

hauptsächlich aus Belgien erfolgende Koks-einfuhr betrug 1905 713 619 t, 1906 565 650 t und 1907 584 221 t.

Die Braunkohleneinfuhr (e) stieg von 7,94 Mill. t (i. W. v. 55,6 Mill. Mark) i. J. 1905 auf 8,43 Mill. t (64,0 Mill. Mark) i. J. 1906 und auf 8,96 Mill. t (69,5 Mill. Mark) i. J. 1907. Sie erfolgt fast ausschließlich aus Österreich-Ungarn.

Die Steinkohleneinfuhr (f) belief sich 1905 auf 9,39 Mill. t (i. W. v. 129,7 Mill. Mark), 1906 auf 9,25 Mill. t (126,5 Mill. Mark) und 1907 auf 13,73 Mill. t (186,72 Mill. Mark). Sie zeigt infolge des Streiks im Ruhrkohlenreviere im Februar und März 1905 eine ganz außerordentliche Zunahme; im April fällt sie dann wieder auf die Durchschnittshöhe, auf der sie mit einigen Schwankungen bis zum Februar 1907 bleibt, von wo ab sie eine stetige und rasche Steigerung erfährt bis zum Juli 1907, um dann allmählich und im Oktober 1907 rascher zu fallen. Die Steinkohlenkom-

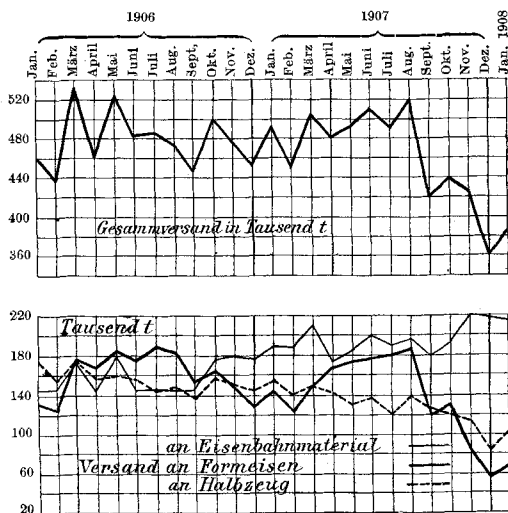


Fig. 4.

Versand des Stahlwerksverbandes an Produkten A in den Jahren 1906 und 1907.

men zu 80–90% aus England (1905 7,43 Mill. t, 1906 7,55 Mill. t, 1907 11,94 Mill. t).

Die Steinkohlenausfuhr (g) Deutschlands hatte folgende Werte: 1905 18,15 Mill. t (228,8 Mill. Mark), 1906 19,55 Mill. t (252,5 Mill. Mark) und 1907 20,01 Mill. t (260,7 Mill. Mark). Obwohl trotz der hohen industriellen Anspannung in Deutschland in den Jahren 1905 bis 1907 die Steinkohlenausfuhr also doch noch etwas gewachsen ist, so ist doch infolge der Zunahme der Steinkohleneinfuhr um 4,5 Mill. t der Überschuß der Ausfuhr gegen die Einfuhr von 10,32 Mill. t auf 6,29 Mill. t gesunken.

Der 1904 gegründete und am 30./4. 1907 verlängerte Stahlwerksverband umfaßt 27 westliche und 9 östliche Stahl- und Eisenwerke und kontrolliert die Beteiligungsziffern von 6,17 Millionen t an Produkten A und 5,69 Mill. t an Produkten B (ausgedrückt in Rohstahlgewicht), von denen aber nur die Produkte A (Eisenbahnmateriale, Formeisen, Halbzeug) fest syndiziert sind. Die Schaulinie (Fig. 4) zeigt in den einzelnen Monaten bedeutende Schwankungen und läßt im Sep-

tember 1907 durch ihren großen Abfall den Konjunktumschwung erkennen. Die Abwärtsbewegung bezieht sich besonders auf Formeisen (a) und Halbzeug (b), während das Eisenbahnmateriale (c) infolge der großen Staatsaufträge eine Zunahme aufweist. Im Januar hat sich der Versand allerdings wieder etwas gehoben, ist aber von der früheren Höhe noch weit entfernt.

Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1907.

Von

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

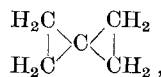
(Eingeg. d. 1./5. 1908.)

(Schluß von Seite 1453.)

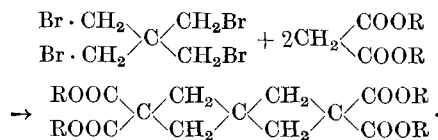
Carbocyclische Verbindungen.

Eine große Anzahl wichtiger Arbeiten brachte das vergangene Jahr auf dem Gebiete der hydroaromatischen Verbindungen (exkl. Terpene).

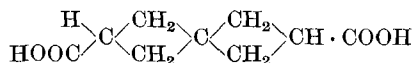
Spirocyclane sind Verbindungen, deren beide Ringe nur 1 Kohlenstoffatom gemeinsam haben. Sie waren bisher nur in ganz geringer Anzahl bekannt und kaum untersucht. H. Fecht¹⁵⁹⁾ hat einige dieser Verbindungen dargestellt und beschrieben. Der einfachste Vertreter dieser Klasse ist das Spiropentane



das schon früher¹⁶⁰⁾ aus dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits dargestellt und als Vinyltrimethylen angesprochen wurde. H. Fecht gelang es, die obige Struktur für diesen Kohlenwasserstoff zu beweisen. Der Doppelring des Spiropentans ist noch unbeständiger als der einfache Dreiring, wird z. B. schon in der Kälte durch Permanganat gesprengt. Beständiger ist der Doppelpentagon. Einen solchen konnte H. Fecht darstellen durch Kondensation von Malonestern mit dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits; es entsteht ein Tetracarbonester nach der Gleichung:



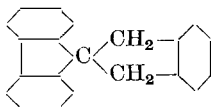
Aus diesen kann man durch Abspaltung von 2CO_2 eine Dicarbonsäure



gewinnen, welche ein vollständiges Analogon der R-Tetramethylencarbonsäure ist. Doppelfünfringe entstehen in glatter Reaktion, z. B. das Xylylenfluoren

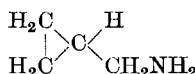
¹⁵⁹⁾ Berl. Berichte **40**, 3883.

¹⁶⁰⁾ Vgl. Compt. r. d. Acad. d. sciences **123**, 242.

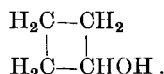


durch Erhitzen von Fluoren mit o-Xylylenbromid und überschüssigem Ätzkali auf 230°.

Die verschiedene Beständigkeit der Kohlenstoffringe bei der Hydrierung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel stellten R. Willstätter und J. Bruce¹⁶¹⁾ fest. Danach läßt sich Trimethylen schwerer als Äthylen, aber doch leichter als Cyclobutan nach der Methode von Sabatier und Senderens bei Temperaturen zwischen 80 und 120° (zu Propan) reduzieren. Über die Ring-erweiterung carbocyclischer Verbindungen liegen mehrere Arbeiten vor. N. Demjanow¹⁶²⁾ stellt fest, daß die Isomerisation der Tetramethylen-derivate zu Abkömmlingen des Pentamethylens sehr allgemein ist. Er erhielt z. B. aus dem Cyclobutylcarbinol durch Erwärmen mit konz. wässriger Bromwasserstoffsäure das Bromid C_5H_9Br , welches bei der Reduktion mit Zinkpalladium und Bromwasserstoff nicht das erwartete Methylcyclobutan, sondern Cyclopentan lieferte. Solche Ring-erweiterungen zeigen vor allem auch cyclische Amine. O. Wallach¹⁶³⁾ gelangte z. B. vom Cyclopentylmethylamin, $C_5H_9 \cdot CH_2NH_2$ über das Cyclohexanol zum Cyclohexanon und in gleicher Weise vom Cyclohexylamin (Hexahydrobenzylamin) zum Cycloheptanon (Suberon). Er nimmt hierbei die intermediäre Bildung eines unter den gegebenen Bedingungen unbeständigen bicyclischen Systems an. N. J. Demjanow¹⁶⁴⁾ erhielt aus dem Cyclopropylmethylamin



beim Erhitzen mit salpetriger Säure ein Gemisch von Trimethylen-carbinol und Oxytetramethylen

