

wobei n die Anzahl der Molekeln in der Volumeneinheit, N die Anzahl der Molekeln in einer Grammolekel bedeuten.

Neben den bisher geschilderten ultramikroskopischen Beweisen für die atomistische Struktur des Stoffes eröffnen sich jedoch noch in einem ganz andersartigen Gebiete weitere Erscheinungen, die ebenfalls eine diskrete Anordnung von Massenteilchen im submikroskopischen Gebiete erkennen lassen. Es sind dies die Erscheinungen, welche sich bei der elektrischen Entladung in Gasen darbieten, speziell die Auslösung der Wasserdampfkondensation durch Gasionen. Schon Helmholtz hatte erkannt (1887), daß ein ausströmender Dampfstrahl durch die Annäherung einer elektrisch geladenen Spitze eine sehr verstärkte Nebelbildung, d. h. eine Kondensation erfährt, und neuere Forschungen haben diese Erscheinungen als spezifische Wirkung elektrischer Gasionen erkennen gelehrt. Wird Luft, die mit Wasserdampf gesättigt ist, einer plötzlichen Ausdehnung unterworfen, so wird sie durch die hierbei erfolgende Abkühlung an Wasserdampf übersättigt, der sich an den vorhandenen Stauteilchen als Nebel abscheidet. Analog wirken bei genügender Übersättigung Gasionen als Kondensationskerne. Auf dieser Keimwirkung der Gasionen beruht bekanntlich die geniale Methode J. J. Thomsons, die absolute Ladung eines Ions zu bestimmen. Wird eine gemessene Menge Ionen (z. B. mittels Röntgenstrahlen) mit dampfgesättigter Luft vermischt, und durch Unterkühlen die Übersättigung hervorgerufen, dann kann aus dem Grade der Unterkühlung die Menge des kondensierten Wassers bestimmt werden, während die Größe des einzelnen Nebeltröpfchens aus der Geschwindigkeit abzuleiten ist, mit welcher es zu Boden sinkt. Indem so auch die Anzahl der Nebeltröpfchen folgt, ergibt die durchgesandte, gemessene Elektrizitätsmenge, durch diese Anzahl geteilt, die Ladung für das Einzelion. Durch diese Nebelwirkung kann somit jedes einzelne Gasion, das sonst seiner Kleinheit wegen dem Auge unsichtbar bliebe, sichtbar gemacht, „individualisiert“ werden. Die Nebelbildung, durch die Gasionen ausgelöst, ist so gleichsam ein „physisches Mikroskop“¹⁵⁾, durch dessen Zustandekommen die Untersuchung des Einzelions ermöglicht wird. Speziell ist die keimweise Nebelbildung bisher das einzige Mittel zum experimentellen Nachweise der individuellen Existenz der Elektronen, jener negativen Elementarquanten der Elektrizität, die bekanntlich im Gesichtskreise der Radioaktivitätsforschung unserer Tage als die letzten Realitäten der Stoffwelt figurieren.

Nur in ganz flüchtigen Zügen ist in den voranstehenden Zeilen von einem Stück zeitgenössischer Geschichte der Naturwissenschaften ein Bild entworfen worden, in welchem der Hypothesencharakter der Atomistik sichtbar verblichen ist und das aus der sinnenfälligen Erscheinungswelt abstrahierte Naturgesetz an seine Stelle sich drängt. So ist das atomistische Weltbild, wie es die beiden abderitischen Weisen fast zwei und ein halbes Jahr-

tausend vor unserer Zeitrechnung ersannen, in seiner nie versiegenden Lebenskraft nicht nur die Quelle der Wiedererweckung der Naturwissenschaft in vergangenen Zeiten gewesen, es scheint gerade in unseren Tagen mit der technischen Verfeinerung der Beobachtungsmittel neue Nährsäfte aus dem untrüglichen Boden des Experimentes zu ziehen. Nicht mehr ist die Atomistik nur rein das begriffliche Produkt aus dem logischen Antriebe des menschlichen Geistes alle Formen des Naturgeschehens auf ein einfaches und anschauliches Bild zurückzuführen, denn in dem ultramikroskopischen Befunde über das innere Gefüge der kolloidalen Lösungen, wie über die Natur der Brownschen Bewegung, in der Untersuchung der Gasionen schließlich liegen direkt nachweisbare räumliche Verschiedenheiten im Aufbau der Stoffe vor, welche mit Annahme einer stetigen Raumerfüllung unvereinbar sind. [A. 87.]

Brünn, k. k. technische Hochschule.

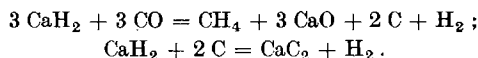
Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1908.

Von E. WEDEKIND-Tübingen.

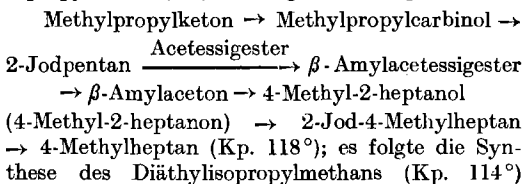
(Fortsetzung von S. 1309.)

