue Klasse von Organometallverbindungen erwähnt, welche W. J. Pope und St. J. Peachy¹⁴⁵⁾ dargestellt haben. Sie fanden, daß die Chloride und in einigen Fällen die Oxyde von Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin (Metalle der 8. Gruppe des period. Systems) und von Gold (1. Gruppe) lebhaft mit Magnesiummethyljodid reagieren. Auf diese Weise wurde z. B. das Trimethylplatinmethyljodid, $(CH_3)_3PtJ$, strohgelbe, in Benzol lösliche Platten, Trimethylplatinmethylhydroxyd $(CH_3)_3PtOH$, usw. dargestellt.

Alle diese Verbindungen waren gut kristallisiert.

Aus dem Gebiete der Kohlenhydrate seien nur einige wenige Arbeiten hervorgehoben. Das Studium der Dissozia-

tionsvorgänge in der Zuckergruppe beginnt J. U. Nef¹⁴⁶⁾ mit einer umfangreichen Arbeit über das Verhalten der Zuckerarten gegen Fehlingsche Lösung sowie gegen andere Oxydationsmittel (Kupferhydroxyd und Ätznatron usw.) Eine empfindliche Reaktion auf Zucker ist nach H. J. H. Fenton¹⁴⁷⁾ eine blauviolette, schön fluoreszierende Färbung, welche eine alkoholische Natriummalonesterlösung mit Chlor- oder Brommethylfurfural beim Eingießen in Wasser gibt. Da nun Keto-hexosen leicht mit Bromwasserstoff Brommethylfurfural bilden und auch Aldohexosen, wenn auch in weitaus geringerem Maße, dies tun, so hat man hierin eine Reaktion auf alle Hexosen.

Durch Einwirkung des Fermentes Emulsin¹⁴⁸⁾ ist es C. Neuberger¹⁴⁸⁾ gelungen, das Trisaccharid Raffinose zu d-Galaktose und Rohrzucker abzubauen. Damit ist die Gegenwart eines Saccharosekomplexes in der Raffinose sicher bewiesen, so daß man die Raffinose als β -Galaktosid des Rohrzuckers oder auch als Fructosid der Melibiose bezeichnen kann. Derselbe Forscher benutzte auch in Gemeinschaft mit F. Marx¹⁴⁹⁾ metallisches Calcium, teils in Form von Drehspänen, teils als 3%iges Amalgam zu Reduktionen in der Zuckerreihe. Mit Hilfe dieser Reduktion erhielten sie z. B. den noch nicht bekannten Alkohol Lactobiotit, $C_{12}H_{24}O_{11}$ als eine weiße Krystallmasse ohne scharfen Schmelzpunkt, welche Fehlingsche Lösung erst nach dem Kochen mit Säuren reduziert. Dies ist der erste in reinem Zustande erhaltene Alkohol eines Disaccharids. Durch die Einwirkung von Zinkhydroxydammoniak auf einige Zuckerarten¹⁵⁰⁾ entsteht Methylimidazol. Leicht reagieren mit diesem Reagens Traubenzucker, d-Mannose, d-Fructose, d-Sorbose, l-Arabinose usw., während Di- und Trisaccharide (wie Maltose oder Milchzucker) nur schwer, Zucker ohne freie Carbonylgruppe¹⁵¹⁾ überhaupt nicht in Methylimidazol überführbar sind.

Auch über die Cellulose und ihre Derivate liegen einige Arbeiten vor.

H. Wichelhaus¹⁵¹⁾ und W. Vieweg versuchten, einen Einblick in die Natur des Mercerisierens der Baumwolle zu gewinnen. Eine Einteilung der Cellulosederivate bringt C. G. Schwalbe in der letzten Veröffentlichung¹⁵²⁾ seiner Arbeiten über Hydrocellulosen auf Grund der verschiedenen Reduktionskraft der durch Alkalibehandlung entstehenden Cellulosederivate im Gegensatz zu der mittels Säuren darstellbaren und unter Berücksichtigung des Färbvermögens.

