

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXII. Jahrgang.

Heft 26.

25. Juni 1909.

### Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1908.

Von E. WEDEKIND, Tübingen.

(Eingeg. den 15./4. 1908.)

#### Allgemeine organische Chemie.

J. M. Nef<sup>1)</sup> stellt sich im Gegensatz zu den im vorigen Jahre referierten Ansichten von Henry<sup>2)</sup> auf den Standpunkt, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffs ungleichwertig sind. Die Tatsache, daß die zahlreichen bekannten Monosubstitutionsprodukte des Methans immer nur in einer Modifikation auftreten, kann nach Nef auch durch die Annahme erklärt werden, daß immer dasselbe Wasseratom des Methans ersetzt wird; auch erscheint die Annahme, daß die vier an den Kohlenstoff gebundenen Atome oder Radikale an ihrem Platze bleiben, ungerechtfertigt. Nef ist vielmehr der Ansicht, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur ein ständiger Platzwechsel von Radikalen eintritt, und daß die vier Valenzen des Kohlenstoffs nicht gleichwertig sind; ein Beweis hierfür ist das Verhalten der optisch-aktiven  $\alpha$ -Brompropionsäuren, Brombernsteinsäuren usw. beim Ersatz des Halogens durch andere Radikale; auch die Existenz verschiedener Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff wird auf die Ungleichwertigkeit der Kohlenstoffvalenzen zurückgeführt. Daß die Radikale, welche nach der herrschenden Ansicht in der Richtung von Tetraederachsen um das Kohlenstoffatom angeordnet sind, gelegentlich ihre Plätze vertauschen können, wird man zugeben müssen, seitdem das Phänomen der Autoracemisation von optisch-aktiven Halogenfettsäuren (P. Walden) eine andere Erklärung kaum mehr zuläßt; die Hypothese dagegen, daß die Kohlenstoffvalenzen ungleichwertig sind, steht mit den sonstigen Erfahrungen in der organischen Chemie so sehr in Widerspruch, daß sie auf eine allgemeine Anerkennung nicht rechnen kann.

Mit einem andern bekannten Lehrsatz der theoretischen organischen Chemie versuchen Arthur Michael und Harold Hibbert<sup>3)</sup> aufzuräumen; es handelt sich um den Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante oder Dissoziationsvermögen und Isomerisationsfähigkeit der Lösungsmittel, welcher sich meistens so darstellt, daß Solvenzien mit großer Dielektrizitätskonstante eine schnelle Umlagerung bewirken, während solche mit kleiner D. E. wenig oder gar nicht isomerisieren. Auf Grund eines neuen umfangreichen, experimen-

tellen Materials — mit dem Dibenzoylacetylmethan und Diacetbernsteinsäureester — kommen die beiden amerikanischen Forscher nunmehr zu folgenden Resultaten:

1. Zwischen Dielektrizitätskonstante, Assoziationsfaktor, Verdampfungswärme, Medialenergie eines organischen Lösungsmittels und der Isomerisationsgeschwindigkeit in demselben besteht keine einfache Beziehung.

2. Die Geschwindigkeit und die Grenze der Isomerisierung (Gleichgewicht) in einem organischen Lösungsmittel sind voneinander unabhängig; letztere steht auch nicht in einem einfachen Verhältnis zu den obigen physikalischen Konstanten.

3. Das Isomerisationsvermögen eines Lösungsmittels ist keine konstante Eigenschaft desselben, sondern hängt ab von der chemischen Natur des gelösten desmotropen Körpers. Dieses gilt sowohl von der Richtung, da das gleiche Solvens bald enolisieren, bald ketisieren kann, als auch von dem relativen Wert dieses Vermögens. Es ist somit nach Michael und Hibbert fraglich, ob jemals eine einfache Beziehung zwischen einer einzelnen physikalischen Konstante des Lösungsmittels und seinem Isomerisationsvermögen ermittelt werden kann. Trotzdem läßt sich — nach Ansicht des Referenten — das Bestehen eines Parallelismus zwischen chemischer Wirkung und Dielektrizitätskonstante des angewandten Mediums nicht leugnen; Richtung und Größe dieser Beziehung sind jedoch in jedem einzelnen Falle erst zu bestimmen.

Eine Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante und chemischer Konstitution zu finden, war das Ziel einer Untersuchung von A. W. Stewart<sup>4)</sup>; die Prüfung einiger stereoisomerer Körper ergab zunächst, daß die räumliche Anordnung der Atome keinen merklichen Einfluß auf die Größe der Dielektrizitätskonstanten hat, was bei der absoluten Identität der Dimensionen in den Molekeln der optisch-isomeren Stoffe auch wohl zu erwarten war.

Die chemischen Wirkungen des Lichtes bei organischen Reaktionen sind wiederum vielfach studiert worden; aus der bekannten Publikationsreihe von G. Ciamician und P. Silber<sup>5)</sup> über diesen Gegenstand seien einige Beobachtungen über das Verhalten von cyclischen Ketonen im Sonnenlicht herausgegriffen: Cyclohexanon und seine Homologen werden in wässriger Lösung hydrolysiert, indem sich durch Öffnung des Ringes eine fette Säure  $C_nH_{2n}O_2$  und daneben ein ungesättigter Aldehyd  $C_nH_{2n-2}O$  bilden. Cyclohexanon selbst liefert Capronsäure und Hexylenaldehyd  $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CHO$ . Versuche bei

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc. **30**, 645.

<sup>2)</sup> Bil. Acad. roy. Belg. [3] **12**, 644; **15**, 333; vgl. auch den vorjährigen Bericht, diese Z. **21**, 1442 (1908).

<sup>3)</sup> Berl. Berichte **41**, 1080.

<sup>4)</sup> J. chem. soc. **93**, 1059.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte **41**, 1071. Diese Z. **21**, 1809.

Gegenwart von Chlorophyll<sup>6)</sup> — aber unter Ausschuß von Luft — ergaben eine Verhinderung oder Einschränkung der Hydrolyse, da das Chlorophyll nur als Farbstoff wirkt und die wirksamen Strahlen absorbiert. Carvon wird überhaupt nicht angegriffen<sup>7)</sup>. Chemische Umwandlungen im Sonnenlicht unter Mitwirkung von Katalysatoren, insbesondere von Uranylverbindungen, beschrieb C. Neuberger<sup>8)</sup>; von den angeführten zahlreichen Beispielen seien folgende als besonders bemerkenswert zitiert. Disaccharide werden invertiert, Polysaccharide und Glucoside hydrolysiert;  $\alpha$ -Aminosäuren werden unter Abspaltung von Ammoniak in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyde verwandelt; Fette werden partiell verseift; Peptone und Proteine werden zunächst hydrolysiert, worauf die entstandenen Aminosäuren in Aldehyde oder Aldehydsäuren übergeführt werden. Im diffusen Tageslicht gehen diese Reaktionen 50—100mal langsamer vor sich.

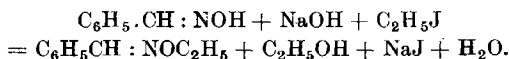
Katalysatoren wurden überhaupt wieder vielfach mit Erfolg benutzt; Sabatier und Senderens sowie Ipatiew setzten ihre bekannten diesbezüglichen Untersuchungen fort. Besonders auffallend ist die katalytische Dehydratation der gefällten und unterhalb Rotglut entwässerten Tonerde<sup>9)</sup>; hierdurch wird Äther bei 300° in Äthylen und Wasser zerlegt, Essigsäure in Aceton, Kohlensäure und Wasser; aus Glycerin erhält man schon durch gelindes Erhitzen einen regelmäßigen Strom von Akrolein usw. Bei Gegenwart von Platinschwarz kann schon bei gewöhnlicher Temperatur nach R. Willstätter und Erwin W. Mayer<sup>10)</sup> eine Reduktion verschiedener Stoffe durch Einleiten von Wasserstoff bewirkt werden; so gelingt die quantitative Umwandlung von Ölsäureester in Stearinsäureester, von Phytol (aus Chlorophyll) in Dihydrophytol, von Benzoesäure in Hexahydrobenzoesäure usw. Als Semikatalyse bezeichnet A. Colson<sup>11)</sup> die Oxydation von Kohlenwasserstoffen (Terpentin) an der Luft in Gegenwart von Phosphor; das Terpinöl würde sich nämlich bei Abwesenheit des Phosphors nicht oxydieren, andererseits verändert sich die Phosphor-Bildung der Verbindung  $H_3PO_4(C_{10}H_{16}O_3)_2$  — im Gegensatz zu den Vorgängen bei der echten Katalyse.

Die Erkenntnis der krystallinischen organischen Flüssigkeiten hat insofern einen bemerkenswerten Fortschritt gemacht, als es Vorländer<sup>12)</sup> gelang, wasserklare krystallinische Flüssigkeiten, wie den Äthoxybenzalamino- $\alpha$ -methylzimtsäureäthylester (Übergangspunkte 6°, 95° und 124°), darzustellen. Diese merkwürdigen Substanzen erweisen sich selbst unter dem Ultramikroskop als frei von jeder Trübung, so daß die sogen. Emulsionstheorie jetzt als erledigt betrachtet werden kann: „Die Grundlagen zu einer

den festen Körpern ebenbürtigen, chemischen und physikalischen Krystallographie der Flüssigkeiten sind jetzt vorhanden.“

Ein sehr eigenartiger Stoff ist das von W. v. Bolton<sup>13)</sup> aus Myrrhenharz isolierte „Burseracin“  $C_{20}H_{28}O_8$ , das sehr explosiv ist, radioaktive Erscheinungen zeigt und anscheinend bei Hauterkrankungen auch Heilwirkungen aufweist.