Verbindungen der Fettreihe.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe sind verschiedentlich neu dargestellt und untersucht worden. M. Mayer und V. Altmayer¹³⁶⁾ führten Methansynthesen mit Hilfe von Calciumhydrid aus; leitet man Kohlenoxyd über letzteres, so bildet sich von 400° an Methan. Die Umsetzung erfolgt nach den Gleichungen:



Andererseits kann Kohlenstoff allein durch Calciumhydrid zu Methan reduziert werden, ebenso Kohlendioxyd. Die thermische Zersetzung von Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen verfolgten W. A. Bone und H. F. Coward¹³⁷⁾. Feuchtes Methan wird unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung in einen Körper von der Zusammensetzung $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O})_x$ und ein Gemisch von höheren Fettsäuren umgewandelt¹³⁸⁾. Von 18 denkbaren Octanen waren bisher nur 5 bekannt; Latham Clarke hat einige der fehlenden Isomeren synthetisiert, zunächst das 4-Methylheptan (Methyldi-n-propylmethan)¹³⁹⁾ auf folgendem Wege:



¹³⁶⁾ Berl. Berichte **41**, 3074.

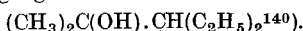
¹³⁷⁾ J. chem. soc. **93**, 1197.

¹³⁸⁾ W. Löb, Berl. Berichte **41**, 87.

¹³⁹⁾ Am. Chem. J. **39**, 87.

¹⁵⁾ W. Ostwald: Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl. S. 602.

aus Diäthylaceton bzw. dem daraus nach Grignard zugänglichen Carbinol

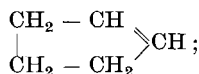


Endlich konnte das Methyläthylisobutylmethan (Kp. 110°) auf zwei Wegen bereitet werden¹⁴¹. Unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung entstehen aus Äthylen und Acetylen verschiedene Kondensationsprodukte, aus letzterem z. B. eine hornartige Substanz von der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{26}$, welche zwei Atome Brom aufnimmt¹⁴². Äthylenkohlenwasserstoffe können nach Bouveault¹⁴³ aus Alkoholen bei 300° mit Tonkugeln als Kontaksubstanz dargestellt werden. Bouveault hat auch das bekannte Verfahren von Sabatier und Senderens zur Darstellung von Aldehyden aus den korrespondierenden Alkoholen verbessert¹⁴⁴. Die Ozonide der einfachen Olefine, Propylen, Amylen und Hexylen stellten C. Harries und R. Haeffner¹⁴⁵ dar; dieselben sind gut haltbare Öle, welche sich im Vakuum destillieren lassen und in zwei Modifikationen auftreten. Das Chlormethylsulfat wirkt nach J. Houben und H. R. Arnold¹⁴⁶ auf Aminogruppen wie freier Formaldehyd oder Trioxymethylen. Thioformaldehyd $(\text{HCSH})_x$ wird bequem aus geschmolzenem Natriumthiosulfat, konz. Formaldehydlösung und rauchender Salzsäure dargestellt¹⁴⁷. Der monomolekulare Succinaldehyd siedet nach C. Harries und P. Hohenemser bei 56,5° unter 8,5 mm Druck und wird schon durch geringe Mengen Wasser zu der glasigen Form polymerisiert¹⁴⁸.

Der Halbaldehyd der Glutarsäure sowie Glutardialdehyd

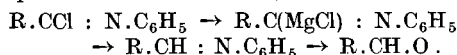


entstehen nach C. Harries und L. Tank¹⁴⁹ durch hydrolytische Spaltung des Ozonids des Cyclopentens

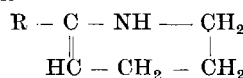


der Dialdehyd geht schon durch Spuren von Wasser in eine gummiartige, glasige Modifikation polymerer Natur über; der Halbaldehyd der Glutarsäure (Pentanal-(5)-säure(1)), bildet ein dickes Öl, das bei 240° siedet, während der monomere Dialdehyd den Kp. 187—189° hat. Einwertige Aldehyde können aus den entsprechenden Carbonsäuren bereitet werden, und zwar entweder über die Diphenylamidine, die zu Diphenylmethylendiaminbasen $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ reduziert werden, welche mit Mineralsäuren in Anilin und Aldehyd zerfallen¹⁵⁰ oder über die Imidchloride bzw. deren Magnesiumverbindungen, welche mit Wasser Schiffsche Basen geben, welche sich mit

Säuren leicht in Aldehyde spalten lassen, entsprechend dem Schema¹⁵¹):