Die Synthese von Aminosäuren aus cyclischen Aminen führte J. v. Braun¹⁵³⁾ auf folgende Weise durch: Die aus cyclischen Basen durch Halogenphosphoraufspaltung gewonnenen gechlorten Amide der allgemeinen Formel

¹³⁷⁾ A. a. O. **40**, 1778.f

¹³⁸⁾ A. a. O. **38**, 2284.

¹³⁹⁾ Liebigs Ann. **353**, 1.

¹⁴⁰⁾ Vgl. auch Liebigs Ann. **314**, 1.

¹⁴¹⁾ Vgl. J. v. Braun, Berl. Berichte **40**,

3933.

¹⁴²⁾ Berl. Berichte **40**, 1508.

¹⁴³⁾ J. chem. soc. **91**, 209 u. 717.

¹⁴⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1905, I, 930.

¹⁴⁵⁾ Proc. Chem. Soc. **23**, 86.

¹⁴⁶⁾ Liebigs Ann. **357**, 214.

¹⁴⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 849.

¹⁴⁸⁾ Biochem. Zeitschr. **3**, 519.

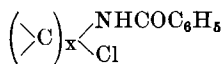
¹⁴⁹⁾ A. a. O. **3**, 539.

¹⁵⁰⁾ A. Windaus, Berl. Berichte **40**, 799.

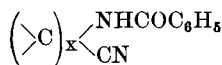
¹⁵¹⁾ Vgl. Berl. Berichte **40**, 441.

¹⁵²⁾ A. a. O. **40**, 4523 u. 1347.

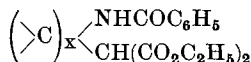
¹⁵³⁾ A. a. O. **40**, 1834.



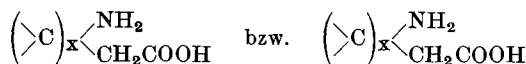
werden mit Cyankalium oder Natriummalonester kondensiert. Die hierbei entstehenden Nitrile



und Malonesterderivate



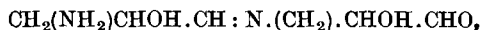
liefern nach der Verseifung und event. CO_2 -Abspaltung die Aminosäuren



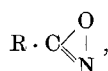
Aus sechsgliedriger cyclischen Basen erhält man so ε - und ζ -Aminosäuren.

Neue Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak, in denen zwei Aminosäuren mit ihren Carboxylgruppen durch eine Ammoniakgruppe anhydridartig verbunden sind nach dem Typus $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} - \text{NH} - \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ stellte P. Bergell¹⁵⁴⁾ dar aus Chloracetonitril und Monochloressigsäure durch Behandlung mit Ammoniak und Silberoxyd.

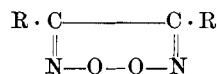
A. Wohl und H. Schweitzer¹⁵⁵⁾ gelang die Darstellung des Aminomilchsäurenitrils. Es wurde allerdings nur in Form des trimolekularen Anhydridproduktes gewonnen, das aber in wässriger Lösung sich allmählich zu dem Anhydrid des monomolekularen Oxyaminoaldehyds,



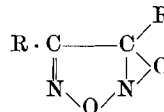
depolymerisierte. Eine neue Knallsäuresynthese stammt von H. Wieland¹⁵⁶⁾. Sie geht aus von der Methylnitrolsäure, $\text{CH}(:\text{NOH}) \cdot \text{NO}_2$, welche beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren nicht das der Knallsäure isomere Formonitriloxyd, $\text{CH} : \text{N} : \text{O}$, sondern nur dessen Zersetzungsprodukte Ameisensäure und Stickoxyd, daneben aber in größeren oder geringeren Mengen Knallsäure liefert. Auf Grund dieser Erfahrung gibt Verf. eine Erklärung für die Bildung der Knallsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Äthylalkohol (gewöhnliche Darstellungsweise der Knallsäure). Danach oxydiert die Salpetersäure den Äthylalkohol zuerst zu Acetaldehyd; daraus entsteht durch die nunmehr in der Flüssigkeit vorhandene salpetrige Säure die Isonitrosoverbindung $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{HC} \cdot \text{CHO} = \text{Glyoxylmonoxim}$, aus dem dann infolge gleichzeitiger Oxydation und Nitrierung die Nitrooximoesigsäure, $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NO}_2)\text{COOH}$ hervorgeht. Diese spaltet alsbald CO_2 ab, und die so entstandene Methylnitrolsäure zerfällt in Knallsäure $\text{C} = \text{NOH}$ und HNO_2 . Die Nitriloxyside (z. B. das Benzonitriloxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$) sind nach H. Wieland¹⁵⁷⁾ Anhydride der Hydroxamsäuren und haben dementsprechend die Konstitution