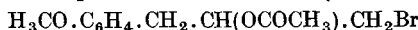


Andererseits kann aber auch umgekehrt eine Umwandlung des Tetramethylenringes in den Trimethylenring eintreten. M. Demjanow¹⁶⁵⁾ zeigte ferner, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyclobutylamin neben Cyclobutanol auch Cyclopropanol erhalten wird. Trimethylen-carbinol



wurde von N. J. Demjanow und Fortunatow¹⁶⁶⁾ durch Reduktion des Trimethylen-carbonsäureesters erhalten. Die Bildung von Cyclopropanolen aus den Dibromiden der Allyl- (und Propenyl-)phenoläther haben Tiffeneau und Daufresnel¹⁶⁷⁾ untersucht. So entsteht das

Anisylcyclopropanol, $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CHOH \cdot CH_2$, aus dem entsprechenden Acetobromhydrin

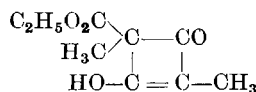


durch Erhitzen mit alkohol. Kalilauge. Alle diese Cyclopropanole sind ausgezeichnet durch ihre leichte Überführbarkeit in Hydratropaaldehyde, $Ar \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$, und ihre großen Dichten, wodurch sie sich von den isomeren Äthylenoxyden scharf unterscheiden.

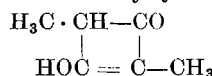
Es sei ferner auf die Arbeiten von A. Kötze¹⁶⁸⁾ zur Kenntnis tricarbo-cyclischer Verbindungen verwiesen, deren letzte den Aufbau der Cyclopropan-carbonsäuren behandelt.

Aus der Reihe des Cyclobutans mögen folgende Arbeiten hervorgehoben werden:

Der sym. Dimethylacetondicarbonsäureester wird unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure nach G. Schroeter¹⁶⁹⁾ und C. Starsen unter Bildung eines Tetramethylenringes kondensiert. Es entsteht 1,3-Dimethylcyclobuten-4-ol-2-on-1-carbonsäureester

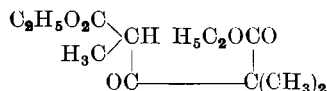


welcher durch Barytwasser verseift und unter CO_2 -Abspaltung in das Dimethylcyclobutenol

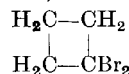


umgewandelt wird.

Letzteres liefert bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriumäthylat in Alkohol unter Sprengung des Vierringes und Einlagerung eines Mol. Alkohols den Trimethylacetondicarbonsäure-ester



Den Tetramethylenalkohol (Cyclobutanol) stellen N. Demjanow und M. Döjarenko¹⁷⁰⁾ nach zwei neuen Verfahren her. Durch Einwirkung von Jod auf tetramethylen-carbonsaures Silber bei 90–95° entsteht Tetramethylen-carbonsäure sowie deren Ester mit Tetramethylenalkohol, welcher letzterer durch Verseifung den Alkohol liefert. Andererseits entsteht auch bei der Elektrolyse von tetramethylen-carbonsaurem Kalium der Tetramethylenalkohol sowie sein Tetramethylen-carbonsäureester. Das einfachste cyclische Keton, das Cyclobutanon, wird nach N. Kisher¹⁷¹⁾ aus α -Bromtetramethylen-carbonsäureamid mittels Brom und Alkali gewonnen und über die Natriumbisulfitverbindung gereinigt. Es kann auch aus dem 1,1-Dibromcyclobutan



durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser neben dem ungesättigten Bromid

¹⁶⁸⁾ Vgl. J. prakt. Chem. [2] **68**, 156 u. 174 u. **73**, 433.

¹⁶⁹⁾ Berl. Berichte **40**, 1604.

¹⁷⁰⁾ A. a. O. **40**, 2594.

¹⁷¹⁾ J. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, 922.

¹⁶¹⁾ Berl. Berichte **40**, 4456.

¹⁶²⁾ A. a. O. **40**, 4959.

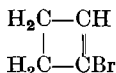
¹⁶³⁾ Nachr. K. Gesell. Wiss. Göttingen 1907, 65.

¹⁶⁴⁾ Berl. Berichte **40**, 4393.

¹⁶⁵⁾ A. a. O. **40**, 4961.

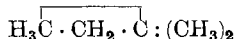
¹⁶⁶⁾ A. a. O. **40**, 4397.

¹⁶⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **144**, 924.

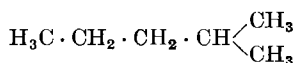


erhalten werden.

N. Zelinsky¹⁷²⁾ beobachtete beim Tetramethylenring durch Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel eine Ringsprengung. Er ging vom Dimethylmethylen-cyclopropan, C_6H_{10} , dem wahrscheinlich die Formel



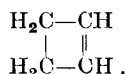
zukommt aus und bekam durch einmaliges Durchleiten der Dämpfe des Kohlenwasserstoffs mit Wasserstoff über Nickel bei 160° eine Verbindung C_6H_{14} , die er als 2-Methylpentan (Äthylisobutyl)



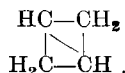
anspricht.

Ungesättigte Derivate der Cyclobutanreihe stellten R. Willstätter und J. Bruce¹⁷³⁾ her.

Die Destillation von quaternärem Ammoniumhydroxyd des Aminocyclobutans führte zum Cyclobuten



dessen Reduktion nach der Methode von Sabatier und Sendereus bei Temperaturen unter 100° zum Cyclobutan, bei $180-200^\circ$ zum n-Butan führte. N. Zelinsky und J. Gutt¹⁷⁴⁾ halten aber dieses Cyclobutan von Willstätter für einen bicyclischen Kohlenwasserstoff. Er wäre somit der einfachste Vertreter dieser Reihe und hätte die Formel



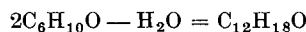
Erwähnt sei auch eine interessante Zusammenstellung der wichtigsten Konstanten der nunmehr in erhöhter Vollständigkeit bekannten Polymethylene in der Willstätterschen Arbeit, wodurch auch die Regel von Brühl wiederum bestätigt wird, daß die Ringschließung keinen Einfluß auf die Molekularrefraktion ausübt.

Die Arbeit von F. Henle¹⁷⁵⁾ über Halogentriketo-R-pentane sei nur erwähnt.

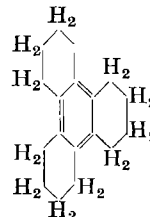
Zahlreich sind ferner die Arbeiten über hydroaromatische Verbindungen, denen ein 6-Ring zugrunde liegt. Die Synthese der Carbonsäuren cyclischer Kohlenwasserstoffe kann nach O. Wallach¹⁷⁶⁾ folgendermaßen durchgeführt werden. Cyclische Ketone werden mit Bromessigester bei Gegenwart von Zink kondensiert. Mittels Bromwasserstoff wird in den entstandenen Oxyestern das Hydroxyl durch Brom ersetzt, und die so erhaltenen gebromten Säureester oder freien Säuren werden mittels Zink und Essig-

säure zu den halogenfreien Verbindungen reduziert. Die gleichen halogenisierten Säuren kann man auch erhalten, wenn man den Oxy Säuren erst Wasser entzieht und an die gewonnenen ungesättigten Säuren Halogenwasserstoff anlagert. (Auf diese Weise entsteht aus Cyclohexanon + Bromessigester Cyclohexanolessigsäure und schließlich Cyclohexylessigsäure.) Ferner sei hier auch auf eine Arbeit O. Wallachs¹⁷⁷⁾ über das Verhalten cyclischer Ketone bei der Kondensation mit aromatischen Aldehyden verwiesen.