Arbeiten physiko-chemischen Charakters liegen wieder in ziemlich großer Zahl vor; ich erwähne die Untersuchungen von H. Goldschmidt<sup>14)</sup> über Alkylierungsgeschwindigkeiten der Oxime; eine Reaktion, welche im Falle des Benzaldoxims nach folgender Gleichung verläuft:



Es war zu entscheiden, ob das freie Oxim, das ungespaltene Natriumsalz (des Oxims) oder dessen Anion alkyliert wird. Auf Grund der kinetischen Messungen ist das Anion als reagierender Bestandteil aufzufassen; auf der anderen Seite reagiert die ganze Molekel Jodäthyl als solche (nicht ein Ion  $C_2H_5$ ), so daß sich primär ein komplexes Ion bildet, welches dann in den neutralen Ester und Jodion zerfällt. Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten hängt nur davon ab, ob die Alkylgruppe an ein Stickstoff- oder ein Sauerstoff- (ev. auch Schwefel-) atom tritt. Anti- und Synaldoxime haben somit verschiedene Alkylierungsgeschwindigkeiten, da letztere Stickstoffäther liefern. Ähnliche Untersuchungen unternahmen Acree und Shadinger<sup>15)</sup> in der Urazolreihe; auch hier scheinen die Alkylhalogenide als neutrale Molekeln mit dem Anion des zu alkylierenden Thiourazols zu reagieren, möglicherweise unter intermediärer Bildung eines unbeständigen komplexen Anions. R. Wegscheider<sup>16)</sup> hat seine Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren fortgesetzt und u. a. die Veresterung mit Diazomethan studiert. P. Walden<sup>17)</sup> hat in Fortsetzung seiner Untersuchungen über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel den Parallelismus zwischen lösender Kraft und Dielektrizitätskonstante eingehend geprüft, und zwar an den beiden Salzen Tetraäthyl- und Tetrapropylammoniumjodid; Bildungsgeschwindigkeit und Löslichkeit der Salze in den verschiedenen Lösungsmitteln gehen einander parallel. Den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen haben Th. St. Patterson<sup>18)</sup> und seine Mitarbeiter weiter verfolgt; verwiesen sei hier auf die polarimetrische Untersuchungsmethode der intramolekularen Umwandlungen von inaktiven Substanzen<sup>19)</sup>. Aus den Arbeiten von Th. P. Hilditch<sup>20)</sup> über die Beziehung zwischen ungesättigtem Charakter und optischer Aktivität ist

<sup>6)</sup> Über neuere Versuche betreffend Chlorophyll-photosynthese vgl. E. Mamei und G. Piacchi, Atti R. Accad. d. Linc. [5] **17**, I, 739.

<sup>7)</sup> Berl. Berichte **41**, 192, 8.

<sup>8)</sup> Biochem. Zeitschr. **13**, 305.

<sup>9)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 1211.

<sup>10)</sup> Berl. Berichte **41**, 1475.

<sup>11)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 817.

<sup>12)</sup> Berl. Berichte **41**, 2033.

<sup>13)</sup> Z. f. Elektrochem. **14**, 211. D. Z. **21**, 1324.

<sup>14)</sup> Z. f. Elektrochem. **14**, 581. D. Z. **21**, 1432.

<sup>15)</sup> Am. Chem. J. **39**, 226.

<sup>16)</sup> Wiener Monatshefte **29**, 525, 531, 535, 541, 557.

<sup>17)</sup> Z. physikal. Chem. **61**, 633.

<sup>18)</sup> Vgl. J. chem. soc. **93**, 355, 936.

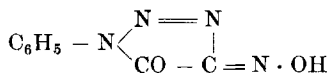
<sup>19)</sup> Patterson und McMillan, a. a. O. **93**, 1041; vgl. auch Berl. Berichte **40**, 2564.

<sup>20)</sup> Vgl. J. chem. soc. **93**, 1388.

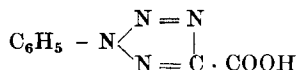
hervorzuheben, daß benachbarte ungesättigte Gruppen, wie sie in Salzen des Brucins und Cinchonins mit gewissen ungesättigten Säuren vorkommen, einen abnormen Einfluß auf das Drehungsvermögen ausüben. Emil Fischer und F. Wrede bestimmten die Verbrennungswärme einiger organischer Verbindungen mit Benutzung des Platinwiderstandsthermometers (vgl. Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1908, 129).

Das Kapitel Farbe und chemische Konstitution nimmt in der Literatur des Berichtsjahres wieder einen so breiten Raum ein, daß ich mich auf einen Überblick über die wichtigsten Arbeiten aus diesem Gebiete beschränken muß. Zunächst sind weitere Beispiele der von Hantzsch entdeckten „Chromoisomerie“ (vgl. den vorjährigen Bericht, diese Z. 21, 1444) zu registrieren.

O. Dimroth und O. Dienstbach<sup>21)</sup> fanden, daß die Salze des gelben Phenylloximinotriazolons

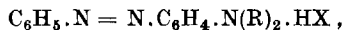


in drei verschieden gefärbten Reihen existieren, einer gelben (saures Kaliumsalz), einer roten (Natrium-, Ammonium-, Calcium-, Mercurosalze, labiles Silbersalz usw.) und einer grünen Reihe (stabiles Silber- und neutrales Kaliumsalz). Verschiedenfarbige Salze desselben Metalloxyds konnten nur vereinzelt gewonnen werden. Die Benzoylverbindung tritt als solche in zwei Formen auf, in einer gelben und in einer roten Modifikation. Beide Formen lösen sich mit gleicher Farbe, in Verdünnung gelb, konzentriert rot. Vorweggenommen sei bei dieser Gelegenheit, daß der genannte Triazolkörper durch Natronlauge eine sehr merkwürdige Umlagerung in ein Tetrazolderivat, die 1-Phenyl-1, 2, 3, 5-tetrazolcarbonsäure<sup>22)</sup>

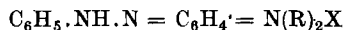


erleidet. Die Wirkung einiger hypsochromer und bathochromer Gruppen auf die Farbe des Azobenzols wurde in dem Laboratorium von A. Hantzsch messend verfolgt<sup>23)</sup>. Danach ist dem freien Oxyazobenzol die Phenolformel zuzuschreiben; Salze, Alkyl- und Acylderivate bilden sich daraus ohne Umlagerung. In Lösungen (Hexan, Benzol usw.) ergibt sich eine gute Bestätigung der Chromophortheorie: Hydroxyl und Oxymethyl wirken farbverstärkend, Acetyl in die Hydroxylgruppe eingeführt, farbaufhellend. Hantzsch und Hilscher<sup>24)</sup> beobachteten zwei isomere Salzreihen der Aminoazokörper, und zwar bilden die Basen mit verschiedenen starken, farblosen Säuren orangefarbige (hellfarbige) und bläuliche (dunkelfarbige) Salze. Schon geringe Änderungen in der Konstitution des Aminoazobenzols rufen bei den Salzen

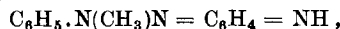
„Chromotropie“, d. i. einen Farbenwechsel von Orange in Violett oder umgekehrt hervor. Häufig kann man ein und dasselbe Salz in den beiden verschiedenfarbigen Formen gewinnen. Die orangefarbigen Salze sind echte Aminoazosalze (azoide Salze), entsprechend der allgemeinen Formel



die violetten Formen sind als chinoide Salze, entsprechend der Formel

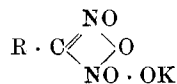


aufzufassen. Die chinoide Struktur ergibt sich durch die Synthese einer violetten Base aus Methylphenylhydrazin und Chinonimid

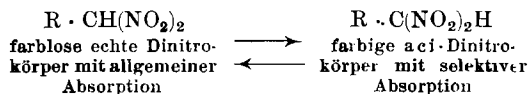


welche das für die violetten Salze charakteristische Bandenspektrum liefert. In Lösungen befinden sich beide Isomere im Gleichgewicht, dessen Lage von der Natur des Lösungsmittels oder des Kations und des Anions abhängt. Es sei erwähnt, daß indifferente Solvenzien und Chloroform die violetten Formen begünstigen. Spektrum und Farbe werden durch intramolekulare Umlagerungen völlig verändert, während dieser Wechsel bei Substitution und Salzbildung nur unwesentlich ist. Eine spektroskopische Untersuchung isomerisierbarer Nitrokörper im Ultraviolett von E. P. Hedley<sup>25)</sup> bestätigte die Hantzsch'schen Anschauungen über echte Nitrokörper und aci-Nitrosalze  $\text{R} \cdot \text{CH} = \text{NO}_2\text{Me}$ ; es zeigte sich, daß bereits durch 1 Mol. Natron fast alles Nitromethan zur aci-Form umgelagert wird.

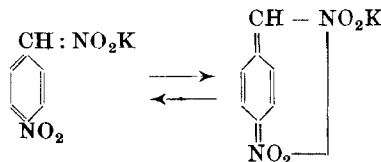
Auch ein optischer Beweis für die Doppelisomerisation der gelben Salze aus Dinitrokörpern, entsprechend der Formel



wurde erbracht. Das Gleichgewicht zwischen echten und aci-Dinitrokörpern kann man spektrophotometrisch durch folgendes Schema darstellen:



Wegen des gleichzeitigen Auftretens von Benzol- wie von chinoiden Bändern wird ein Oszillationszustand zwischen Benzol- und Chinonzustand angenommen, entsprechend dem Schema:



Beiträge zur Charakteristik auxochromer Wirkungen lieferten A. Hantzsch und F. Staiger<sup>26)</sup>; aus dieser Arbeit sei nur der Satz hervorgehoben, daß allgemein gültige Regeln für auxochrome Wirkung von Solvenzien und Substituenten sich nicht aufstellen lassen; auch die früher von

<sup>21)</sup> Berl. Berichte 41, 4055.

<sup>22)</sup> Vgl. Bladin, Berl. Berichte 18, 2907, und Wedekind, a. a. O. 31, 942.

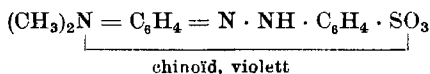
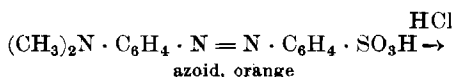
<sup>23)</sup> Vgl. H. Gorke, E. Köppe und F. Staiger, Berl. Berichte 41, 1156.

<sup>24)</sup> a. a. O. 41, 1171.

<sup>25)</sup> a. a. O. 41, 1195.

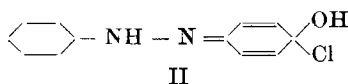
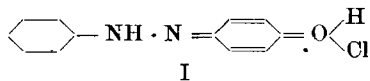
<sup>26)</sup> a. a. O. 41, 1204.

Hantzsch ausgesprochene Anschauung, daß farblose Säuren unbedingt farblose Salze geben müßten, ist für ungesättigte Verbindungen unhaltbar geworden. In einer weiteren Arbeit beweist Hantzsch<sup>27)</sup> die Unveränderlichkeit der Farbe konstitutiv unveränderlicher Säuren bei der Bildung von Alkalisalzen und von Ionen; andererseits besitzen sämtliche farbveränderlichen Stoffe — organische und anorganische — die gemeinsame Eigenschaft des ungesättigten Zustandes: sie vermögen andere Stoffe zu addieren, was mit einem Farbumschlag verbunden ist. Die gesättigten Komplexe erscheinen als optisch unveränderliche Verbindungen<sup>28)</sup>. Diese Feststellungen sind auch wichtig für den Nachweis<sup>29)</sup> der Hantzschschen Umlagerungstheorie bei den Indikatoren; aus der optischen Untersuchung des Helianthins und des Methyloange ergibt sich die rein chemische Natur des Farbumschlages bei den Indikatoren. Die freien Aminoazobenzolsulfosäuren existieren nämlich ebenfalls (s. o.) in zwei Formen (orange und violett), die wieder als azoid und chinoid unterschieden werden. Die orangegefärbte wässrige Lösung des violetten Helianthins zeigt dasselbe Azospektrum wie die Methyloangelösung; das im festen Zustande chinoid innere Salz isomerisiert sich also beim Auflösen zur azoiden Form. Erst durch überschüssige starke Säuren wird die Lösung violett und zeigt dann auch das chinoid Spektrum. Der Farbumschlag beruht demnach in der Hauptsache auf einer Isomerisation der orangen Form zum violetten, chinoiden, inneren Salz, wie aus folgenden Formeln zu ersehen ist:



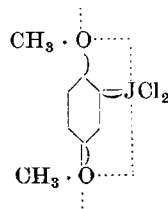
Alkalien bewirken den umgekehrten Vorgang.