Den Milchsäurealdehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{O}$, der zugleich den einfachsten Methylzucker darstellt, hat nunmehr A. Wohl¹⁵² nach vielen vergeblichen Bemühungen aus dem Methylglyoxalacetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ — aus Diäthoxyessigsäurepiperidid und Methylmagnesiumjodid — dargestellt, und zwar wurde das Methylglyoxalacetal durch Reduktion in das Milchsäurealdehydacetal verwandelt, aus welchem durch Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure eine Lösung des freien Aldehyds gewonnen wurde, welcher von dem isomeren Acetol $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ verschieden ist. Der dimolare Milchsäurealdehyd kristallisiert und schmilzt gegen 98°. Aminoaldehyde können nach C. Neuberg¹⁵³ durch Reduktion von Aminosäureestern dargestellt werden, am besten mit Natriumamalgam bei Sauererhaltung der Flüssigkeit; so entsteht der α -Aminoacetaldehyd aus Glykokollesterchlorhydrat. Die Aminoaldehyde wandeln sich leicht in Pyrazine um, was für die Entstehung von Pyrazinkörpern bei der alkoholischen Gärung von Wichtigkeit ist; es eröffnen sich genetische Beziehungen der Eiweißverbindungen über die Aminoaldehyde nicht nur zu den Zuckern, sondern auch zu den Alkaloiden. Das Methyläthylketon liefert mit Ammoniak (in alkoholischer Lösung) Ketopiperidinderivate bzw. deren Imidabkömmlinge¹⁵⁴. Die Wandlungen der Amino-ketone untersuchte S. Gabriel¹⁵⁵, indem er die Beständigkeit der freien α -, β - und γ -Aminoketone miteinander verglich; erstere werden leicht zu Pyrazinen oxydiert, die β -Ketonbasen sind in freier Form bekannt, während die γ -Aminoketone aus den Anhydroprodukten (Pyrrolinderivaten) mit Alkalien nicht wieder gewonnen werden können. δ -Aminoketone¹⁵⁶ gehen unter Wasserabspaltung in Tetrahydropyridine



über; ein von Gabriel und Colman¹⁵⁷ dargestelltes ϵ -Aminoketon ließ sich nicht in einen Siebenring überführen. Eine neue Methode zur Darstellung von Äthern, namentlich höher molekularer Alkohole besteht nach G. Schroeter und W. Sondag¹⁵⁸ in dem Erhitzen der Alkohole mit wenig Methionsäure; 96%ige Schwefelsäure wirkt ähnlich.

Aus der Chemie der Carbonsäuren sei folgendes hervorgehoben: Adipinsäure wird nach L. Bouveault und R. Locquin¹⁵⁹ sehr

¹⁴⁰) a. a. O. 39, 572.

¹⁴¹) J. Am. Chem. Soc. 30, 1144.

¹⁴²) M. Z. Jowitschitsch, Wiener Monatshefte 29, 5.

¹⁴³) Bll. Soc. chim. [4] 3, 117.

¹⁴⁴) Vgl. a. a. O. [4], 3, 119.

¹⁴⁵) Berl. Berichte 41, 3098.

¹⁴⁶) a. a. O. 41, 1565.

¹⁴⁷) L. Vanino, J. prakt. Chem. [2] 77, 367.

¹⁴⁸) Berl. Berichte 41, 255.

¹⁴⁹) a. a. O. 41, 1701.

¹⁵⁰) G. Merling, a. a. O. 41, 2064.

¹⁵¹) H. Staudinger, a. a. O. 41, 2217.

¹⁵²) a. a. O. 41, 3599; A. Wohl u. M. Lange 41, 3612.

¹⁵³) a. a. O. 41, 956.

¹⁵⁴) W. Traube, a. a. O. 41, 777.

¹⁵⁵) a. a. O. 41, 1127.

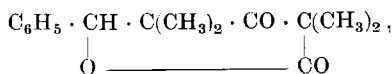
¹⁵⁶) S. Gabriel, a. a. O. 41, 2010.

¹⁵⁷) a. a. O. 41, 2014.

¹⁵⁸) a. a. O. 41, 1921.

¹⁵⁹) Bll. Soc. chim. [4] 3, 437; vgl. auch C. Mannich u. V. H. Hâncu, Berl. Berichte 41, 575.

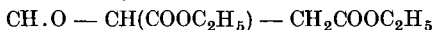
bequem aus Cyclohexanol durch Oxydation mit konz. Salpetersäure gewonnen (Ausbeute 225 g reine Adipinsäure aus 300 g Hexanol). α -Oxyquecksilberfettsäuren, wie $\text{OH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, haben W. Schrauth und W. Schöller¹⁶⁰) aus dem Quecksilberdimalonsäuremethylester (aus Malonester, Quecksilberoxyd und Wasser) dargestellt. Die Einwirkung von Magnesium auf Bromfettsäureester führt zu einer neuen Synthese der β -Ketonsäureester¹⁶¹), wie α -Propionylpropionsäureester; das Produkt aus α -Bromisobuttersäureester reagiert mit Benzaldehyd unter Bildung eines Lactons