Über Kondensationsprodukte aus Cyclohexanon liegen Arbeiten von O. Wallach¹⁷⁸⁾ und seinen Mitarbeitern und ferner von C. Mannich¹⁷⁹⁾ vor. Das Cyclohexanon zeigt bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln große Analogie mit dem Aceton. Es läßt sich sowohl die der Bildung des Mesityloxyds entsprechende Reaktion

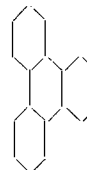


realisieren, als auch die der Phorondarstellung analoge Entziehung von 2 Mol. H_2O aus 3 Mol. des ursprünglichen Ketons. Am interessantesten ist aber hier die mit der Mesitylensynthese in Parallele zu setzende Abspaltung von 3 Mol. H_2O aus 3 Mol. Cyclohexanon. Es entsteht durch Kochen reinen Cyclohexanons mit einem Gemisch von Methylalkohol und konz. Schwefelsäure ein Kohlenwasserstoff, der aus 3 hydrierten und einem nicht hydrierten Benzolkern zusammengesetzt und als Dodekahydrotriphenylen zu bezeichnen ist, gemäß der Formel



Er bildet derbe Säulen vom F. $232-233^\circ$, ist sublimierbar und liefert bei der Oxydation mittels rauchender Salpetersäure Mellithsäure, $\text{C}_6(\text{COOH})_6$.

Leitete man diesen Körper im Kohlensäurestrom über Kupfer, das auf 475° erwärmt war, so spaltete er 12 Atome Wasserstoff ab und lieferte das schon von Schmidt und Schultz¹⁸⁰⁾ aus Benzol bei hohen Temperaturen erhaltene „Triphenylen“



welches das nächst höhere Homologe in der Reihe Benzol, Naphtalin, Phenanthren ist und sich ebenfalls zu Mellithsäure abbauen läßt.

Studien über Übergänge von hydro-

¹⁷²⁾ Berl. Berichte **40**, 4743.

¹⁷³⁾ Vgl. Berl. Berichte **38**, 1992 u. **40**, 3979.

¹⁷⁴⁾ A. a. O. **40**, 4744.

¹⁷⁵⁾ Liebigs Ann. **352**, 45.

¹⁷⁶⁾ Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907, 60.

¹⁷⁷⁾ Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907, 399.

¹⁷⁸⁾ Berl. Berichte **40**, 70.

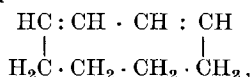
¹⁷⁹⁾ A. a. O. **40**, 153—165.

¹⁸⁰⁾ Vgl. Liebigs Ann. **203**, 135.

aromatischen zu aromatischen Verbindungen veröffentlichte A. Kötzt¹⁸¹⁾ und studierte in Gemeinschaft mit C. Götz den stufenweisen Übergang von einwertigen Alkoholen, Monoketonen, Oxy-carbonsäuren und Ketocarbonsäuren der Cyclohexanreihe zu Phenolen und Phenol-carbonsäuren (Salicylsäuren), wobei die Dehydrogenisierung durch Chlor oder Brom bewirkt wurde.

Seine früheren Arbeiten über phenylierte Naphthene¹⁸²⁾ hat N. Kurssanow¹⁸³⁾ fortgesetzt und neben neuen Derivaten des Phenylcyclohexans Tolylcyclohexane dargestellt, während A. Skita¹⁸⁴⁾ sich mit den Estern hydroaromatischer Aminosäuren beschäftigte. Das Hexahydroacetophenon, Dodekahydrobenzophenon, Dodekahydrodiphenyl und einige andere hydrierte Benzolderivate stellten E. Hell und O. Schaal¹⁸⁵⁾ her, wobei auch die Grignardsche Reaktion eine Rolle spielte.

Unsere Kenntnis der Cyclooctanreihe wurde durch die wichtigen Arbeiten von R. Willstätter und H. Veraguth¹⁸⁶⁾ sehr erweitert. Schon i. J. 1905 war es den genannten Forschern gelungen, aus dem Pseudopelletierin ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einem Kohlenstoffachtring zu gewinnen. Dem schon früher dargestellten Cyclooctadien, das sich sehr leicht zu einem Dicyclooctadien polymerisiert, sprechen jetzt Verf. eine Formel mit konjugierten Doppelbindungen zu



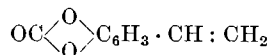
während durch Addition von Bromwasserstoff an diesen Kohlenwasserstoff und durch nachherige Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Chinolin oder KOH ein isomerer, doppelt ungesättigter Kohlenwasserstoff C_8H_{12} entsteht, der als β -Cyclooctadien bezeichnet wird und viel beständiger ist. Aus diesem Körper gelangt man nun durch Reduktion nach Sabatier und Senderens zu dem Grundkohlenwasserstoff dieses Ringsystems, dem Cyclooctan (Kp. 145–148°), dessen Oxydation Korksäure lieferte, und der sogar krystallisiert erhalten wurde und eine nicht geringe Beständigkeit zeigte.

Über die eigentlichen Benzolderivate liegt wiederum eine Fülle von Arbeiten vor, so daß wir nur die wichtigsten erwähnen können.

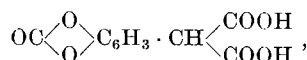
Eine Erweiterung der Friedel-Crafts'schen Reaktion besteht nach A. Haller und A. Guyot¹⁸⁷⁾ in der Kondensation tertiärer aromatischer Amine, sowie einiger sekundärer, wie Diphenylamin, mit einer großen Anzahl organischer Moleküle unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid. So entsteht z. B. aus Oxalsäureester und tertiären aromatischen Aminen bei niedriger Tem-

peratur Dialkylaminophenylglyoxylsäureester $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOR}$, bei erhöhter Temperatur bildet sich ein Tetraalkyldiaminophenylglykolsäureester, und bei noch höherer Temperatur und weniger großer Verdünnung der Komponenten gibt es einen Hexaalkyltriaminotriphenylessigsäureester.

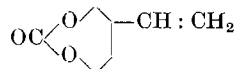
Einen cyclischen Kohlen säure ester des als Stammsubstanz zahlreicher natürlicher Produkte wichtigen Vinylbrenzcatechins



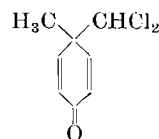
stellten H. Pauly¹⁸⁸⁾ und K. Neuham her. Aus Piperonal und PCl_5 entsteht ein Dichlorpiperonal, welches durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure (oder Ameisensäure oder Bernsteinsäure) das Protocatechualdehydcarbonat liefert. Beim Behandeln mit Malonsäure und Ameisensäure entsteht daraus das 3,4-Dioxybenzalmalonsäurecarbonat



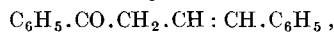
welches bei der Destillation im Vakuum in Vinylbrenzcatechincarbonat



übergeht. Verseifung mit wässrigem 50%igen Pyridin führt diesen Körper wahrscheinlich in das freie Diphenol über, das beim Verdunsten des Pyridins im Exsiccator als farb- und geruchloses, sehr leicht zersetzliches Öl hinterbleibt. L. Gattermann¹⁸⁹⁾ berichtete in Fortsetzung seiner Abhandlung¹⁹⁰⁾ über die Synthese aromatischer Aldehyde im Zusammenhang über die Blausäuremethode, welche zur Einführung der Aldehydgruppe in Phenole, Phenoläther und deren Derivate dient, und gibt eine Zusammenstellung der mit ihrer Hilfe bisher ausgeführten Synthesen. Die Einwirkung von Diazoessigester auf Toluol und m-Xylol haben E. Buchner¹⁹¹⁾ und K. Delbrück studiert. Seine Arbeiten über Alkyldendihydrobenzolderivate hat K. Auwers¹⁹²⁾ fortgesetzt. Die Konstitution der von ihm aus p-Methylphenol, Chloroform und Alkali entstehenden und als Ausgangsmaterial dienenden Verbindung



wurde durch Oxydation zur β -Chlormethacrylsäure sichergestellt und eine Reihe neuer Alkyldendihydrobenzolderivate aus p-Kresol, as. m-Xylenol, as. o-Xylenol und Pseudocumol erhalten. Das Phenylisocrotophenon



ein neuer Vertreter der bisher nur wenig bekannten

181) A. a. O. **358**, 183.