Im übrigen verweise ich auf folgende Arbeiten: J. J. Fox und J. Th. Hewitt<sup>30)</sup>, „Konstitution und Farbe von Azokörpern, Teil II; die Salze der p-Oxyazokörper mit Säuren“: es werden für die Salze der Oxyazokörper und ihrer Äther mit Mineralsäuren zwei Formeln wahrscheinlich gemacht, eine Oxoniumformel (I) und eine chinolartige Formulierung (II):

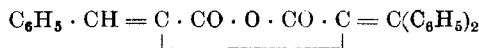


Farbe und Konstitution von Azomethinkörpern wurde von Frank G. Pope<sup>31)</sup> untersucht. Nach

einer Mitteilung von F. J. Moore und R. D. Gale<sup>32)</sup> über die gefärbten Salze Schiffscher Basen ist die Gruppe  $\text{—CH=N—}$  ein sehr schwacher Chromophor, für welchen das Radikal  $\text{—N(CH}_3)_2$  eine wirksame auxochrome Gruppe ist. Die Funktion des Doppelchromophors  $\text{O=C=C}$  prüften eingehend Fel. Zwayer und St. v. Kostanek<sup>33)</sup>; bei dieser Gelegenheit wurde die Frage: „Ist die Gruppe  $\text{—C}\equiv\text{C—}$  ein Chromophor?“ dahin beantwortet, daß anscheinend nur die Doppelbindung als Chromophor wirken kann, da bei der Umwandlung des Chalkons  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH=CH—CO.C}_6\text{H}_5$  in Phenylbenzoylacetylen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}\equiv\text{C.CO.C}_6\text{H}_5$  die gelbliche Farbe des erstgenannten Stoffes verschwindet. Anscheinend gibt es auf der andern Seite auch Chromophore ohne Doppelbindung: Hugo Kauffmann und J. Fritz<sup>34)</sup> fanden in den aromatischen Jodidchloriden, speziell in den vom Hydrochinondimethyläther derivierenden Vertretern dieser Körperklasse derartige Substanzen, die hellgelb bis rot gefärbt sind. Die Auxochromtheorie deutet dieses Verhalten durch folgende Formel:



Das Triphenylfulgid



existiert nach H. Stobbe<sup>35)</sup> in zwei verschiedenfarbigen Formen, einer für die Dunkelheit farbenkonstanten hellsten Form A und einer nur im Licht stabilen dunkelsten Form B; diese Phototropieerscheinungen zeigen viele Di- und Triarylfulgide und ebenso Vertreter anderer Körperklassen, wie das  $\beta$ -Tetrachlor- $\alpha$ -ketonaphthalin, welches durch ultraviolette Strahlen zu einer rotvioletten Modifikation erregt wird, welche durch gelbe oder grüne Strahlen in die farblose Form zurückverwandelt werden kann. Diese merkwürdigen phototropen Stoffe verhalten sich wie Akkumulatoren für Lichtenergie.

Da über die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und organischer Chemie in dieser Zeitschrift (21, 2027 [1908]) vor einiger Zeit ein ausführlicher Bericht von H. Ley erschienen ist, so kann ich mich hier auf einen Hinweis auf die Titel folgender Arbeiten beschränken: „Fluoreszenz und Farbe organischer Stoffe“<sup>36)</sup>, „Auffällige Fluoreszenzerscheinungen bei Pikrylverbindungen“<sup>37)</sup>, „Ultraviolette Fluoreszenz bei cyclischen Verbindungen“<sup>38)</sup>,

<sup>27)</sup> J. Am. Chem. Soc. **30**, 394.

<sup>28)</sup> Berl. Berichte **41**, 1335.

<sup>29)</sup> a. a. O. **41**, 4413.

<sup>30)</sup> Liebigs Ann. **359**, 1.

<sup>31)</sup> H. v. Liebig, Studien in der Tritanreihe, a. a. O. **360**, 128.

<sup>32)</sup> H. Ley, Berl. Berichte **41**, 1637.

<sup>33)</sup> H. Ley u. K. v. Engelhardt, a. a. O. **41**, 2988.

<sup>27)</sup> a. a. O. **41**, 1216.

<sup>28)</sup> Nach Kehrman (Berl. Berichte **41**, 2340) findet manchmal Farbänderung statt ohne Änderung der Konstitution des Chromophors.

<sup>29)</sup> A. Hantzsch, a. a. O. **41**, 1187.

<sup>30)</sup> J. chem. soc. **93**, 333.

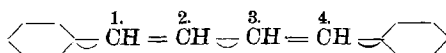
<sup>31)</sup> J. chem. soc. **93**, 532.

„Fluoreszenz und lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen nebst weiteren Beobachtungen über die Fluoreszenz organischer Substanzen“<sup>39)</sup>, „Fluoreszenz des hydrochinondisulfosauren Kaliums“<sup>40)</sup>, „Fluoreszenz beim Äthylen-cyanidoxalester“ (der erste fluoreszierende Körper der aliphatischen Reihe)<sup>41)</sup>.

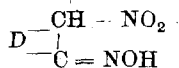
Mit dem Ausbau unserer Kenntnisse der ungesättigten Verbindungen sind wieder viele Forscher beschäftigt gewesen. Die gefärbten Halogenhydrine ungesättigter Ketone der aromatischen Reihe untersuchten L. Francesconi und G. Cusmano<sup>42)</sup>; es zeigte sich, daß bei gewöhnlicher Temperatur ebenso viele Molekeln HCl an die ungesättigten Ketone addiert werden, wie Doppelbindungen in  $\alpha$ ,  $\beta$ -Stellung vorhanden sind. Bei der Einwirkung von Wasserstoffsäuren entstehen zwei Reihen von Verbindungen, von denen die eine beständig und farblos, die andere unbeständig und gefärbt ist; in den farblosen Kombinationen sättigen die Wasserstoffsäuren die Kohlenstoffdoppelbindungen.

Einen neuen Fall von 1,4-Addition fanden H. Wieland und H. Stenzl<sup>43)</sup> in der Einwirkung von nitrosen Gasen auf Diphenylbutadien; es werden zwei Mol. NO<sub>2</sub> an den Enden des konjugierten Systems aufgenommen unter Bildung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(NO<sub>2</sub>).CH=CH.CH(NO<sub>2</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Diese ungesättigte Dinitroverbindung ist sehr geeignet, in das Bindungssystem des Ausgangsmaterials zurückzugehen, andererseits hat sie eine geringe Tendenz, in die hydrierte Reihe überzugehen. Dies soll sich daraus erklären, daß das Diphenylbutadien

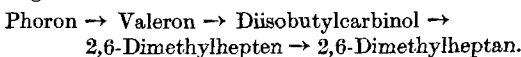


durch Ausgleich der Partialvalenzen von 1 und 4 mit den Restaffinitäten der Benzolringe einen besonders stark gesättigten, geradezu aromatischen Charakter habe, der einer partiellen Hydrierung widersteht. Das Dicyclopentadien (abgekürzt in der Formel mit D) gibt mit Stickstofftrioxyd ein Pseudonitrosit, das mit siedendem Alkohol ein Nitroxim



liefert.

Die Kondensationsreaktionen  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter Aldehyde mit Malonsäureester studierte H. Meermann<sup>44)</sup>.  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Ketone (Phoron und Mesityloxyd) werden bei Anwendung der Hydrierungsmethode von Sabatier und Senderens über verschiedene Zwischenstufen reduziert<sup>45)</sup>; die Umwandlung von Phoron verläuft z. B. nach folgendem Schema:



<sup>39)</sup> J. Stark und W. Staubing, Physikal. Zeitschr. **9**, 481, 661.

<sup>40)</sup> H. Kauffmann, Berl. Berichte **41**, 4422; vgl. auch 4396.

<sup>41)</sup> W. Wislicenus und P. Berg, a. a. O. **41**, 3757.

<sup>42)</sup> Gaz. chim. ital. **38**, 70.

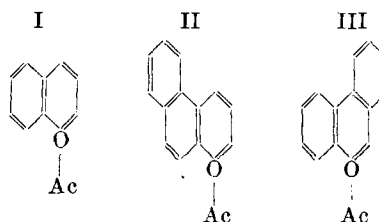
<sup>43)</sup> Liebigs Ann. **360**, 299.

<sup>44)</sup> Vgl. a. a. O. **360**, 323.

<sup>45)</sup> A. Skita, Berl. Berichte **41**, 2938.

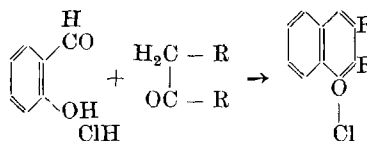
Durch Verwendung cyclischer Ketone ergibt sich ein einfacher Weg zur Darstellung cyclischer Kohlenwasserstoffe. Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen studierte Emil Fromm mit A. Willer und H. Baumhauer<sup>46)</sup>.

Die Lehre vom vierwertigen Sauerstoff in cyclischen Verbindungen haben H. Decker und Th. v. Fellenberg<sup>47)</sup> durch Beiträge zur Begründung der Oxoniumtheorie erweitert; es handelt sich um die den Salzen des Chinolins, Naphtochinolins und Phenanthridins sehr ähnlichen isologen Sauerstoffsalze des Phenopyryliums (I), Naphthopyryliums (II) und Diphenopyryliums (III)



Diphenopyrylium.

Phenopyryliumsalze (I) können bequem gewonnen werden durch Kondensation von Derivaten des Salicylaldehyds mit gewissen Aldehyden oder Ketonen, entsprechend dem allgemeinen Schema:



Für diese Salze, die weder Säureadditionsprodukte, noch Derivate des basischen Kohlenstoffs sein können und daher vierwertigen Sauerstoff enthalten müssen, werden die folgenden beiden allgemeinen Sätze aufgestellt: „Die Oxoniumsalze werden durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur hydrolysiert“, und „Sauerstoff büßt seine sekundären (supplementären) Valenzen allgemein bei niedrigerer Temperatur ein als Stickstoff (in den Ammoniumsalzen)“. Als einfachste Oxoniumsalze werden die Hydrate der Mineralsäuren, H<sub>3</sub>:OAc aufgefaßt; diese Anschauung bildet den Ausgangspunkt einer Theorie für die Bildung und Verseifung von Mineralsäureestern und Äthern.