sie sind leicht zu Nitrilen reduzierbar, liefern mit Alkylmagnesiumsalzen Ketoxime und polymerisieren sich außerordentlich leicht zu Glyoximperoxyden



Diesen Glyoximperoxyden, welche auch durch Oxydation von Oximen oder durch Addition von N_2O_2 an die Äthylendoppelbindung der Styrole darstellbar sind, kommt nach H. Wieland¹⁵⁸⁾ und L. Semper sehr wahrscheinlich die Formel



zu, denn sie lassen sich durch PCl_5 in Furozane überführen, sind also zweckmäßiger als Furoxane zu bezeichnen. (Schluß folgt.)

Zur Beurteilung der Bleisoldaten.

Von Professor Dr. STOCKMEIER-Nürnberg.

(Eingeg. d. 25./5. 1908.)

Die Bleisoldaten werden bekanntlich von jeher aus gleichen Teilen Weich- und Hartblei, häufig nur aus Hartblei hergestellt, wobei einzelne Teile von größeren Figuren, wie Säbel, Schilde, Gewehre und Helme, welche ein glänzendes Aussehen oder eine erhöhte Biegsamkeit besitzen sollen, aus Zinnbleikompositionen gefertigt und nachträglich angelötet werden. Feinere Fabrikate bestehen aus Legierungen von 60–70% Blei und 30–40% Zinn. Ausnahmsweise wird für die feinsten Erzeugnisse eine Legierung von 50% Zinn und 50% Blei benutzt. Zinnreichere Legierungen kamen niemals zur Anwendung.

Die Bleisoldaten werden erfahrungsgemäß bemalt. Der Überzug muß selbstverständlich den Anforderungen des Reichsgesetzes vom 5. Juli 1887 betr. den Verkehr mit gesundheitsschädlichen Farben Genüge leisten.

Über die Beurteilung von Bleisoldaten hat sich zuerst die Freie Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie auf ihrer 18. Jahresversammlung am 26. und 27. Mai in Würzburg im Jahre 1899 nach meinem Referate dahin ausgesprochen¹⁾, daß Bleisoldaten und Zinnkompositionsfiguren nicht unter § 12 Absatz 2 des Nahrungsmittelgesetzes fallen.

Auch das Kaiserl. Gesundheitsamt hat sich am 17. September 1899 über den gleichen Gegenstand geäußert. Dieses Gutachten, auf welches augenscheinlich eine kurze Notiz der Z. öff. Chem. 5, 503 (1899) hinwies, wurde durch das Reichsamt des Innern den einzelnen Bundesstaaten und dem Statthalter von Elsaß-Lothringen übermittelt.

Trotzdem sind noch nach dem Jahre 1899 Beanstandungen von Bleisoldaten auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes erfolgt. So fand erst im Jahre 1906 eine Verurteilung wegen Verkaufs von Blei-

¹⁵⁴⁾ Z. physiol. Chem. 51, 207.

¹⁵⁵⁾ Berl. Berichte 40, 92.

¹⁵⁶⁾ A. a. O. 40, 418.

¹⁵⁷⁾ A. a. O. 40, 1667.

¹⁵⁸⁾ Liebigs Ann. 358, 36.

¹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899, 961.