182) A. a. O. **218**, 309.

183) J. Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 1295 u. 1346.

184) Berl. Berichte **40**, 4167.

185) A. a. O. **40**, 4162.

186) A. a. O. **40**, 957.

187) Compt. r. d. Acad. d. sciences **144**, 947 u. 1051.

188) Berl. Berichte **40**, 3488.

189) Liebigs Ann. **357**, 313.

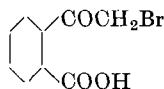
190) Vgl. a. a. O. **347**, 347.

191) A. a. o. **358**, 1.

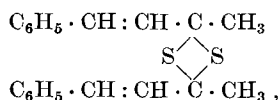
192) A. a. O. **352**, 219.

β , γ -ungesättigten Ketone ist von H. Wieland¹⁹³) und H. Stenzl dargestellt worden.

F. Sachs¹⁹⁴) und seine Mitarbeiter stellten in Fortsetzung ihrer Arbeiten über Triketone¹⁹⁵) das o-Methoxyphenyltriketobutan $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und das o, p-Dimethoxyphenyltriketobutan, 2, 4 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, her. Eine eingehende Abhandlung über Säureanilide, Anilosäuren und Pseudoanilide von H. Meyer¹⁹⁶) beschäftigt sich mit den Kondensationsprodukten der o-Aldehyd- und Ketonsäuren mit primären Basen vom Typus des Anilins. Die ω -Bromacetophenon-o-carbonsäure¹⁹⁷) kann nach S. Gabriel durch sehr vorsichtiges Bromieren der Acetophenon-o-carbonsäure in Eisessig und Eindampfen der Reaktionsmasse bei 60° im Vakuum in glasglänzenden Nadeln von der Formel



erhalten werden und ist wegen ihres leicht beweglichen Halogenatoms, ihrer Keton- und Säurenatur, sowie der o-Stellung der Seitenketten zu mancherlei Synthesen brauchbar, von denen einige ausgeführt wurden¹⁹⁸). Die Überführung eines ungesättigten Ketons, nämlich des Benzalacetons, in das entsprechende Thioke-ton geschieht durch Behandlung der alkohol. Lösung mit Schwefelammonium und liefert das sogen. Duplo-benzalithioacetone¹⁹⁹)



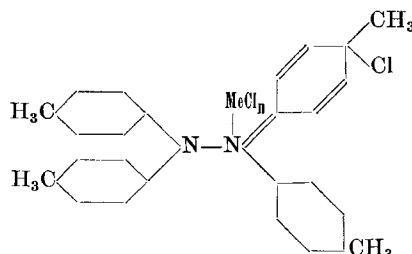
welches ungewöhnliche Additionsfähigkeiten zeigt.

Eisenchlorid sowie auch Ferrocyanwasserstoffsäure lagern sich nach K. H. Hoffmann²⁰⁰) und K. Ott an Sulfoxyde und Sulfine an. Es entstehen gut krystallisierte Produkte, die sich zur Isolierung der Sulfoxyde und Sulfine recht gut eignen. So liefert z. B. Benzylsulfid und Benzylchlorid bei Gegenwart von FeCl_3 das bisher unbekannte Tribenzylsulfinchlorid in guter Ausbeute.

Das o-Nitrotoluol existiert in 2 Modifikationen²⁰¹), die eine schmilzt bei $-8,9^\circ$ und wird als α -Modifikation bezeichnet. Die β -Modifikation schmilzt bei $-3,6^\circ$ und kann aus dem flüssigen o-Nitrotoluol durch Eintauchen in eine Kältemischung von -50 — 60° oder durch Schütteln der α -Modifikation mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure hergestellt werden. Es

liegt hier Motoisomerie²⁰²) vor. Eine ähnliche Isomerie tritt auch beim o-Toluidin und o-Chloranilin, beim o-Chlortoluol, o-Bromtoluol und o-Chlorphenol auf. Mit der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen beschäftigten sich Th. Curtius und seine Mitarbeiter²⁰³).

Das Tetra-p-tolyldiazin gibt in indifferenten Lösungsmitteln mit wasserfreiem HCl , H_2SO_4 , Cl oder Br , sowie mit einer Reihe von Metalloiden und Metallchloriden Additionsprodukte von tiefvioletter Farbe, denen nach H. Wieland²⁰⁴) die Konstitution:



zukommt. Triphenylamin liefert keine farbigen Additionsprodukte, während p-Tritolylamin dunkelblaue, krystallisierte, allerdings wenig beständige Additionsprodukte gibt. Die ganze Reihe dieser neuartigen Substanzen ist also als Salze quaternärer Imoniumbasen aufzufassen, die halbseitig chinolartigen Charakter besitzen.

Den Einfluß des Lichtes auf Diazoreaktionen studierten K. J. Previt²⁰⁵) und J. E. Coates²⁰⁵). Das Produkt der Zersetzung der Diazoniumsalze im Lichte hängt vom Lösungsmittel ab, in wässriger Lösung entsteht Phenol, in Methyl- und Äthylalkohol entstehen hauptsächlich Phenoläther, in einigen Fällen wird auch die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt.

Eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure und des Diazobenzolimids besteht nach A. Darapsky²⁰⁶) in der Einwirkung von alkalischer Natriumhypochloritlösung auf gewisse Derivate des Semicarbazids. So liefert Phenylsemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, oder Phenylazocarbonamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, bei dieser Behandlung Diazobenzolimid.

Einen interessanten Körper, das Phenyltriazin = Diazobenzolamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{NH}_2$, stellte O. Dimroth²⁰⁷) her. Er entsteht durch Reduktion des Diazobenzolimids (Phenylazids) mittels Zinnchlorür in HCl -haltigem Äther bei -18° , ist äußerst zersetzlich und zerfällt schon beim Trocknen nach wenigen Minuten in Anilin und Stickstoff. Sehr leicht (schon beim Liegen auf Tonteller) geht er in ein bei 40° schmelzendes Isomeres über. Es handelt sich hierbei um chemische Isomerie und zwar wahrscheinlich im Sinne der beiden Formeln:

¹⁹³) Berl. Berichte **40**, 4825.

¹⁹⁴) A. a. O. **40**, 2714.

¹⁹⁵) A. a. O. **34**, 3047; **35**, 3307; **36**, 3221.

¹⁹⁶) Wiener Monatshefte **28**, 1211.

¹⁹⁷) Berl. Berichte **40**, 71—83.

¹⁹⁸) S. Gabriel, a. a. O. **40**, 4227.

¹⁹⁹) E. Fromm u. H. Höller, a. a. O. **40**, 2982.

²⁰⁰) Berl. Berichte **40**, 4930.

²⁰¹) J. v. Ostrosmislensky, Z. physikal. Chem. **57**, 341; Knoevenagel, Berl. Berichte **40**, 508.

²⁰²) Vgl. Berl. Berichte **36**, 2809.