Zwei Klassen von ungesättigten Verbindungen bieten immer noch ein besonderes Interesse, die Ketene mit dem Kohlensäureoxyd und das sogen. Triphenylmethyl. Hierüber ist folgendes zu berichten: H. Staudinger und H. W. Klever<sup>48)</sup> ist es nunmehr ebenfalls (vgl. den vorjährigen Bericht, diese Z. **21**, 1446 [1908]) gelungen, die Muttersubstanz der Kettenverbindungen, das einfachste Keten C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>49)</sup> zu fassen, und zwar durch Einwirkung von Zink auf Lösungen von Bromacetylbromid in Äther oder Essigester. Das

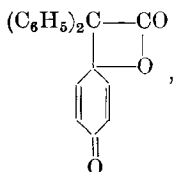
<sup>46)</sup> Vgl. Liebigs Ann. **361**, 302.

<sup>47)</sup> a. a. O. **364**, 1.

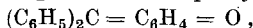
<sup>48)</sup> Berl. Berichte **41**, 594.

<sup>49)</sup> Vgl. N. T. M. Wilsmore und A. W. Stewart, a. a. O. **41**, 1025; über einige Reaktionen des Ketens, vgl. Proc. Chem. Soc. **24**, 77.

Keten  $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$  ist bei Zimmertemperatur ein Gas, das sich bei der Temperatur der flüssigen Luft zu einem schneeähnlichen Krystallpulver verdichten läßt und im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Ketenen farblos ist; es siedet bei  $-56^\circ$  und schmilzt bei  $-151^\circ$ , ist giftig und riecht unerträglich. Keten polymerisiert sich leicht mit verschiedenen Agenzien, z. B. mit Tertiärbasen, und liefert u. a. Dehydracetsäure, welche früher schon direkt von Wedekind<sup>50)</sup> aus Acetylchlorid mittels der Tertiärbasenreaktion erhalten wurde. Keten ist sehr reaktionsfähig, verbindet sich aber weder mit Tertiärbasen zu Ketenbasen, noch mit Körpern, die Doppelbindungen enthalten. Ebenso verhalten sich Methyl- und Äthylketen  $\text{CH}_3\cdot$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH} = \text{CO}$ , die jedoch nicht rein dargestellt werden können, und welchen das Kohlensuboxyd  $\text{OC} = \text{C} = \text{CO}$  zuzurechnen ist. Staudinger und Klever teilen auf Grund ihrer Erfahrungen die Ketene ein in Aldoketene (Aldene) und Ketoketene; erstere sind farblos, nicht autoxydabel und bilden keine Ketenbasen (hierher gehören Ketene, Methyl- und Äthylketen, sowie das Kohlensuboxyd); die Ketoketene sind gefärbt und autoxydabel, bilden Ketenbasen, lagern sich an Doppelbindungen an usw. (hierher gehören die disubstituierten Ketene). Die Addition von hydroxylhaltigen Körpern, der Halogene usw. ist beiden Ketenklassen eigentümlich<sup>51)</sup>. Eine neue Ketenreaktion fand Staudinger<sup>52)</sup> bei der Einwirkung auf Carbonylverbindungen mit benachbarten Doppelbindungen: Chinon liefert mit Diphenylketen das  $\beta$ -Lacton des 4-Diphenylcarboxymethylchinols



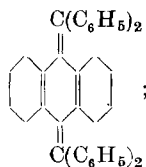
das einerseits bei vorsichtigem Erwärmen im Vakuum unter  $\text{CO}_2$ -Verlust in Diphenylchinomethan



andererseits beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Chinon in Tetraphenylchinodimethan



übergeht. Letztere Reaktion wird durch Annahme eines intermediären Dilactons erklärt. Beim Erhitzen von Ketenchinolin mit Anthrachinon entsteht ein farbloser Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $\text{C}_{40}\text{H}_{20}$ , Tetraphenylantrachinondimethan



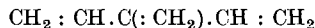
<sup>50)</sup> Vgl. Liebigs Ann. **323**, 246; Keten liefert umgekehrt mit Chlorwasserstoff Acetylchlorid zurück.

<sup>51)</sup> Vgl. Berl. Berichte **41**, 946.

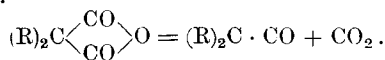
<sup>52)</sup> a. a. O. **41**, 1355.

eine solche Verbindung sollte indessen als chinoider Kohlenwasserstoff gefärbt sein.

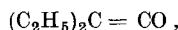
Gefärbte Kohlenwasserstoffe erhält man durch Kondensation von Ketoketenen mit Dibenzalacetone und ähnlichen Verbindungen; dieselben leiten sich von dem  $\gamma$ -Methylen- $\alpha$ ,  $\delta$ -pentadien



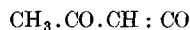
ab, welches in bezug auf die Lage der Doppelbindungen den Thieleschen Fulvenen ähnlich konstituiert ist. Die neuen Verbindungen — „offene Fulvene“ — verhalten sich auch hinsichtlich Färbung, Autoxydation usw. analog wie die Fulvene<sup>53)</sup>. Eine neue Methode zur Darstellung von Ketenen fanden Staudinger und Ott<sup>54)</sup> beim Erhitzen von Dialkylmalonsäureanhydriden, welche ihrerseits aus Malonsäurehalbchloriden durch Erhitzen im Vakuum gewonnen werden. Die erstgenannte Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



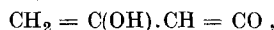
Bei sehr langsamem Erhitzen kann man auch direkt von den Malonsäurehalbchloriden ausgehen. Neugewonnen wurde so das Diäthylketen



welches bei  $91$ — $92^\circ$  siedet und beständiger ist als das niedere Homologe. Ein Polymeres des einfachsten Ketens ist nach F. Chick und N. Th. M. Wilsmore das Acetylketen

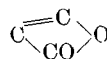


oder



welches bei  $-6$  bis  $-7^\circ$  schmilzt und bei  $126^\circ$  bis  $127^\circ$  siedet. Zum Unterschied vom Keten reagiert es nicht mehr mit hydroxylhaltigen Verbindungen<sup>55)</sup>.

Das Kohlensuboxyd  $\text{CO} = \text{C} = \text{CO}$  ist als Aldoketen (s. o.) den Ketenen anzuschließen, zumal es nach der Staudingerschen Methode, nämlich durch Einwirkung von Zink auf Dibrommalonsäurechlorid und Dibrommalonsäurebromid dargestellt werden kann; letzteres entsteht umgekehrt durch Anlagerung von vier Bromatomen an Kohlensuboxyd<sup>56)</sup>. Über die Konstitution des Kohlensuboxyds entstand eine Diskussion zwischen O. Diels und A. Michael; ersterer<sup>57)</sup> hält auf Grund refraktometrischer Untersuchungen die symmetrische Formel (s. o.) aufrecht; letzterer<sup>58)</sup> schlägt den Namen Tricarbodioxyd vor. Die Michael'sche Formel



kann wohl jetzt als erledigt gelten, nachdem die Analogie mit den Ketenen, Addition von 4 Bromatomen zu Dibrommalonsäurebromid, ferner die Entstehung von Ketenen aus Malonsäureanhydriden

<sup>53)</sup> Vgl. H. Staudinger, Berl. Berichte **41**, 1493.

<sup>54)</sup> a. a. O. **41**, 2280.

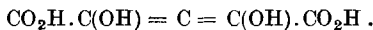
<sup>55)</sup> Vgl. J. chem. soc. **93**, 946.

<sup>56)</sup> Vgl. Staudinger und Klever, Berl. Berichte **41**, 906, 4461.

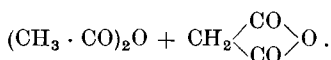
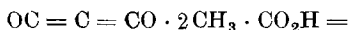
<sup>57)</sup> a. a. O. **41**, 82, 1233.

<sup>58)</sup> a. a. O. **41**, 925.

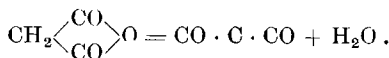
(s. o.) feststeht. O. Diels und L. Lalin<sup>59)</sup> beobachteten Additionsverbindungen des Kohlensuboxyds mit Ameisensäure und Essigsäure; die Verbindung mit zwei Mol. Ameisensäure hat vielleicht die Konstitutionsformel



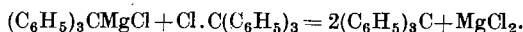
Das Produkt aus Essigsäure spaltet schon bei niedriger Temperatur Essigsäureanhydrid ab und hinterläßt einen Sirup, der wahrscheinlich aus monomolekularem Malonsäureanhydrid besteht, entsprechend der Zersetzungsgleichung:



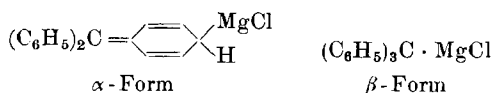
Eine neue Bildungsweise des Kohlensuboxyds entdeckten endlich H. Staudinger und St. Bereza<sup>60)</sup>, als sie versuchten, das Malonsäureanhydrid aus Malonylchlorid durch Einwirkung von Metalloxyden oder Silbersalzen darzustellen. Es entstand stets Kohlensuboxyd, jedenfalls aus zunächst gebildetem Malonsäureanhydrid (unter Abspaltung von Wasser):



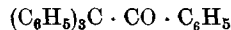
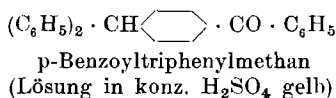
Die „Triphenylmethylfrage“ ist noch immer nicht völlig geklärt. Eine Darstellung von Triphenylmethyl durch Umsetzung der Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans mit überschüssigem Triphenylchlormethan bei Gegenwart von Jod in einer Wasserstoffatmosphäre beschrieb Julius Schmidlin<sup>61)</sup>:



Aus 20 g der Chlorverbindung erhält man 5 bis 10 g Triphenylmethyl, das frisch bereitet farblos ist. Aus der Existenz von zwei isomeren Magnesiumverbindungen des Triphenylchlormethans



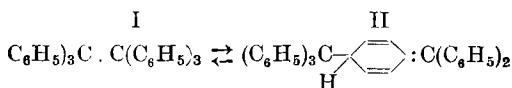
von denen die  $\alpha$ -Form sich beim Erhitzen leicht in die stabile  $\beta$ -Form umlagert, leitet J. Schmidlin die Berechtigung der Jacobson'schen Formel für das Triphenylmethyl ab<sup>62)</sup>. Die beiden Isomeren unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Benzaldehyd voneinander: von den entstehenden Derivaten trägt nämlich das eine (von der  $\alpha$ -Form stammend) die Benzoylgruppe in p-Stellung, während das andere (von der  $\beta$ -Form stammend) denselben am Methankohlenstoff gebunden enthält, wie aus den beiden folgenden Formeln zu ersehen ist:



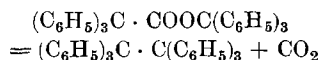
$\beta$ -Benzpinakolin

(Lösung in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> farblos).