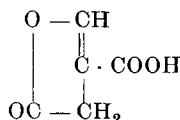
das wohl zweckmäßiger als Pyrononderivat zu bezeichnen wäre. Die Einwirkung von Zink oder Magnesium auf Gemische von α -Bromfettsäureester mit Oxalester hat B. Rasso und R. Bauer¹⁶²) zu einer neuen Synthese von asym. Dialkyläpfelsäureestern und Dialkyloxalestern geführt; letztere werden durch Anwendung von aktiviertem Magnesiumpulver erhalten, welches die CO-Gruppe intakt läßt. Beiträge zur Acetessigestersynthese lieferte R. H. Clark¹⁶³), indem er zunächst die Kondensation von Aceton mit Oxalestern mit Hilfe physiko-chemischer Methoden untersuchte. Die als Umkehrung der Acetessigesterkondensation aufzufassende, durch eine katalytische Wirkung des Natriumäthylats zu erklärende Spaltung von 1,3-Dicarbonylverbindungen (im besonderen der β -Ketonsäureester) ist nach W. Dieckmann und A. Kron¹⁶⁴) abhängig von der Acidität der betreffenden Substanzen: Verbindungen mit dem Komplex $\cdot\text{CO} \cdot \text{C}(\text{R})_2 \cdot \text{CO} \cdot$ sind spaltbar, während Körper mit den Gruppen $\cdot\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{R} \cdot \text{CO} \cdot$ und $\cdot\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$ um so widerstandsfähiger gegen Natriumäthylat werden, je stärker ihr saurer Charakter ausgeprägt ist. Aus Acetessigester und Malonyldihydrazid erhielt C. Bülow¹⁶⁵) das Bisacetessigester-malonyldihydrazon



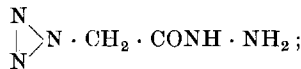
eine Substanz mit drei reaktionsfähigen Methylen-gruppen. Formylbernsteinsäureester



geht nach W. Wislicenus, E. Böklen und F. Reuth¹⁶⁶) durch Reduktion in Itamalsäureester, $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) - \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ und mit Phosphorpentachlorid in Chloritakonsäureester über, läßt sich aber nicht in Akonsäure

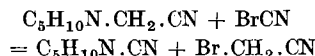


überführen, während die umgekehrte Reaktion leicht ausführbar ist. Über die Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien haben Th. Curtius, Aug. Darapski und E. Müller¹⁶⁷) eine zusammenfassende Abhandlung veröffentlicht, auf die hiermit verwiesen sei. Durch Einwirkung von Hydrazin auf Diazoacetamid entsteht das Hydrazid der Azidoessigsäure

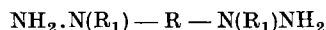


der bisher unbekannte Azidoessigester wurde aus Jodessigester und Stickstoffsilber synthetisiert¹⁶⁸). Die freie Triazoessigsäure, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 - \text{COOH}$, sowie das Triazoacetone haben M. O. Forster und H. E. Fierz dargestellt¹⁶⁹).

Als diagnostisches Mittel zur Erkennung der primären, sekundären und tertiären Amine empfiehlt J. v. Braun¹⁷⁰) das 1,5-Dibrompentan; primäre Amine liefern damit in der Regel tertiäre Piperidine, die leicht rein erhalten werden können; sekundäre Amine geben quartäre Piperidiniumverbindungen $(\text{CH}_2)_5 > \text{N} \cdot \text{R} \cdot \text{Br}$; tertiäre Amine endlich liefern immer nur Diammoniumbromide, die sich jedoch nur zur Charakterisierung cyclischer Basen, wie Pyridin usw., eignen. Bromacetonitril kann durch Einwirkung von Bromcyan auf Piperidoacetonitril nach der Gleichung



gewonnen werden¹⁷¹). Bei der Einwirkung von Jodacetonitril auf Basen vom Typus des Dimethylanilins beobachtete J. v. Braun¹⁷²) eine Doppeldissoziation — besser Spaltung in doppelter Richtung — des zunächst entstehenden quartären Ammoniumsalzes $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})\text{J}$; von den vier Spaltstücken $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ und CH_3J vereinigen sich das erste und vierte zu Trimethylphenylammoniumjodid. Die Doppelspaltung findet schon bei 100° statt; da sich das cyanierte quartäre Jodid auch aus Jodmethyl und Phenylmethylaminoacetonitril bildet, so kann man auch zum Jodacetonitril gelangen und somit den Zerfall eines Ammoniumsalzes zur Darstellung eines Halogenalkyls verwerten. Die Eliminierung von Methylgruppen durch Bromcyan benutzte von Braun zur Darstellung eines Cadinverinderivates¹⁷³). Tertiäre Dihydrazine



stellen ein neues Reagens zur Charakterisierung der Aldehyde dar, da dieselben auf Ketone nur sehr langsam wirken¹⁷⁴). Neue Beiträge zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile, welche, wie das Aceton-

¹⁶⁰) Berl. Berichte **41**, 2087; vgl. E. Biilmann, a. a. O. **41**, 4340.