²⁰³) J. prakt. Chem. [2] **76**, 233.

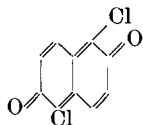
²⁰⁴) Berl. Berichte **40**, 4260.

²⁰⁵) J. chem. soc. **91**, 35.

²⁰⁶) Berl. Berichte **40**, 3033.

²⁰⁷) Berl. Berichte **40**, 2376.

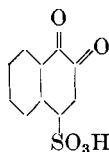
α - und β -Naphtochinon, bei denen eine chinoiden Äthylenbindung zugleich einem aromatischen Kern angehört, keine vollständigen Chinone sind. Ebenso hat ja auch das Anthrachinon die Chinonmerkmale eingebüßt und ist ein einfaches Diketon geworden, während das as. α -Tetrahydronaphtochinon als vollständiges Naphtochinon dem p-Benzochinon ähnlicher ist. Auch das 1,5-Dichlor-2,6-dioxy-naphthalin läßt sich zu einem Amphichinon, dem Dichloramphinaphtochinon ²²³⁾



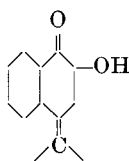
oxydieren, welches ähnliche Oxydationswirkungen wie das p-Benzochinon zeigt. Es reagiert glatt mit Hydrazinen und Hydraziden.

Arylierte Naphtylamine ²²⁴⁾ kondensieren sich mit Formaldehyd in alkoholischer Lösung in Gegenwart von konz. Salzsäure. β -Naphtylaminderivate, die im Arylkern in der p-Stellung zur Iminogruppe substituiert sind, geben Dihydronaphtaacridinderivate, β -Naphtylaminderivate mit freier p-Stelle und α -Naphtylaminderivate geben nicht krystallisierende Kondensationsprodukte, in denen Dinaphtylmetanderivate vorzuliegen scheinen.

F. Sachs und seine Mitarbeiter ²²⁵⁾ haben die 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure



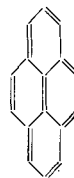
mit sogen. sauren Methylen bzw. Methylverbindungen kondensiert und Farbstoffe vom Typus



erhalten, deren Alkalisalze meist intensiv gefärbt sind (blau, violett oder rot), während die freien Phenole meist gelb, orange oder braun sind. Sie sind ausnahmslos Beizenfarbstoffe. Diese 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure ist ein ausgezeichnetes Reagens auf primäre Aminogruppen und bildet mit basischen Farbstoffen, die primäre Aminogruppen enthalten, teils Salze, teils normale Kondensationsprodukte.

Dem Pyren kommt, wie G. Goldschmidt ²²⁶⁾ feststellte, entgegen der vielfach in der Literatur vertretenen Anschauung, die gelbe Farbe als Eigenschaft zu. Eine Konstitutions-

formel des Pyrens, welche dessen Farbe und sein anderes Verhalten leicht erklärt, ist die folgende:



Diese Formel ist chinoid und enthält nur einen einzigen Benzolring und keinen Naphthalin- und Phenanthrenkern.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene und Campher werden an anderer Stelle in dieser Zeitschrift besprochen, so daß hier nur die Titel der wichtigsten Arbeiten über dieses Gebiet angeführt werden sollen. Die Synthese des Carvestrens und seine Derivate haben W. H. Perkin und G. Tattersall ²²⁷⁾ ausgeführt, ersterem gelang auch in Gemeinschaft mit F. W. Kay die direkte Synthese des Terpins ²²⁸⁾; optisch-aktives p-Menthon wurde von A. Kötz und A. Schwarz ²²⁹⁾ hergestellt, und über synthetisches und natürliches Phellandren haben J. Kondakow und J. Schindelmeyer ²³⁰⁾ gearbeitet.

Die Wallach'schen Untersuchungen auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Öle waren im vergangenen Jahre hauptsächlich gewidmet den Verbindungen der Terpinreihe ²³¹⁾, dem Nopinon ²³²⁾ und seinen Umwandlungsprodukten, sauerstoffhaltigen Derivaten des Sylvestrens ²³³⁾, den Synthesen des Anethols ²³²⁾ aus Anisaldehyd und des Isosafrols ²³³⁾ aus Piperonal, dem Vorkommen des Sabinens ²³²⁾ im Ceylon-Cardamomenöl und im Majoranöl, ferner den isomeren Camphenen ²³²⁾, dem Dipenten ²³⁴⁾, den Verbindungen der Fenchonreihe ²³⁵⁾ und dem Homocamphen ²³⁵⁾, sowie der Homocamphenylsäure ²³⁵⁾.

F. W. Semmler hat sich hauptsächlich mit bicyclischen und tricyclischen Terpenen aus ostindischem Sandelholzöl, der Konstitution der Santalole ²³⁶⁾, der Teresantsäure ²³⁷⁾ und des Santens ²³⁸⁾ beschäftigt.

Die Santalole, welche den wertvollen Bestandteil des ostindischen Sandelholzöls ausmachen, bestehen nach Semmler aus einem Gemisch eines tricyclischen einfach ungesättigten primären Alkohols $C_{15}H_{24}O$ (α -Santalols) und eines bicyclischen primären Alkohols $C_{15}H_{24}O$ (β -Santalols) mit zwei doppelten Bindungen.

Die im Vorlaufe des Sandelholzöls sich findende Teresantsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, ist als tricyclisch ge-

²²⁷⁾ J. chem. soc. **91**, 480.

²²⁸⁾ J. chem. soc. **91**, 372.

²²⁹⁾ Liebigs Ann. **357**, 209.

²³⁰⁾ J. prakt. Chem. [2] **75**, 141.

²³¹⁾ Liebigs Ann. **350**, 141; Berl. Berichte **40**, 575, 585, 596 u. Lieb. Ann. **356**, 197.

²³²⁾ Liebigs Ann. **356**, 227 u. **357**, 49 u. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907, 232.

²³³⁾ Liebigs Ann. **357**, 72–84. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907, 230.

²³⁴⁾ Berl. Berichte **40**, 600.

²³⁵⁾ Liebigs Ann. **353**, 209–227.

²³⁶⁾ Berl. Berichte **40**, 1120.

²³⁷⁾ A. a. O. **40**, 3101 u. 4465.

²³⁸⁾ A. a. O. **40**, 4591 u. 4844.

²²³⁾ R. Willstätter u. J. Parnas, Berl. Berichte **40**, 3971.

²²⁴⁾ Th. Bucherer u. F. Seyde, Berl. Berichte **40**, 859.

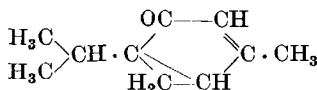
²²⁵⁾ Z. f. Farbenindustrie **6**, 62 u. 141.

²²⁶⁾ Liebigs Ann. **351**, 218.

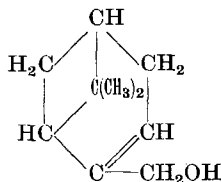
sättigt zu betrachten, während das Santen, C_9H_{14} , als bicyclisch aufzufassen ist und eine Doppelbindung enthält. Letzteres wurde übrigens auch im sibirischen Fichtennadelöl, ferner im Nadelöl von *Pinus picea* und *Abies excelsa*, sowie in einem schwedischen Fichtennadelöl von O. Aschan²³⁹⁾ aufgefunden.

Weitere Arbeiten von F. W. Semmler beziehen sich auf das Sabinen²⁴⁰⁾ und das Terpinen, die γ - und α -Fencholensäure²⁴¹⁾, die Aufklärung der Konstitution des Umbellulons²⁴²⁾, $C_{10}H_{14}O$, sowie auf das Myrtenol²⁴³⁾ einen primären Alkohol, der sich im ätherischen Öle von *Myrtus communis* findet.