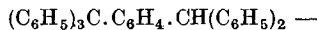
In den gelben Lösungen von reinem Triphenylmethyl existieren nebeneinander zwei chemische Individuen, ein farbloses und ein farbiges, welche in einem vom Lösungsmittel und von der Temperatur abhängigen Gleichgewichte zueinander stehen; letzteres verschiebt sich mit Temperaturerhöhung zugunsten der farbigen Modifikation. Die farblose Form beträgt etwa das Zehnfache der farbigen, welche sich kaum von einem Farbstoff unterscheiden dürfte. Die gelbe Modifikation ist leichter löslich und oxydabel. Diese Beobachtungen sprechen zugunsten von Anschauungen, die von Gomberg schon angedeutet, von Tschitschibabin in bestimmter Form geäußert worden sind. Bei Annahme der chinoiden Formel von Jacobson für die farbige Modifikation läßt sich nach Schmidlin<sup>63)</sup> das Gleichgewicht der beiden Triphenylmethylformen durch folgendes Schema darstellen:



Definitiv bewiesen wäre diese Formulierung, wenn die beiden Modifikationen von den beiden isomeren Magnesiumverbindungen abzuleiten wären; bisher konnte aber nur das Entstehen der gefärbten Form aus der  $\alpha$ -Magnesiumverbindung bewiesen werden. Im übrigen bleibt also noch die Frage zu lösen, ob die farblose Form (I) das alte Hexaphenyläthan ist oder nicht; eine Synthese dieses vielgesuchten Körpers durch Erhitzen des Triphenylmethinesters der Triphenylessigsäure im Sinne der Gleichung:



läßt sich nach R. Anschütz nicht ausführen<sup>64)</sup>. Das vermeintliche Hexaphenyläthan — in Wirklichkeit p-Benzhydriyltetraphenylmethan



hat Tschitschibabin<sup>65)</sup> nunmehr auch synthetisch aus dem entsprechenden Carbinol gewonnen, welches durch Umsetzung von Benzoyltriphenylmethan mit Phenylmagnesiumbromid dargestellt wird.

#### Tautomerie und Desmotropie.

A. Michael<sup>66)</sup> hat seine Anschauungen über Desmotropie und Merotropie in einer Reihe von Abhandlungen niedergelegt. Michael weist u. a. darauf hin, daß unter dem Namen „Tautomerie“ zwei ganz verschiedene Phänomene vereinigt sind; die eine derselben — die Desmotropie — besteht in einem intramolekularen Stellungswechsel des Wasserstoffs, die andere — Merotropie — darin, daß eine Verbindung von stabiler Konstitution in das Derivat einer isomeren Substanz übergeht. Beide Er-

<sup>59)</sup> a. a. O. **41**, 3426.

<sup>60)</sup> a. a. O. **41**, 4461.

<sup>61)</sup> a. a. O. **41**, 423.

<sup>62)</sup> a. a. O. **41**, 430.

<sup>63)</sup> a. a. O. **41**, 2471.

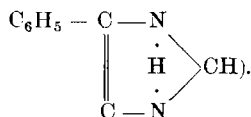
<sup>64)</sup> Liebigs Ann. **359**, 196.

<sup>65)</sup> Berl. Berichte **41**, 2421.

<sup>66)</sup> Liebigs Ann. **363**, 20.

scheinungen sind durch das Streben der betreffenden Systeme bedingt, die chemischen Kräfte ihrer Atome möglichst vollständig zu neutralisieren; sie sind dem Gesetz der „Entropie“ untergeordnet, mit deren Vermehrung jeder freiwillige chemische Vorgang abläuft. Michael hat dieses Gesetz schon früher durch das zweckmäßigere „Neutralisationsgesetz“ ersetzt; danach ist für das Zustandekommen einer chemischen Reaktion ein hinreichendes „chemisches Potential“ erforderlich, welches wiederum von der freien chemischen Energie und der Affinität der aufeinander wirkenden Atome abhängig ist. Auf dieser Grundlage diskutiert Michael die Stabilitätsverhältnisse der Desmotropen, insbesondere der Enole und der Ketoformen; Enole sind z. B. stabil, wenn einerseits in der theoretisch möglichen Ketoform durch Säureradikale oder Alkyle und Aryle die Affinität zwischen Methinkohlenstoff und Wasserstoff der Gruppe CH-CO gelockert wird, und andererseits ein zur Umlagerung hinreichendes chemisches Potential zwischen Carbonyl und diesem Wasserstoffatom besteht. Diese Ansichten, die hier nur kurz angedeutet werden konnten, werden durch verschiedene experimentelle Belege begründet; es handelt sich hauptsächlich um eine Kritik der verschiedenen Reagenzien zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketoderivaten oder zur Feststellung der Konstitution merotroper Verbindungen; die betreffenden Reagenzien sind tertiäre Amine, Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und Phenylisocyanat<sup>67)</sup>.

Von tautomeren Stoffen, die im vergangenen Jahre näher untersucht wurden, erwähne ich die folgenden: die Cyanderivate<sup>68)</sup>, Cyanwasserstoff<sup>69)</sup> (derselbe bildet mit Tertiärbasen keine Salze und muß daher — im Gegensatz zu den Ansichten anderer Forscher — die Nitrilform  $H-C\equiv N$  besitzen), das Succinylchlorid<sup>70)</sup>, die beiden desmotropen Formen des Methylcyclohexenondicarbonsäureesters<sup>71)</sup> (der erste experimentell bewiesene Fall von Desmotropie in Dampfform), die cyclischen Monoketone<sup>72)</sup> (alle ein kernigen Ketone gehen beim Erhitzen mit Säureanhydriden bis zu einem gewissen Betrage in Enolester über) und die Imidazole<sup>73)</sup> (virtuelle Tautomerie mit unbestimmter Stellung des Wasserstoffatoms zwischen den beiden Stickstoffatomen, z. B. im Methylphenylimidazol



Desmotropie und Fluoreszenz beim Äthylencyanid-oxalester entdeckten W. Wislicenus und P.

<sup>67)</sup> Vgl. a. a. O. **363**, 36—106.

<sup>68)</sup> H. Guillemand, Ann. Chim. et Phys. [8] **14**, 311.

<sup>69)</sup> A. Michael und H. Hibbert, Liebigs Ann. **364**, 64.

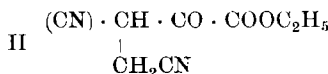
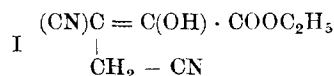
<sup>70)</sup> R. Mayer und K. Marx, Berl. Berichte **41**, 2459.

<sup>71)</sup> P. Rabe, Liebigs Ann. **360**, 289.

<sup>72)</sup> C. Mannich und V. H. Hancu, Berl. Berichte **41**, 564.

<sup>73)</sup> S. Gabriel, a. a. O. **41**, 1926.

Berg<sup>74)</sup>; die  $\alpha$ -Form (Enol, Formel I) ist farblos und fluoresciert nicht,



die  $\beta$ -Form (Ketoform, Formel II) bildet gelbliche Nadeln und fluoresciert blauviolett; letztere Tatsache ist von Bedeutung, da bisher kein fluoreszierender Körper der aliphatischen Reihe bekannt ist, und bildet den ersten Beleg für eine entsprechende Konsequenz der Starkschen Fluoreszenztheorie<sup>75)</sup>. Die Reaktionen tautomerer Säuren und Salze der Urazolreihe mit Diazomethan und Alkylhaloiden studierten Acree, Johnson, Brunel, Shadinger und Nirdlinger<sup>76)</sup>. Endlich sei erwähnt, daß K. Auwers<sup>77)</sup> den von Oddo eingeführten Begriff der „Mesohydrie“ für unhaltbar erklärte, indem er die mesohydrische Formel des Benzolazoeugenols widerlegte.

### Stereochemie.

#### a) Stereochemie des Kohlenstoffs.

Es liegen aus dem Berichtsjahre besonders zahlreiche Arbeiten allgemeiner und spezieller Natur vor. Das Problem der totalen asymmetrischen Synthese behandelten F. Henle und H. Haack<sup>78)</sup> von einem neuen Gesichtspunkte aus, indem sie Reaktionen — wie die Kohlensäureabsplattung aus substituierten Malonsäuren, Cyaneessigsäuren usw. — auswählten, die überhaupt erst durch Licht ausgelöst werden. Das Ergebnis war negativ. Um das primäre Auftreten optisch-aktiver Stoffe in der Pflanze auf asymmetrische Lichtwirkung und auf den Erdmagnetismus zurückzuführen, genügt nach Ansicht der beiden Autoren die Annahme, daß schon das gewöhnliche Licht durch den Erdmagnetismus gedreht oder gedreht wird. Dem Einwand, daß dann auf der nördlichen und südlichen Halbkugel die optischen Antipoden entstehen müßten, begegnen sie durch die Überlegung, daß der Drehsinn des Lichts nur durch die dem Magnetismus konformen Ampèreschen Ströme bestimmt wird und von der Einfallsrichtung des Strahls unabhängig ist. Durch Enzyme, die selbst aktiv sind, können relativ leicht asymmetrische Synthesen bewirkt werden; so entsteht aus Benzaldehyd und Blausäure unter dem Einfluß des Emulsins d-Benzaldehydcyanhydrin, aus welcher aktive Mandelsäure gewonnen werden kann<sup>79)</sup>. J. Ostromisslensky<sup>80)</sup> beschreibt eine Trennungsmethode, um racemische Verbindungen und d,l-Konglomerate zu unterscheiden; man impft die übersättigte Lösung des zu prüfenden Körpers mit einer geeigneten Substanz (die nicht

<sup>74)</sup> Berl. Berichte **41**, 3757.

<sup>75)</sup> Vgl. Physikal. Zeitschr. **9**, 661.

<sup>76)</sup> Berl. Berichte **41**, 3199.

<sup>77)</sup> a. a. O. **41**, 403.

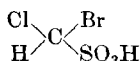
<sup>78)</sup> a. a. O. **41**, 4261.

<sup>79)</sup> Vgl. L. Rosenthaler, Biochem. Zeitschrift **14**, 238.

<sup>80)</sup> Berl. Berichte **41**, 3035.

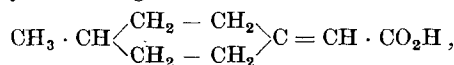
optisch-aktiv zu sein braucht); erweist sich das abgeschiedene Krystallmagma als aktiv, so liegt ein d, l-Konglomerat vor. In bezug auf die Entstehung der ursprünglichen optischen Aktivität vieler natürlicher Stoffe wird die Ansicht vertreten, daß dieselbe ohne Mitwirkung eines organisierten Wesens denkbar ist.