¹⁶¹) J. Zeltner, a. a. O. **41**, 589; vgl. R. Stollé, a. a. O. **41**, 954.

¹⁶²) a. a. O. **41**, 963.

¹⁶³) J. of Phys. Chem. **12**, 1.

¹⁶⁴) Berl. Berichte **41**, 1260.

¹⁶⁵) a. a. O. **41**, 641.

¹⁶⁶) Liebigs Ann. **363**, 340.

¹⁶⁷) Berl. Berichte **41**, 3161.

¹⁶⁸) Th. Curtius, A. Darapski und A. Bockmühl, a. a. O. **41**, 344.

¹⁶⁹) J. chem. soc. **93**, 72.

¹⁷⁰) Berl. Berichte **41**, 2156.

¹⁷¹) J. v. Braun, Berl. Berichte **41**, 2113.

¹⁷²) a. a. O. **41**, 2130.

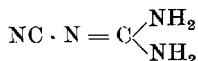
¹⁷³) a. a. O. **41**, 2165.

¹⁷⁴) Vgl. v. Braun, a. a. O. **41**, 216

dinitril tautomer, entweder als Iminoäthylacetonitril (I) oder als β -Aminocrotonitril (II) reagieren

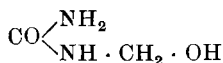


können, veröffentlichte E. v. Meyer¹⁷⁵); es handelte sich um die Einwirkung von Arylaminen, Hydrazinderivaten, Aldehyden (Bildung von Hydroxyridinderivaten), Diazobenzolimid (Bildung von Triazolabkömmlingen) usw. Über eine neue Bildungsweise des Isocyansäureäthers berichtete R. Anschütz¹⁷⁶). Neuere Versuche von F. Pohl¹⁷⁷) mit dem Dicyandiamid sind zugunsten der Cyanamidinformel (Bamberger) dieses Körpers



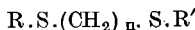
ausgefallen.

Harnstoff wird durch Formaldehyd unter besonderen Bedingungen in eine Monomethylolverbindung

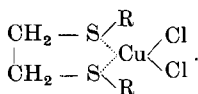


bzw. in Dimethylolharnstoff, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2$, verwandelt¹⁷⁸). In einer Abhandlung über neue Arzneimittel beschäftigt sich A. Einhorn¹⁷⁹) mit den Dialkylbarbitursäuren.

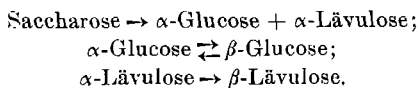
Von organischen Disulfiden



besitzen diejenigen die Fähigkeit zur Komplexbildung mit Cupriochlorid, Nickelrhodanid usw., bei welchen $n = 2$, die beiden Schwefelatome also durch zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind. L. Tschugajew¹⁸⁰) erteilt diesen Verbindungen im Sinne der Wernerschen Theorie Formeln mit fünfgliedrigen Ringen, wie

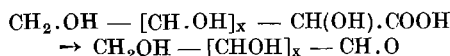


Aus dem Gebiete der Kohlenhydrate sei Folgendes kurz angeführt: Die Theorie der Rohrzuckerinversion behandelte Julius Meyer¹⁸¹); die Inversion ist dadurch kompliziert, daß Glucose und Lävulose Mutarotation zeigen; führt man dieselbe auf eine langsame Umwandlung in entsprechende Stereoisomere zurück, so muß die Rohrzuckerinversion als eine komplizierte Folgereaktion aufgefaßt werden nach dem Schema:



Die Umwandlungskonstanten sowie die „wahre

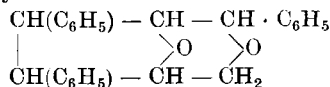
Inversionskonstante“ wurden bestimmt; es zeigte sich, daß die Inversion mit sehr großer Annäherung als einfache monomolekulare Reaktion verläuft, nachdem 4–5% der Gesamtänderung der Drehung eingetreten sind. Glucose und Lävulose liefern nach J. Meisenheimer¹⁸²) bei monatelangem Stehen mit verd. Natronlauge die gleichen Produkte, nämlich inaktive Milchsäure, Ameisensäure und ein Gemisch mehrwertiger Oxyssäuren; Galaktose gibt weniger Milchsäure. Glucose liefert nach R. Behrend und F. Lohr¹⁸³) mit Phenylhydrazin zwei Hydrazone, und zwar kann die α -Verbindung in das β -Hydrazon umgewandelt werden; dieselben sind wahrscheinlich echte Hydrazone im Sinne von Syn- und Antiform. Auf eine Depolymerisation in der Reihe der Monosaccharide kann man nach Neuberg¹⁸⁴) aus folgender Beobachtung schließen: Glykolaldehyd blieb einige Zeit mit kolloidaler Bariumcarbonatlösung stehen, worauf die Tollenssche Pentosenreaktion eintrat, und beim Erhitzen mit Salzsäure Furfural überging. Über die C₃-Zucker aus m- und p-Saccharin, sowie über die Saccharinsäuren berichtete H. Kiliani¹⁸⁵). Elektrosynthesen in der Zuckerreihe führte C. Neuberg¹⁸⁶) aus; durch Übertragung der Kolbeschen Methode auf d-Gluconsäure gelangt man zur d-Arabinose, ebenso von der l-Arabonsäure zur l-Erythrose, von der Erythrönsäure zum Glycerinaldehyd, von der Glycerinsäure zum Glykolaldehyd und endlich von der Glykolsäure zum Formaldehyd. Dieser elektrolytische Abbau läßt sich durch folgendes allgemeine Schema wiedergeben:



Die Carbonsäuren der Disaccharide verhalten sich ähnlich, ebenso erhält man aus der Dicarbonsäure (Zuckersäure), Weinsäuredialdehyd usw.

In bezug auf die Formeln der Polysaccharide macht Kiliani¹⁸⁷) folgende Bemerkungen: Die richtige Formel für ein Polysaccharid ist nicht $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, sondern $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, womit die Analysenergebnisse von Raffinose, Inulin usw. übereinstimmen.

Über die Cellulose liegen verschiedentliche Arbeiten vor; sehr merkwürdig ist die Tatsache, daß sich Cellulose mit Benzol kondensieren läßt¹⁸⁸); es entstehen zwei Produkte, α - und β -Phenyldeoxy-cellulose, welche vielleicht die Konstitutionsformel eines Polymeren von



haben. Bei Anwendung von Toluol tritt der Celluloserest in p-Stellung zur Methylgruppe. Glukose liefert mit Benzol unter ähnlichen Bedingungen α -Phenyldeoxyglukose, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

¹⁸²) Berl. Berichte **41**, 1009.

¹⁸³) Ann. d. Chem. **362**, 78.

¹⁸⁴) Biochem. Zeitschr. **12**, 337.

¹⁸⁵) Berl. Berichte **41**, 120 u. 153.

¹⁸⁶) Biochem. Zeitschr. **7**, 527.

¹⁸⁷) Chem.-Ztg. **32**, 366.

¹⁸⁸) A. Nastjukow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 1109; vgl. das Referat im Chem. Zentralbl. 1908, I, 820.

¹⁷⁵) Ber. K. Sächs. Ges. d. Wiss. **60**, 146.

¹⁷⁶) Liebigs Ann. **359**, 202.

¹⁷⁷) J. prakt. Chem. [2] **77**, 533.

¹⁷⁸) A. Einhorn u. A. Hamburger, Berl. Berichte **41**, 24.

¹⁷⁹) Liebigs Ann. **359**, 145.

¹⁸⁰) Berl. Berichte **41**, 2222.

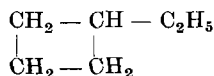
¹⁸¹) Z. physikal. Chem. **62**, 59.

Die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose untersuchte Hugo Ditz¹⁸⁹⁾, indem er die Beziehungen des gebildeten Celluloseperoxyds zu den andern Reaktionsprodukten sowie den Chemismus des Oxydationsvorganges studierte; es ergab sich u. a., daß Oxycellulose und Hydrocellulose durch ihr Verhalten gegen Neßlers Reagens bei gewöhnlicher Temperatur unterschieden werden können; die primär gebildete Oxycellulose geht durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in ein Peroxyd¹⁹⁰⁾ über. Beiträge zur Kenntnis der hochnitrierten Cellulose, Hydrocellulose und Oxycellulosen, sowie der Cellulosenitrate und Celluloseacetone lieferte E. Berl im Verein mit R. Klaye und Watson Smith jun.¹⁹⁰⁾. Über die Einwirkung von Salpetersäure bzw. wasserfreier Salpeter- und Schwefelsäure auf Cellulose liegen Arbeiten von C. Haeußermann¹⁹¹⁾ sowie von B. Rasso und W. v. Bongé¹⁹²⁾ vor.

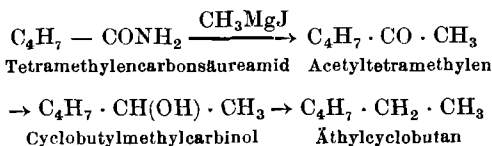
Cyclische Verbindungen.

1. Polymethylene und hydroaromatische Verbindungen.

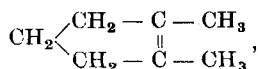
Die Chemie des Cyclobutans wird immer mehr erschlossen: Das Äthyltetramethylen (Äthylcyclobutan)



wurde von N. Zelinski und J. Gutt¹⁹³⁾ auf folgendem Wege dargestellt:



Das Äthyltetramethylen siedet bei 72,2–72,5°; durch Oxydation entsteht Bernsteinsäure. Bei der Oxydation des Cyclobutanols mit Chromsäure erhält man ein Gemisch von Trimethylenaldehyd und Cyclobutanon; es findet also eine teilweise Isomerisation zu einem Cyclopropanderivat statt, ein Vorgang, der wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Cyclobutanol eintritt¹⁹⁴⁾. Bei der Reduktion der Cyclobutan-carbonsäure entsteht nach N. Kishner¹⁹⁵⁾ n-Valeriansäure. Derselbe Autor erhielt aus dem Cyclobutyldimethylcarbinol durch Einwirkung von krystallisierter Oxalsäure einen Kohlenwasserstoff C₇H₁₂; derselbe erwies sich als ein Dimethylcyclopenten



¹⁸⁹⁾ J. prakt. Chem. [2] **78**, 343.