Dem Umbellulon kommt nach Semmler die Formel

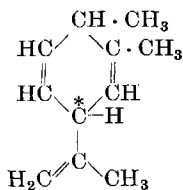


zu. Es ist also kein Bicyclooctan-, sondern ein Bicyclo-(0, 1, 3)-hexanabkömmling, während dem Myrtenol die Formel



zugeschrieben wird.

Weitere Untersuchungen betreffen aliphatische Terpene²⁴⁴⁾ (hauptsächlich Ocimen) und ihre Derivate, ferner zwei neue Terpene (Pinolen und Isopinolen)²⁴⁵⁾, die Einwirkungsprodukte von Ozon auf technisches Citral²⁴⁶⁾ und die Ozonide aus verschiedenen afrikanischen Kautschuksorten²⁴⁷⁾. Dem 2-Methylmenthatrien (erhalten durch Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl auf Carvon und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure) kommt nach A. Klages²⁴⁸⁾ auf Grund seines optischen Verhaltens eindeutig die Konstitution



zu.

Heterocyclische Verbindungen.

Von den zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete seien nur einige herausgegriffen: Eine neue

²³⁹⁾ A. a. O. **40**, 4918.

²⁴⁰⁾ A. a. O. **40**, 2959.

²⁴¹⁾ A. a. O. **40**, 432.

²⁴²⁾ A. a. O. **40**, 5017.

²⁴³⁾ A. a. O. **40**, 1363.

²⁴⁴⁾ C. J. Enklaar, Recueil trav. chim. Pays-Bas **26**, 157.

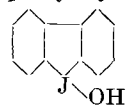
²⁴⁵⁾ O. Aschan, Berl. Berichte **40**, 2750

²⁴⁶⁾ C. Harries u. A. Himmelmann, Berl. Berichte **40**, 2823.

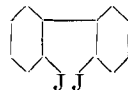
²⁴⁷⁾ K. O. Gottlob, vgl. Chem. Zentralbl. 1908, I, 467.

²⁴⁸⁾ Berl. Berichte **40**, 2360.

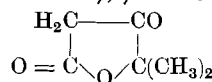
Klasse von heterocyclischen Substanzen, die Jod in geschlossener Kette enthalten, stellte L. Mascarelli²⁴⁹⁾ her. Ein Vertreter dieser Körperklasse ist das o-Diphenylenjodoniumhydrat



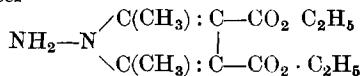
welches entsteht, wenn das o-Dijoddiphenyl



über das Chlorid des entsprechenden Dijodosoderivates, $\text{Cl}_2\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{JCl}_2$, in die Dijodoso- bzw. Dijodoverbindung verwandelt und dann mit feuchtem Silberoxyd behandelt wird. Eine neue Tetronsäuresynthese fand E. Benary²⁵⁰⁾ in der Einwirkung von Na-Malonsäureester auf Chloracetylchlorid. Es entsteht in der Hauptsache Tetron-carbonsäureäthylester, während Malonester und Bromisobutyrylbromid γ , γ -Dimethyltetronsäure



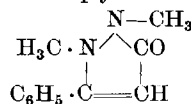
lieferte. Die Einwirkung von Formaldehyd und von Methylenchlorid auf Pyrrol untersuchte A. Pietet²⁵¹⁾ und A. Rilliet, während W. Borsche²⁵²⁾ und J. C. Titsingh aus den drei Nitroanilinen Pyrrol- und Piperazinderivate synthetisierten. Einen Beitrag zur Kenntnis der am Stickstoffatom heterocyclischer Verbindungen hängenden Aminogruppe lieferten C. Bülow und E. Klemann; der N-Aminodimethylpyrrolidicarbonsäureester



tauscht bei der Einwirkung von salpetriger Säure die Aminogruppe gegen Wasserstoff aus. (Vergl. Berliner Berichte **40**, 4749).

Die Untersuchungen über 3-Pyrazolone²⁵³⁾ haben A. Michaelis²⁵⁴⁾ und seine Mitarbeiter fortgesetzt.

Das 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon bildet bei der Methylierung ein drittes Isomeres des Antipyrins, das Isoantipyrin



Pyrazolderivate können nach W. Wislicenus und Bywaters aus den Hydrazonen des Formyl-essigesters, einerseits durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure, andererseits durch Destillation (Abspaltung von 1 Mol. Essigester und 1 Mol. Phenylhydrazin) dargestellt werden²⁵⁵⁾.

²⁴⁹⁾ Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] **16**, II, 562.

²⁵⁰⁾ Berl. Berichte **40**, 1079.

²⁵¹⁾ A. a. O. **40**, 1166.

²⁵²⁾ A. a. O. **40**, 5008.

²⁵³⁾ Liebigs Ann. **338**, 267 u. **350**, 287.

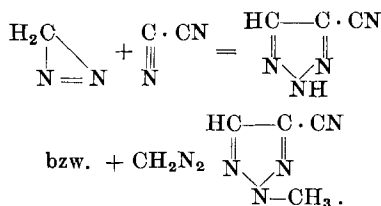
²⁵⁴⁾ A. a. O. **352**, 162 u. **358**, 171.

²⁵⁵⁾ A. a. O. **356**, 45; vgl. auch W. Wislicenus u. E. Breit, A. a. O. **356**, 32.

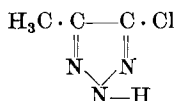
Beiträge zur Kenntnis der Glyoxalone (Imid-azalone) veröffentlichte H. Biltz²⁵⁶⁾.

Die Einwirkung von fetten Diazokohlenwasserstoffen auf Cyan²⁵⁷⁾ und Halogencyanverbindungen gen²⁵⁸⁾ führte zu Cyanderivaten des Osotriazols bzw. zu deren N-Alkyläthern.

Der Vorgang entspricht der Gleichung

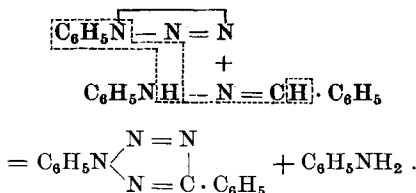


Chlore cyan und Diazomethan lieferten 3-Chlor-4-methylosotriazol

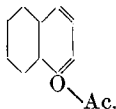


Die Synthese neuer Triazole bewirkten E. Fromm²⁵⁹⁾ und D. v. Göncz, ausgehend von der Persulfocycansäure.

Eine von O. Dimroth²⁶⁰⁾ und S. Merzbacher aufgefundene Tetrazolsynthese besteht in der Kondensation von Diazobenzolimid mit Benzaldehydarylhydrazonen. Es entstehen 1, 3-Diaryltetrazole gemäß der Gleichung:



Synthesen von Derivaten des Phenopyryliums



werden nach H. Decker²⁶¹⁾ und Th. v. Feltenberg entweder durch Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Cumarin und seine Derivate oder durch Einwirkung von Acetaldehyd oder Ketonen auf Salicylaldehyd bewirkt. Von denselben Autoren wurden auch O- und S-haltige Sechsringe des Pyryliums



und Thiopyryliums



untersucht²⁶²⁾.

²⁵⁶⁾ Berl. Berichte **40**, 4799.

²⁵⁷⁾ A. Peratoner u. Azarelli, Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] **16**, II, 237.

²⁵⁸⁾ A. Tamburello u. A. Milazzo, ibid. 412.

²⁵⁹⁾ Liebigs Ann. **355**, 196.

²⁶⁰⁾ Berl. Berichte **40**, 2402.

²⁶¹⁾ A. a. O. **40**, 3815.

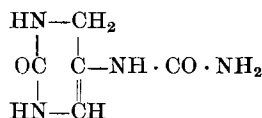
²⁶²⁾ Liebigs Ann. **356**, 281.