A. Ladenburg setzte seine Studien über partielle Racemie fort<sup>81)</sup>. Eine Modifikation der Guyeschen Hypothese über die Beziehung zwischen dem Drehungsvermögen und der chemischen Konstitution optisch-aktiver Körper versuchten D. Hardin und S. Sikorsky; zu dem Zweck wird ein neuer Begriff eingeführt, das „Atomprodukt“, d. i. das Atomgewicht eines Elements, dividiert durch den Abstand von einem Kohlenstoffatom. Der Sinn der Drehung soll abhängen von der relativen Lage des Schwerpunktes der Molekel zu einer Ebene, die durch den Mittelpunkt der Molekel geht und diejenigen beiden Tetraederkanten in der Mitte schneidet, welche von der Ecke mit dem schwersten Radikal ausgehend auf die beiden nächst schweren zulaufen<sup>82)</sup>. Die optische Aktivität von Verbindungen von einfacher Molekularstruktur behandelten W. J. Pope und J. Read<sup>83)</sup>; Versuche, Chlorsulfoessigsäure und Chlorbrommethansulfosäure

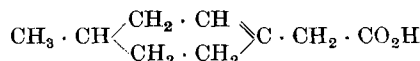


in die optischen Komponenten zu zerlegen, waren resultatlos. Sollten sich solche Beobachtungen vermehren, so wäre das ein Anzeichen dafür, daß die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms allein nicht genügt, um Aktivität zu erzeugen. G. Bredig und K. Fayans<sup>84)</sup> untersuchten den Zerfall der optisch-aktiven Camphocarbonsäuren (in Camphen und Kohlendioxyd) kinetisch, nicht nur in indifferenten Lösungsmitteln, sondern auch bei Zusatz von Nicotin: die d-Säure zersetzt sich in Nicotin um ca. 13% schneller, als die l-Säure. Daraus folgt, daß die stereochemischen Verhältnisse bei der Katalyse optisch-aktiver oder asymmetrischer Katalysatoren, wie Nicotin, durchaus der stereochemischen Sachlage oder der Enzymwirkung ähneln (intermediäre spezifische Bindung zwischen Katalysator und Substrat); ebenso läßt sich beim Zerfall der inaktiven Camphocarbonsäure in Gegenwart eines aktiven Katalysators das Auftreten vorübergehender optischer Aktivität voraussehen. Emil Fischer hat wieder (in Gemeinschaft mit H. Scheibler) Beiträge zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung (vgl. den vorjährigen Bericht, diese Z. 21, 1448) geliefert<sup>85)</sup>; das Ergebnis ist, daß diese optische Umkehrung ein kompliziertes Phänomen ist, und daß man die Schlüsse, die sich bei Substitution am asymmetrischen Kohlenstoff in bezug auf die Konfiguration der neuentstandenen Körper ergeben, vor-

läufig mit größter Vorsicht aufzunehmen hat. Die Frage der Spaltbarkeit der Allenverbindungen vom Typus  $(R^1)(R^2)C=C=C(R^3)(R^4)$  (vgl. Markwald und Meth, Berl. Berichte 39, 2404, sowie den Bericht über das Jahr 1906, diese Z. 20, 1096) muß wieder als offen angesehen werden, nachdem Harding, Haworth und W. H. Perkin jun.<sup>86)</sup> den Nachweis erbracht haben, daß die seinerzeit aktivierte Substanz nicht 1-Methylcyclohexylen-4-essigsäure

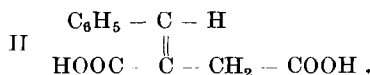
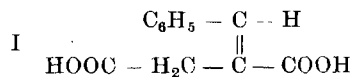


sondern 1-Methyl-Δ<sup>3</sup>-cyclohexen-4-essigsäure



ist; letztere enthält aber ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Ephedrin und Pseudoephedrin stellen nach H. Emde einen Fall ungleichhäftiger Asymmetrie dar; da beiden Alkaloiden dieselbe Strukturformel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  zuerkannt wird, so liegt Stereoisomerie vor<sup>87)</sup>.

Von erfolgreichen Spaltungen seien erwähnt diejenige der α-Aminophenylessigsäure<sup>88)</sup>, und der 3-Methylpentansäure<sup>89)</sup> (d- und l-Caprinsäure). Das l-Benzoin haben Alex. Mc. Kenzie und H. Wren<sup>90)</sup> durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf l-Mandelsäureamid gewonnen; die spezif. Drehung in Aceton beträgt  $-117,5^\circ$ . Die Konfiguration der geometrisch-isomeren Phenylitaconsäure (I) und Phenylaticonsäure (II) wurde von H. Stobbe und O. Horn<sup>91)</sup> entsprechend den beiden folgenden Projektionsformeln ermittelt:



Die Phenylaticonsäure (II) läßt sich durch konz. Schwefelsäure glatt indonisieren, während die Phenylitaconsäure kein Indon, wohl aber ein farbloses Anhydrid liefert. Den stereochemischen Verlauf der Addition von Chlor zu Crotonsäure untersuchten A. Michael und O. D. E. Bunge<sup>92)</sup>. Isomeriefälle bei Disulfiden, die sich nur durch Annahme von Raumisomerie erklären lassen, beobachtete O. Hinsberg<sup>93)</sup>.

Das bekannte Victor Meyersche Estergesetz hat durch kinetische Untersuchungen von M. A. Rosanoff und W. L. Prager<sup>94)</sup> eine sehr erhebliche Modifikation erfahren; es wird dem Gesetz jetzt folgende Form gegeben: „Aromatische Säuren, bei denen eine oder beide der der Carboxyl-

<sup>81)</sup> Vgl. Ladenburg und Hermann, a. a. O. 41, 966.

<sup>82)</sup> J. Chim. phys. 6, 179.

<sup>83)</sup> J. chem. soc. 93, 794.

<sup>84)</sup> Berl. Berichte 41, 752.

<sup>85)</sup> Vgl. a. a. O. 41, 889, 2891; vgl. auch Alex. McKenzie und G. W. Clough, J. chem. soc. 93, 811.

<sup>86)</sup> J. chem. soc. 93, 1943.

<sup>87)</sup> Vgl. Ar. d. Pharmacie 245, 662.

<sup>88)</sup> E. Fischer und Weichhold, Berl. Berichte 41, 1286, und M. Betti und M. Mayer, a. a. O. 41, 2071.

<sup>89)</sup> C. Neuberg und B. Rewald, Biochem. Zeitschr. 9, 403.

<sup>90)</sup> J. chem. soc. 93, 309.

<sup>91)</sup> Berl. Berichte 41, 3938.

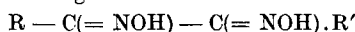
<sup>92)</sup> Vgl. a. a. O. 41, 2907.

<sup>93)</sup> a. a. O. 41, 626.

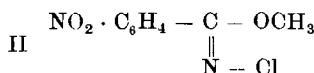
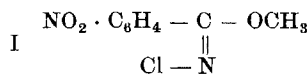
gruppe benachbarten Stellungen durch substituierende Gruppen besetzt sind, vereinigen sich mit Alkoholen langsamer, aber nicht in geringerem Grade, als anders konstituierte Säuren.“ Es ist sehr bemerkenswert, daß Säuren, die bisher als durch Alkohol und Salzsäure nicht esterifizierbar betrachtet wurden, durch Erhitzen unter Druck mit Alkohol allein in beliebigem Grade verestert werden können. Die Hypothese der stereochemischen Hinderung ist also in diesen Fällen nicht mehr haltbar.

#### b) Stereochemie des Stickstoffs.

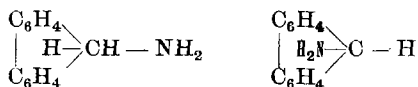
In bezug auf die geometrische Isomerie des dreiwertigen Stickstoffs ist folgendes hervorzuheben: eine Methode zur Konfigurationsbestimmung bei  $\alpha$ -Dioximen hat L. Tschugajew<sup>95)</sup> angegeben: von den vier theoretischen möglichen Dioximen der allgemeinen Formel



gibt nur die syn-Form charakteristische Komplexverbindungen mit Nickel-, Kobalt- usw. Salzen, nicht aber die anti-Form; so wurde die Konfiguration der Cuminal- und Anisyldioxime ermittelt. Weitere Fälle von Syn- und Antistereoisomerie bei den Chloriminoestern, wie



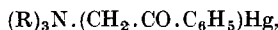
beobachtete Julius Stieglitz<sup>96)</sup>; diese Stereoisomeren, welche ineinander übergeführt werden können, sind die ersten geometrisch-isomeren Stickstoffverbindungen, in welchen die dritte Stickstoffvalenz mit einem Element besetzt ist. Bei der Reduktion des Fluorenonoxims entstehen zwei isomere 9-Aminofluorene — analog den beiden früher beschriebenen Acetylderivaten des 9-Oxyfluorens<sup>97)</sup>, welche Jul. Schmidt und H. Stützel<sup>98)</sup> im Sinne folgender Formeln:



als stereoisomer auffassen. Es ist nicht recht einzusehen, welche Art von geometrischer Isomerie hier gemeint sein soll; denn diese Formeln treffen weder für den Fumar-Maleinsäuretypus, noch für den Cis-Transstypus der ringförmigen Verbindungen zu. Vielleicht liegt hier ein neues Isomerieprinzip vor.

Über den fünfwertigen asymmetrischen Stickstoff ist folgendes zu berichten: H. O. Jones<sup>99)</sup> gelang es nunmehr, die in der praktischen Stereochemie des Kohlenstoffs so oft bewährte Wein-

säure auch für den Stickstoff nutzbar zu machen, indem er durch 20fache Krystallisation des sauren d-Tartrates der Äthyl-phenyl-benzyl-methylammoniumbase höhere Drehwerte für das basische Ion ( $[\text{M}]_D = -282^\circ$ ) erzielte, als es bisher möglich war. Phenacylammoniumsalze vom Typus



deren Existenz bisher nicht sicher war, erwiesen sich als relativ beständig; die zugehörigen Basen konnten aber bisher nicht in die optischen Komponenten zerlegt werden<sup>100)</sup>. H. O. Jones und seine Mitarbeiter haben homologe Reihen von asymmetrischen Ammoniumbasen dargestellt, in denen das paraständige Wasserstoffatom eines Benzolkerns durch Brom substituiert ist. Die Molekularrotation in der Bromphenylreihe ist stets (abgesehen von der Äthylverbindung) größer als in der Phenylreihe; das Maximum liegt bei der Propylverbindung<sup>101)</sup>. Der Einfluß der Konstitution auf die Größe der Molekularrehungen der Ionen ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:

	n. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		i. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>
	85,6°	253°	55°	323°
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · Br)(CH <sub>3</sub> ) . . .	98°	309,4°	96°	—
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) . . .				166°
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · Br)(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) . . .				191,1°

Eine einfache Beziehung zwischen dem Asymmetrieprodukt und dem Drehungsvermögen (Guyesche Hypothese) ließ sich nirgends auffinden; es zeigt sich, daß die Konstitution der Radikale einen viel größeren Einfluß auf das Drehvermögen hat, als die Masse<sup>102)</sup>. Nach den bisherigen Erfahrungen schienen quartäre Ammoniumbasen mit zwei gleichen Radikalen N(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)(R<sub>3</sub>)OH nicht in Spiegelbildformen zu existieren (vgl. van 't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 3. Aufl., S. 120); J. Meisenheimer<sup>103)</sup> hat nunmehr Beobachtungen über einen Typus von aktiven Ammoniumbasen gemacht, in denen zwei Valenzen des fünfwertigen Stickstoffatoms an das gleiche Radikal (Sauerstoff oder zwei Hydroxylgruppen) gebunden sind; es handelt sich um das Methyl-äthyl-phenylaminooxyd (I) und das Methyl-äthyl-phenyl-hydroxylammoniumhydroxyd (II)



Bei Annahme einer tetraedrischen Konfiguration des Stickstoffatoms (wobei dem fünften Radikal wegen seiner besonderen Eigenschaften kein bestimmter Platz zuerteilt werden soll) erklärt sich die Aktivität durch die Ungleichheit der vier Radikale CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und OH, womit natürlich die Ungleichwertigkeit der beiden Hydroxylgruppen — eine nichtionisierbare und eine ionisierbare — zum Ausdruck gebracht wird. Dieser Typus fügt

<sup>94)</sup> J. Am. Chem. Soc. **30**, 1895; vgl. auch W. L. Prager, a. a. O. **30**, 1908.