¹⁹⁰⁾ Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**, 381 und Berl. Berichte **41**, 1837.

¹⁹¹⁾ Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **3**, 121.

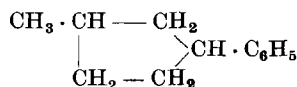
¹⁹²⁾ Diese Z. **21**, 732.

¹⁹³⁾ Berl. Berichte **41**, 2431.

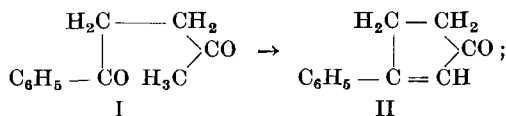
¹⁹⁴⁾ Demjanow und Dojarenko, a. a. O. **41**, 43.

¹⁹⁵⁾ Vgl. Chem. Zentralbl. 1908, II, 1342.

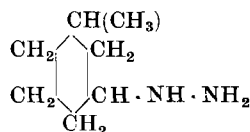
während ein gleichzeitig entstandener Alkohol C₇H₁₃OH der Cyclobutanreihe angehört. Die Umwandlungen, die sich hier abspielen, scheinen sehr kompliziert zu sein¹⁹⁶⁾. Eine merkwürdige Reaktion ist die Erzeugung von Methylphenylcyclopentan



aus Benzol unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoffgas; das vorhandene „Aluminiumchloridferment“ bildet mit weiteren Benzolmengen u. a. Diphenylcyclohexan¹⁹⁷⁾. Acetophenonaceton (I) konnten W. Borsche und W. Menz¹⁹⁸⁾ durch Wasserabspaltung in Phenylcyclopentenon (II) umwandeln:



aus diesem Keton kann sowohl das Phenylcyclopenten, als auch der Stammkohlenwasserstoff der gesamten Reihe, das Phenylcyclopentan, gewonnen werden; durch Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf das ungesättigte Keton gelangt man über die betreffenden Alkohole zu Phenylcyclopentadienen. Cyclopentanonecarbonsäureester gewannen L. Bouveault und R. Locquin¹⁹⁹⁾ aus Adipinsäureester und Natriumamid in Gegenwart von Äther oder Benzol; dieselben können methyliert und darauf durch Natriumäthylat in α-Methyladipinsäureester verwandelt werden, welche bei der Kondensation mit Natriumamid wiederum γ-Methylcyclopentanonecarbonsäureester liefern. Das Methylcyclohexylhydrazin



gewann N. Kishner²⁰⁰⁾ aus dem Azin des Methylcyclohexanons. Die zwei- und mehrwertigen Alkohole des Cyclohexans haben P. Sabatier und A. Mailhe²⁰¹⁾ durch direkte Hydrierung der Polyphenole bei 130° dargestellt, und zwar cis- und trans-Chinit aus Hydrochinon, Cyclohexandiol-1, 2 aus Brenztechin und Cyclohexantriol-1, 2, 3 (gegen Alkalien beständig) aus Pyrogallol. Cyclische Ketonalkohole gewann P. Rabe²⁰²⁾ durch Umlagerung von 1,5-Diketonen; letztere sind semicyclisch und werden durch Anlagerung von Acetessigester an α, β-ungesättigte Cyclohexanone dargestellt; diese lagern sich unter Bildung einer „Brücke“ um:

¹⁹⁶⁾ N. Kishner, a. a. O. 1908, II, 1859.

¹⁹⁷⁾ G. Gustavson, Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 640.

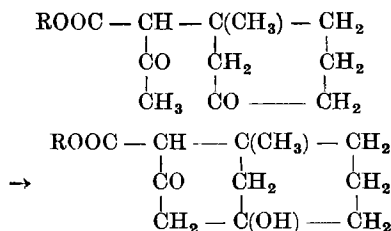
¹⁹⁸⁾ Berl. Berichte **41**, 190.

¹⁹⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 138.

²⁰⁰⁾ Vgl. Chem. Zentralbl. 1908, I, 1177.

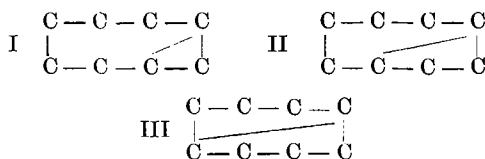
²⁰¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 1193.

²⁰²⁾ Liebigs Ann. **360**, 265.