Das Arecaidin (N-Methyl-1-³-tetrahydronicotinsäure) wurde von A. Wohl²⁶³⁾ und A. Johnson synthetisch aus dem Methylamino- β -dipropionaldehydtetraäthylacetal



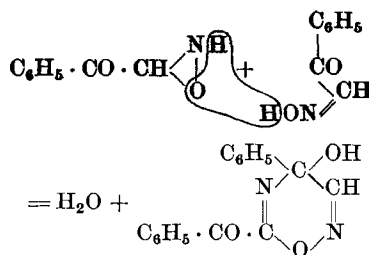
(darstellbar aus dem β -Chlorpropionaldehydacetal und Methylamin) bewerkstelligt.

Dem Isopuron²⁶⁴⁾, welches bei der elektrolytischen Reduktion der Harnsäure neben Puron und Tetrahydroharnsäure entsteht, kommt wahrscheinlich die Formel

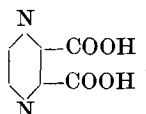


zu.

Nach Diels²⁶⁵⁾ und Leyden kondensieren sich Isonitrosoketone mit Aldoximen zu Oxidiazinen. Isonitrosoacetone sowohl wie Isonitrosoacetophenone erleiden bei der Kombination mit syn-Benzaldoximchlorhydrat unter der Einwirkung von wasserfreier Salzsäure eine Selbstkondensation unter der Bildung von Oxidiazinen, indem die beiden stereo- bzw. strukturisomeren Formen der betreffenden Oxime sich gegenseitig kuppeln²⁶⁶⁾. Für das Isonitrosoacetophenon gilt die Gleichung:



Durch Oxydation des Chinoxalins mittels Permanganat erhielten S. Gabriel²⁶⁷⁾ und A. Sonn die 2, 3-Pyrazindicarbonsäure



Die Untersuchungen über Azoxoniumverbindungen hat F. Kehrman²⁶⁸⁾ fortgesetzt und sich hauptsächlich mit den Azoxoniumverbindungen, welche sich von β -Naphthochinon ableiten, sowie mit den Azoxinderivaten des Phenanthrenchinons beschäftigt.

Die Kondensation von β -Diketonen mit o-Diaminen führt nach J. Thiele²⁶⁹⁾ und G. Steimig zu sieben gliederigen heterocyclischen Ringen. Acetylaceton liefert z. B. mit o-Phenylen-diamin eine farblose Base $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$, der wahrscheinlich eine der beiden Formeln zukommt:

²⁶³⁾ Berl. Berichte **40**, 4712.

²⁶⁴⁾ J. Tafel u. P. A. Housemann, Berl. Berichte **40**, 3743.

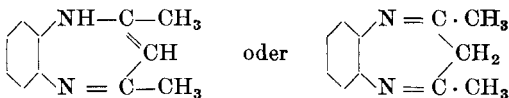
²⁶⁵⁾ Vgl. Berl. Berichte **38**, 3357.

²⁶⁶⁾ O. Diels u. E. Sasse, Berl. Berichte **40**, 4052.

²⁶⁷⁾ Berl. Berichte **40**, 4850.

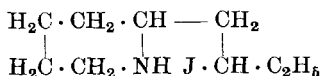
²⁶⁸⁾ Vgl. a. a. O. **38**, 2952, **40**, 613, 2071, 1960.

²⁶⁹⁾ A. a. O. **40**, 955.

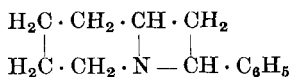


Bemerkenswert ist, daß die Salze dieser Base intensiv schwarz bis violett gefärbt sind. Das Chlorhydrat liefert beim Erhitzen mit Wasser Methylbenzimidazol und Aceton, während es mit Phenylhydrazin bereits in der Kälte salzsaures o-Phenylendiamin und Methylphenylpyrazol liefert.

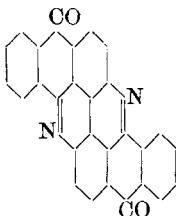
Bicyclische tertiäre gesättigte Basen, denen ein achtgliebiges Kohlenstoffstickstoffskelett gemeinsam ist, das als Conidin bezeichnet wird, haben K. Löffler²⁷⁰⁾ und Mitarbeiter dargestellt. Es entsteht z. B. aus den Halogenverbindungen des α -Pipicolyläthylalkins



das Phenylconidin



Eine neue komplizierte heterocyclische Verbindung stellt nach R. Scholl das Flavanthren²⁷¹⁾ vor. Es wurde synthetisch aus dem 2-Methyl-1-aminoanthrachinon erhalten und hat die Konstitution



Auf besondere Berichte über die Abschnitte „Farbenchemie“ und „Alkaloide“^{271a)} müssen wir in diesem Jahre mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum verzichten.

Die Chemie des Eiweißes und der Aminosäuren ist im Berichtsjahre wiederum durch zahlreiche Arbeiten E. Fischers und seiner Schüler bereichert worden. Es wurden Polypeptide des d-Alanins²⁷²⁾, der Asparaginsäure²⁷³⁾, des Phenylalanins²⁷⁴⁾, des Valins²⁷⁵⁾, des Tryptophans²⁷⁶⁾, des Tyrosins²⁷⁷⁾ und der Glutaminsäure und des l-Phenylamins untersucht.

²⁷⁰⁾ A. a. O. **40**, 1310—1347.

²⁷¹⁾ Berl. Ber. **40**, 1691.

^{271a)} Vgl. den inzwischen erschienenen Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie von F. Flury, diese Z. **1**, 821 ff. u. 867 ff.

²⁷²⁾ E. Fischer u. A. Schulze, Berl. Berichte **40**, 943.

²⁷³⁾ E. Fischer u. E. Koenigs, *ibid.* **40**, 2048.

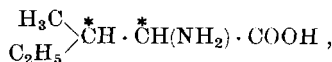
²⁷⁴⁾ E. Fischer u. P. Blank, Liebigs Ann. **354**, 1.

²⁷⁵⁾ E. Fischer u. J. Schenkel, Liebigs Ann. **354**, 12.

²⁷⁶⁾ E. Abderhalden u. M. Kempe, Berl. Berichte **40**, 2737.

²⁷⁷⁾ E. Fischer, Berl. Berichte **40**, 3704.

In einem zusammenfassenden Vortrag über die Chemie der Proteine und ihre Beziehungen zur Biologie teilte E. Fischer²⁷⁸⁾ mit, daß bis jetzt über 100 künstliche Polypeptide bereitet worden sind. Es ist gelungen, ein Octadekapeptid herzustellen, das aus 15 Mol. Glykokoll und 3 Mol. l-Leucin zusammengesetzt ist und in seinen äußeren Eigenschaften mit manchen natürlichen Proteinen die größte Ähnlichkeit zeigt. Das Verhalten einiger Polypeptide gegen Pankreassaft²⁷⁹⁾ ergibt, daß die hydrolysierbaren Dipeptide ausschließlich aus den in der Natur vorkommenden Aminosäuren bestehen. Die Bildung von Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteine haben E. Fischer²⁸⁰⁾ und E. Abderhalden untersucht. Danach befinden sich unter den Abbauprodukten der Proteine nicht nur Dipeptide, sondern jetzt auch ein Tetrapeptid; letzteres ist aus dem Seidenfibroin isoliert worden. Dieses Peptid ist von Interesse wegen der großen Ähnlichkeit mit den Albumosen. Das d-Isoleucin,



das natürliche Isomere des Leucins hat F. Ehrlich²⁸¹⁾ aus den Strontianenzuckerungsäuren gewonnen und seine Konstitution durch Synthesen sichergestellt. Es ist die α -Amino- β -methyl- β -äthylpropionsäure, und stellt die erste bisher mit Sicherheit bekannte natürliche Aminosäure mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen, von denen das eine durch die Verzweigung der Kohlenstoffkette gebildet wird, vor. R. Locquin²⁸²⁾ gelang es, dieses Isoleucin, das in seiner racemischen Form aus Methyläthylketon und Acetessigester aufgebaut wurde, in seine optischen Komponenten zu zerlegen.