<sup>95)</sup> Berl. Berichte **41**, 1678.

<sup>96)</sup> Am. Chem. J. **40**, 36; vgl. W. S. Hilpert, a. a. O. **40**, 150.

<sup>97)</sup> Jul. Schmidt und Mezger, Berl. Berichte **33**, 3895 (1907).

<sup>98)</sup> a. a. O. **41**, 1243.

<sup>99)</sup> Proc. Cambr. Philos. Soc. **14**, 376.

<sup>100)</sup> E. Wedekind, Berl. Berichte **41**, 2802.

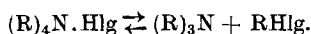
<sup>101)</sup> Jones und Hill, J. chem. soc. **93**, 295; eine homologe Reihe mit dem n-Butylradikal teilt R. W. Everatt dar; vgl. a. a. O. **93**, 1225.

sich also noch nicht ganz obigem Schema mit zwei gleichen Radikalen.

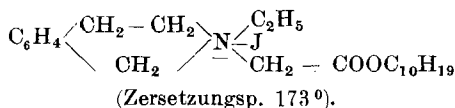
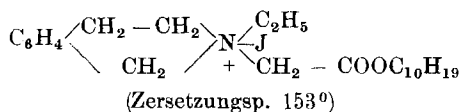
Das auffallendste Merkmal der optisch-aktiven Ammoniumverbindungen, die sog. *Autoracemisation*, wurde weiter verfolgt und der Mechanismus dieses Phänomens aufgeklärt. E. Wedekind, O. Wedekind und F. Paschke<sup>104)</sup> zeigten, daß die Racemisationsgeschwindigkeit nicht nur vom Lösungsmittel, sondern auch von der Natur der Anionen der betreffenden Salze abhängt; der Drehungsverlust tritt nämlich nur bei den Halogeniden ein, und zwar mit zunehmender Geschwindigkeit vom Chlorid über das Bromid zum Jodid. Bei dem d-Propyl-methyl-benzyl-phenylammonium ergaben sich bei 25° folgende Geschwindigkeitsverhältnisse:

Chlorid : Bromid : Jodid = 1 : 5 : 25.

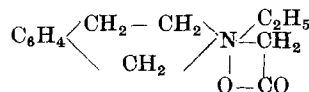
E. Wedekind und F. Paschke<sup>105)</sup> haben dann den Vorgang, der mit einer Zersetzung zusammenhängen mußte, kinetisch untersucht, und zwar auf titrimetrischem, gewichtsanalytischem und kryoskopischem Wege; es zeigte sich, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Inaktivierung und der Zersetzung genügend übereinstimmen; d. h., die Ammoniumhaloidsalze zerfallen in den untersuchten Lösungsmitteln in Tertiärbasen und Halogenalkyle, ein Vorgang, der sich bei den aktiven Modifikationen zugleich durch eine Drehungsabnahme von gleicher Geschwindigkeit zu erkennen gibt. Man hat also einen umkehrbaren Vorgang, der durch folgendes Schema dargestellt wird:



Einen neuen Fall von Stereoisomerie durch Kombination von asymmetrischem Stickstoff mit asymmetrischem Kohlenstoff fanden E. und O. Wedekind<sup>106)</sup>: der N-Äthyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester zerfällt beim Umkrystallisieren in zwei Fraktionen von verschiedener Löslichkeit, optischer Drehung usw. Die stereoisomeren Jodide werden durch folgende Symbole repräsentiert:



Aus beiden Salzen kann durch eine einfache Reaktion (Selbstverseifung mittels Silberoxyd) der aktive Kohlenstoffrest entfernt werden, so daß die zugrunde liegenden aktiven Stickstoffkomplexe in Form der Betaine



zurückbleiben, und zwar ist das aus dem höher schmelzenden Jodid stammende Betain linksdrehend, während das andere nach rechts dreht. Eine asymmetrische Synthese von Ammoniumsalzen in optisch-aktiven Lösungsmitteln hat sich nicht realisieren lassen; es muß offenbar eine — wenn auch nur lockere — Verknüpfung des kohlenstoffaktiven Restes mit dem Ammoniumradikal vorhanden sein. Nach M. Scholtz<sup>107)</sup> ist für das Auftreten von Stereoisomeren bei Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff und fünfwertigem, asymmetrischem Stickstoff das Vorhandensein einer Methylgruppe hinderlich, gleichgültig, ob dieselbe direkt am asymmetrischen Stickstoffatom oder als Substituent im heterocyclischen Ring haftet; diese Gruppe bewirkt die vollkommene Labilität des einen isomeren Salzes, was übrigens auch für den oben zitierten Isomeriefall von E. und O. Wedekind zutrifft.

#### c) Stereochemie des Siliciums.

F. S. Kipping<sup>108)</sup> konnte seine früheren Versuche über die Aktivität von asymmetrischen Siliciumverbindungen bestätigen: das Natriumsalz der d-Benzyl-äthyl-propyl-silicyloxydisulfosäure  $\text{Na}_2.\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_7\text{Si}_2\text{S}_2$  zeigt in wässriger Methylalkohol  $[\alpha]_D = +5.2^\circ$ , das Natriumsalz der l-Säure  $[\alpha]_D = -4.2^\circ$ . Ebenso zeigen die Natriumsalze des d- und l-Sulfobenzyl-äthylisobutylsilicyloxyds die Drehungen  $[\alpha]_D = +10.4^\circ$  und  $-10.5^\circ$ <sup>109)</sup>. Die Spiegelbildnatur asymmetrischer Siliciumderivate ist also als ein gesicherter Bestand der Stereochemie zu betrachten.

#### Spezielle organische Chemie.

Die Ausbeute an Arbeiten aus der allgemeinen organischen Chemie war diesmal so groß, daß ich mir in bezug auf spezielle Untersuchungen noch größere Beschränkung auferlegen muß, als in den früheren Jahren. Die Kapitel Terpene, Alkaloide, Farbstoffchemie und physiologische Chemie fallen ganz fort, da hierüber besondere Berichte erstattet werden.

Ich beginne wieder mit einem Überblick über Untersuchungen, die auf Grund oder mit Hilfe der Grignardschen Reaktion ausgeführt sind, soweit dieselben nicht an anderer Stelle erwähnt wurden oder noch zu erörtern sind.

Einige empirische Regeln für die Ausführung von Synthesen mittels metallorganischer Verbindungen stellte J. Zeltner<sup>110)</sup> auf, während W. Tschelinzew den Mechanismus der gegenseitigen Umwandlung der Magnesium-Ammonium- und Magnesium-Oxonium-Komplexverbindungen erörterte<sup>111)</sup>. J. F. Spencer und E. M. Skokes<sup>112)</sup>

<sup>102)</sup> Vgl. R. W. Everatt und H. O. Jones, J. chem. soc. **93**, 1789.

<sup>103)</sup> Berl. Berichte **41**, 3966.

<sup>104)</sup> Berl. Berichte **41**, 1029.

<sup>105)</sup> a. a. O. **41**, 2659; vgl. auch H. v. Halban, a. a. O. **41**, 2417.

<sup>106)</sup> a. a. O. **41**, 456.

<sup>107)</sup> a. a. O. **41**, 2005.

<sup>108)</sup> J. chem. soc. **93**, 457.

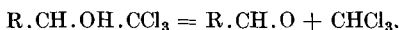
<sup>109)</sup> B. D. W. Luff und F. S. Kipping, a. a. O. **93**, 2090.

<sup>110)</sup> Vgl. J. prakt. Chem. [2] **77**, 393.

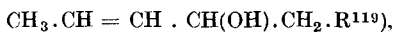
<sup>111)</sup> Berl. Berichte **41**, 646.

<sup>112)</sup> J. chem. soc. **93**, 68.

zeigten, daß bei der direkten Reaktion zwischen Arylhalogeniden und Magnesium — also bei Ausschluß von Äther — Verbindungen vom Typus  $R.Mg.X$  entstehen, welche durch Wasser unter Bildung von  $R.H$  und  $Mg(OH)X$  zersetzt werden. Bei einigen Reaktionen zeigen die Organomagnesiumverbindungen lediglich reduzierende Eigenschaften<sup>113</sup>). Von Umsetzungen mit anorganischen Stoffen seien erwähnt die folgenden: beim Eintragen von arseniger Säure in eine Grignardsche Lösung entstehen verschiedene Endprodukte, je nach der Natur der metallorganischen Komponente; Phenylmagnesiumbromid liefert z. B. Diphenylarsenoxyd oder Triphenylarsin<sup>114</sup>); Schwefel wirkt meistens nach der Gleichung:  $BrMgR + S = BrMgSR$ ; der Komplex liefert mit Wasser Thiole  $RSH$  und Disulfide  $R.S.S.R$ , mit Säurechloriden Ester der Thiosäuren  $R.CO.SH$  und mit Alkylhalo-iden gemischte Sulfide  $R.S.R'$ ; durch Einwirkung von Selen erhält man Selenophenole, Selenide und Diselenide<sup>115</sup>). Die Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf Orthokieselsäureester verläuft wie bei dem Orthokohlensäureester: es entsteht ein substituierter Orthoester  $R.Si(OC_2H_5)_3$ , der zur entsprechenden Säure verseift werden kann<sup>116</sup>). Von Umsetzungen mit aliphatischen Verbindungen führe ich an eine krystallinische Verbindung des Methylmagnesiumjodids mit Amyläther,  $CH_3MgJ.(C_5H_{11})_2O$ <sup>117</sup>), die Einwirkung auf Chloral<sup>118</sup>), welche mit aromatischen Komponenten zunächst zu sekundären Trichloralkoholen führt, die dann mit siedender Sodalösung in Chloroform und einen aromatischen Aldehyd zerfallen:

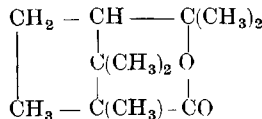


Aus Crotonaldehyd entstehen nach Grignard-scher Reaktion Alkohole von der Formel

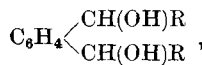


ebenso aus Äthylidenaceton ungesättigte Alkohole, wie  $CH_3.CH = CH(CH_3)(OH).CH_3$ <sup>120</sup>). Ein doppelt ungesättigter Ester der aromatischen Reihe, der  $\alpha$ -Phenylcinnamalessigsäureester reagiert — vielleicht infolge von sterischer Hinderung — nur äußerst träge mit den Organomagnesiumverbindungen<sup>121</sup>). Dicarbonsäureanhydride erleiden nach J. Houben und A. Hahn<sup>122</sup>) verschiedenartige Umsetzungen; Phthal-, Naphthal-, Citrakon- und

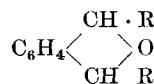
Bernsteinsäureanhydrid tauschen beide „Oxo“-sauerstoffatome gegen je 2 Alkyle aus; in das Campher-säureanhydrid treten aber immer höchstens zwei, zuweilen auch nur ein Alkyl ein; mit Methylmagnesiumjodid entsteht nach G. Komppa<sup>123</sup>) das Dimethylcampholid



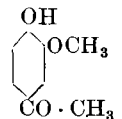
Von aromatischen Verbindungen wurden im übrigen folgende Verbindungen mit dem Grignard-schen Reagens umgesetzt: Phthalaldehyd-säure<sup>124</sup>) Bildung von  $\alpha$ -Äthyl- und Arylphthaliden) o-Phthalaldehyd (Bildung von o-Dioxyalkylbenzolen



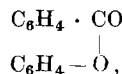
die bei der Destillation in Dialkylphalane



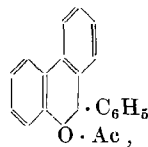
übergehen<sup>125</sup>), p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoe-säure<sup>126</sup>), Benzoylvanillin<sup>127</sup>) (mit Methylmagnesium-jodid Bildung von Benzoylapocynol, aus welchem 4-Oxy-3-methoxyacetophenon



das Apocynin, identisch mit einem Bestandteil des kanadischen Hanfes, gewonnen wurde), Biphenylmethyloid<sup>128</sup>)



mit Phenylmagnesiumbromid Bildung von Phenyl-biphenopyrylium



Hexahydrobenzoesäureäthylester<sup>129</sup>) (mit Phenyl-magnesiumjodid Bildung von Hexahydrotriphenyl-

<sup>113</sup>) Vgl. Letellier, Compt. r. d. Acad. d. science **146**, 343.

<sup>114</sup>) Vgl. F. Sachs und H. Kantorowicz, Berl. Berichte **41**, 2767.

<sup>115</sup>) F. Taboury, Ann. Chim. et Phys. [8] **15**, 5.

<sup>116</sup>) E. Khotinsky und B. Serengenkoff, Berl. Berichte **41**, 2946.

<sup>117</sup>) Th. Zerewitinow, a. a. O. **41**, 2244.

<sup>118</sup>) Savarian, Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 297.

<sup>119</sup>) J. Reif, Berl. Berichte **41**, 1162; ebenso liefert Acrolein den  $\alpha$ -Methylallylalkohol (4-Buten-2-ol), vgl. A. Wohl und M. S. Losanitsch, a. a. O. **41**, 3621.

<sup>120</sup>) A. Gry, Bl. Soc. chim. [4] **3**, 377.

<sup>121</sup>) M. Reimer und G. P. Reynolds, Am. Chem. J. **40**, 428.

<sup>122</sup>) Berl. Berichte **41**, 1580.

<sup>123</sup>) a. a. O. **41**, 1039.

<sup>124</sup>) E. Mermoud und H. Simonis, a. a. O. **41**, 982.

<sup>125</sup>) F. Nelken und H. Simonis, a. a. O. **41**, 986.

<sup>126</sup>) J. P é r a r d, Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 934.

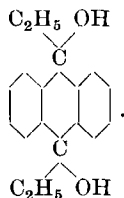
<sup>127</sup>) H. Finne more, J. chem. soc. **93**, 1520.

<sup>128</sup>) H. Decker und H. Felser, Berl. Berichte **41**, 3755.

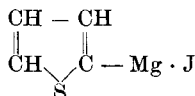
<sup>129</sup>) J. L. Schmidlin und R. v. Escher, Berl. Berichte **41**, 447.

<sup>130</sup>) Vgl. die ausführliche Untersuchung von K. Auwers und M. Hessenland, Berl. Berichte **41**, 1790.

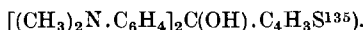
carbinol), 2-Methyl-2-dichlormethyl-1-ketodihydrobenzol<sup>130</sup>) (Bildung von  $\beta$ ,  $\gamma$ -Pulenenonderivaten), Carvon und Dihydrocarvon<sup>131</sup>), Carvenon und Pulegon<sup>132</sup>), Fluorenon<sup>133</sup>) (Bildung von Alkylfluorenolen) und Anthrachinon<sup>134</sup>), mit Äthylmagnesiumbromid Bildung von ms-Diäthylendioxydihydroanthrachinon



Endlich sei erwähnt, daß das Thienylmagnesiumjodid



in den meisten Fällen, wie Phenylmagnesiumjodid reagiert; mit Michlers Keton entsteht das Thiophengrün



## Die elektrische Reduktion des Aluminiums, ein Laboratoriumsexperiment.

Von FR. BOCK.

Eingeg. den 17./4. 1909.

Der Zweck des Nachfolgenden soll sein, die Schwierigkeiten zu beschreiben, die bei einem Versuche entstehen, eine Lösung von Aluminiumoxyd mittels des elektrischen Stromes nach dem Hallischen Patente in geschmolzenen Kryolith zu verwandeln und zu zeigen, wie die hierbei auftretenden Schwierigkeiten bis zu einem gewissen Grade überwältigt werden können. Dieses Experiment wurde zuerst in der vollen Erwartung ausgeführt, daß man wieder zu den von Haber und Geipert erzielten Resultaten gelangen würde, aber, nachdem sich nach zahlreichen Versuchen herausgestellt hat, daß dieses unmöglich der Fall sein kann, dürfte ein Bericht über diese Versuche allgemeines Interesse bieten, namentlich aber für diejenigen, welche vielleicht den gleichen Schwierigkeiten begegnet sind.

Der elektrische Strom, der bei den folgenden Experimenten zur Anwendung gelangte, wurde einem 25 Kilowatt-Transformator mit veränderlicher Voltstärke zum Schmelzen des Kryoliths bei Beginn und einer 25 Kilowatt-Dynamomaschine zur Elektrolyse entnommen. Die beiden Wicklungen des Ankers der Dynamomaschine können ent-

weder in Reihen verbunden werden, indem sie auf diese Weise eine Stromstärke von 25 Volt ergeben, oder aber parallel geschaltet werden, in welchem Falle sich die Voltstärke um die Hälfte vermindern würde. Schließlich kann aber auch eine Wicklung überhaupt fortgelassen werden.

Die Hauptschwierigkeit bei dem Experiment soll nunmehr beschrieben werden. Wenn man Kryolith, welcher mit 20% seines Gewichtes an Aluminiumoxyd vermischt ist, in einen Achesonschen Graphitschmelztiegel einschmilzt, wobei der Schmelztiegel die eine Elektrode bildet, und ein Graphitstab die andere, so wird der direkte Strom abgelenkt. Anfangs ist der Strom sehr stark, aber sehr bald sinkt derselbe beinahe auf Null. Gleichzeitig entsteht eine eigentümliche Wirkung auf die Anode, welche im folgenden daher „Anodeneffekt“ genannt werden soll. Es hat nämlich den Anschein, als ob an der Stelle, wo die Anode in den geschmolzenen Kryolith eintaucht, diese von einer feinen Gas-schicht bedeckt wird, welche die Anode gleichsam von dem Kryolith trennt.

Diese Wirkung ist ähnlich der von Wöhler beobachteten bei der Elektrolyse von geschmolzenem Calciumchlorid, jedoch mit dem Unterschied, daß sich Kryolith beim Ein- und Ausschalten des Stromkreises in keiner Weise ausscheidet. Die Erscheinung des geschmolzenen Salzes, das nicht an der Anode haftet, erinnert an das Aussehen des „sphäroidalen Zustande“. Jedenfalls ist die Gegenwart von Gas an der Anode auf Freiwerden von Sauerstoff aus dem Aluminiumoxyd zurückzuführen, welches sich mit dem Kohlenstoff verbindet, um Kohlenstoffmonoxyd oder -dioxid zu bilden. Das folgende Experiment möge als Beispiel dienen:

### Experiment I.

Anode. — Achesongraphitstab 5 cm Durchmesser.

Tiegel. — Achesongraphit, 10 cm innerer Durchmesser, 6 cm tief, Wandstärke 1,75 cm. Das Übrige bestand aus einem Graphitblock, in welchen Kupferverbindungen eingeschraubt waren. Der Tiegel selbst war mit Kohlen umpackt und wurde mittels Asbestplatten festgehalten.

Kryolith. — Natürlicher Kryolith mit 20% seines Gewichtes Aluminiumoxyd vermischt.

Der Kryolith wurde mittels Wechselstroms geschmolzen, worauf der Schmelzprozeß mit Gleichstrom weiter geführt wurde.

Die Temperatur wurde durch ein thermoelektrisches Element, welches in ein Graphitrohr eingebaut war, gemessen.

Zeit	Ampère	Volt	Temperatur	Bemerkungen
3 : 03	270	12,0	910°	
3 : 05	250	13,0	910°	10 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> zugefügt
3 : 06	180	—	—	
3 : 07	240	12,5	880°	
3 : 25	390	13,0	—	10 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hinzugefügt.
3 : 29	300	11,8	—	„Anodeneffekt“
3 : 32	—	—	—	

Dieses Experiment ist wegen der Elektrolyse bei dieser Tiegelbeschaffenheit charakteristisch. Offenbar reichte der zu Beginn der Schmelzung verwendete Wechselstrom nicht zur Erreichung der notwendigen Temperatur aus. Dasselbe Resultat wurde

<sup>131</sup>) H. Rupe und F. Emmerich, a. a. O. **41**, 1393.

<sup>132</sup>) Dieselben, a. a. O. **41**, 1750.

<sup>133</sup>) Daufresne, Bll. Soc. chim. [4] **1**, 1233.

<sup>134</sup>) L. Clarke, Berl. Berichte **41**, 935.

<sup>135</sup>) V. Thomas, Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 642.