Das Molekulargewicht des Oxyhämoglobins haben G. Hüfner²⁸³⁾ und E. Gansser mit Hilfe des osmotischen Druckes ermittelt. Für das Oxyhämoglobin aus Pferdeblut ergab sich das Molekulargewicht 15115 im Mittel, für Rinderhämoglobin 16321. Daraus ziehen Verff. den Schluß, daß ein Mol. Oxyhämoglobin aus einem Mol. Sauerstoff und einem Mol. Hämoglobin besteht. Erwähnt seien ferner die Arbeiten W. Küsters über das Hämapyrrol²⁸⁴⁾. Derselbe Forscher gewann auch in Gemeinschaft mit K. Fuchs ein neues kristallisiertes Derivat des Hämins²⁸⁵⁾.

Seine Arbeiten über Chlorophyll hat R. Willstätter²⁸⁶⁾ in Gemeinschaft mit seinen Schülern fortgesetzt und dabei die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf das Chlorophyll, ferner die gelben Begleiter des Chlorophylls und das

²⁷⁸⁾ Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss., Berlin 1907, 35.

²⁷⁹⁾ E. Fischer u. E. Abderhalden, Z. physiol. Chem. **51**, 264.

²⁸⁰⁾ Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907, 574.

²⁸¹⁾ Berl. Berichte **40**, 2538.

²⁸²⁾ Bull. Soc. chim. Paris [4] **1**, 595.

²⁸³⁾ Ar. f. Anat. u. Physiol. Physiol. Abt. 1907, 209.

²⁸⁴⁾ Liebigs Ann. **346**, 7 u. Berl. Berichte **40**, 1720.

²⁸⁵⁾ Berl. Berichte **40**, 2021.

²⁸⁶⁾ Liebigs Ann. **354**, 205; **355**, 1; **358**, 205.

Rhodophyllin näher untersucht. Es gelang ihm auch schließlich, krystallisiertes Chlorophyll zu erhalten und näher zu untersuchen. Nach Willstätter und Benz eignet sich als Ausgangsmaterial am besten *Galeopsis tetrahit* L., 1,5 kg dieser Pflanze liefern 3 g krystallisiertes Chlorophyll. Letzteres bildet gewöhnlich scharf begrenzte, sechseckige und gleichzeitig dreieckige Täfelchen, welche wahrscheinlich dem hexagonalen System angehören und einen lebhaften metallischen Glanz besitzen; die Farbe ist blauschwarz bis grün-schwarz. Die Resultate der Analyse — die erste, welche mit reinem Chlorophyll ausgeführt wurde — entsprechen am besten der Formel $C_{38}H_{42}O_7N_4Mg$; das Molegewicht berechnet sich auf Grund des Magnesiumgehaltes zu 716. Außer dem krystallisierenden Chlorophyll erzeugt die Pflanze einen amorphen Blattfarbstoff. Diese beiden Chlorophyllarten sind chemisch dadurch unterschieden, daß nur das amorphe Chlorophyll bei der Verseifung einen Alkohol — das Phytol — liefert. Das Phytol stellt eine farblose, dicke, ölige Flüssigkeit dar, entspricht der Formel $C_{26}H_{40}O$ und ist als primärer Olefinalkohol charakterisiert.

Tübingen, im April 1908.

Fortschritte auf dem Gebiete des Camphers, der ätherischen Öle und der Riechstoffe.

Von F. ROCHUSSEN.

(Eingeg. d. 8./5. 1908).

Die gegen Oktober des abgelaufenen Jahres einsetzende Krisis, die mehr auf eine zurzeit noch an dauernde Geldknappheit als (wie 1900/01) auf

tieferliegende wirtschaftliche Gründe zurückzuführen ist, hat die chemische Industrie, insbesondere die Industrie der ätherischen Öle, nur wenig beeinflußt. Nach den Berichten der leitenden chemischen Firmen zu schließen, haben sich die Umsätze im allgemeinen gehoben, oder sie sind wenigstens auf der vorjährigen Höhe geblieben, und trotz der Finanzkrisis sind einzelne Firmen zu Kapitalerhöhungen geschritten, zum Teil im Hinblick auf die Bestimmungen des neuen englischen Patentgesetzes, das die Ausübung im Inland verlangt. Die dadurch notwendig werdende Verlegung eines Teiles der Betriebe wird sich, abgesehen von der Schädigung der deutschen Arbeiterschaft, auch in einer Verschiebung der deutschen Warenstatistik bemerkbar machen.

Über die Zahl der Betriebe, der Arbeiter und den Warenaustausch unserer Spezialbranche geben die folgenden Zahlen Auskunft:

Zahl der chemischen Betriebe 1905: 8278, 1906: 8505, 1907: 8618. Zahl der darin beschäftigten Vollarbeiter 1905: 185 788, 1906: 195 356, 1907: 207 704.

Von zolltarifarischen Maßnahmen der einzelnen Länder sei das Nachstehende erwähnt:

Deutschland¹⁾ läßt synthetischen Campher zollfrei ein und tarifiert sog. Carvolöl, ein teilweise von Terpen befreites Kümmelöl, wenn D. über 0,915 liegt, als Carvon mit 80 M pro Doppelzentner. Ebenso ist in den

Vereinigten Staaten²⁾ synthetischer Campher zollfrei, da er nach einer Entscheidung der höheren Instanz unreiner ist als Naturcampher und noch besonders gereinigt werden muß.

Australien³⁾ verlangt, daß synthetische Fruchtessenzen als „künstlich“ (artificial) deklariert werden.

Frankreich⁴⁾ erhebt von Heliotropin pro Kilogramm: von rohem, gelbem Produkt den ge-

T.-Nr.	1906		1907	
	März— Einfuhr dz	Dezember Ausfuhr dz	Januar— Einfuhr dz	Dezember Ausfuhr dz
347b. Kognaköl, Äther außer Schwefel- und Essig- äther.	—	625	—	1 131
353a. Terpentinöl, Fichtennadelöl, Harzgeist. . .	273 739	11 141	293 474	12 714
353b. Orangen-, Citronen-, Bergamottöl.	734	490	996	501
353c. Campher-, Anis-, Wacholder-, Rosmarinöl, andere flüchtige Öle einschließlich Menthol	5 465	3 113	13 990	4 425
354. Vanillin, Cumarin, Heliotropin	94	1 631	113	2 817
355. Wohlriechende Fette, Salben usw.	643	4 437	940	8 194
356a. Köln. Wasser	484	2 175	545	2 143
356b. Andere alkohol- oder ätherhaltige Riech-, Schönheitsmittel, -wässer, Toilettenessig . .		9 108		12 687
356c. Alkohol- oder ätherhaltige Kopf-, Mund-, Zahnwässer		1 944		2 792
357. Wohlriechende Wässer, nicht alkohol- oder ätherhaltig	449	634	519	886
358. Wohlriechende Puder, Schminken usw., nicht besonders genannt.	873	1 663	881	2 323

wöhnlichen Zoll eines „nicht besonders genannten, nicht mit Alkohol bereiteten Produkts“; reines, weißes Heliotropin zählt außerdem 1,60 Frs. als „ein mit Alkohol bereitetes, nicht besonders genanntes Produkt“.

¹⁾ Pharm. Ztg. 53, 81 (1908).

²⁾ Diese Z. 20, 2256 (1907); Chem.-Ztg. 31, 1300 (1907).

³⁾ Chem.-Ztg. 31, 1210 (1907).

⁴⁾ Ebenda 875.