In letzter Phase wird die aus dem Acetessigester stammende Carbäthoxylgruppe abgespalten unter Bildung eines sehr beständigen bicyclischen Ketonalkohols.

Das Cycloheptan gewannen R. Willstätter und T. Kametaka²⁰³) durch Hydrierung des $\Delta^{1,8}$ -Cycloheptadiens (aus Tropan durch erschöpfende Methylierung) nach S a b a t i e r und S e n d e r e n s bei 180°; es siedet bei 118° (korr.). Cycloheptan ist sehr widerstandsfähig, da es selbst bei 250° nicht zu Heptan reduziert wird. Cyclooctan scheint bei höheren Temperaturen zu Dimethylcyclohexan isomerisiert zu werden. Der bei der Darstellung von Cyclooctan als Nebenprodukt auftretende bicyclische Kohlenwasserstoff liefert bei der Hydrierung Bicyclooctan C_8H_{14} , ist also selbst Bicycloocten. Für die Bildung der Brücke in diesen beiden Kohlenwasserstoffen kommen drei Möglichkeiten in Betracht, welche aus folgendem Schema zu ersehen sind:



Einige Tatsachen sprechen einstweilen für die Formel I. Es sei bemerkt, daß H a r r i e s²⁰⁴) die Möglichkeit erörtert hatte, daß der bicyclische Kohlenwasserstoff ein Cyclooctadien mit konjugierter Doppelbindung sei.

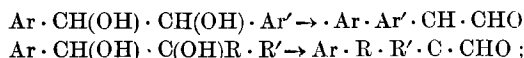
H a r r i e s (vgl. a. a. O.) hat eine größere Reihe von Versuchen angestellt, um das Cyclooctadien zu einem guttapercha- oder kautschukartigem Produkt zu polymerisieren. Der dimere Kohlenwasserstoff gibt mit Salpetrigsäuregas ein festes Nitrosit, das dem „Nitrosit c“ aus Kautschuk sehr ähnlich ist.

Zahlreiche weitere hydroaromatische Verbindungen sind bei der Untersuchung von ätherischen Ölen, von Terpenen und Campherarten studiert und zum Teil auch synthetisch bereitet worden; dieselben sind Gegenstand des in dieser Zeitschrift erscheinenden Spezialberichtes.

2. Benzolderivate.

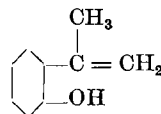
Beiträge zur Struktur des Benzols lieferte J. O s t r o m i l s k i²⁰⁵), indem er zunächst über einige „polymorphe“ Modifikationen aromatischer Verbindungen berichtete: die beiden Modifikationen des 1, 2, 4-Chlordinitrobenzols verhalten sich entgegen den älteren Angaben chemisch

gleich. - Verschiedene o- und m-Benzolderivate erwiesen sich als homogen, während von dem 2, 4-Dinitrophenol anscheinend zwei chemisch-isomere Modifikationen existieren. Der Mechanismus der Phenylumlagerungen bei den aromatischen Glykolen ist nach M. T i e f f e n a u²⁰⁶) durch folgende Schemata wiederzugeben:

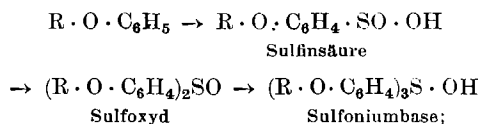


Hiervon macht nur das Triphenylglykol eine Ausnahme, das nicht in Triphenylacetaldehyd, sondern in Triphenylvinylalkohol umgelagert wird.

Phenole kondensieren sich in der Regel so mit Aldehyden, daß sich zwei Mol. der ersteren mit einem Mol. der letzteren unter Wasseraustritt vereinigen; es haben sich nunmehr einige Ausnahmen von dieser Regel ergeben²⁰⁷). Eine bequeme Entalkylierungsmethode für Phenoläther hat R. S t ö r m e r²⁰⁸) ausgearbeitet; das betreffende Alkoxyphenol wird in eisessigsaurer Lösung einige Zeit mit 48%iger Bromwasserstoffsäure gekocht. o-Vinylphenole (o-Oxystyrole)



stellten K. Fries und G. Fickewirth²⁰⁹) durch Erhitzen von o-Cumarsäuren (z. T. unter vermindertem Druck) her; diese Styrolerivate gehen beim Stehen in dimere Formen über, die sich entpolymerisieren lassen. Die Bildungsbedingungen der Phenolsulfosäuren untersuchte J. L. Obermiller²¹⁰). Den Prozeß der Einführung von vierwertigem Schwefel in Phenoläther nennen L. S m i l e s und R. L e R o s s i g n o l²¹¹) „Sulfination“; hierzu dient ein Gemisch von Thionylchlorid bzw. SO_2 und Aluminiumchlorid: die Sulfinsäuren verwandeln sich nacheinander in Sulfoxyde und Sulfoniumbasen entsprechend dem Schema:



eine freie p-Stellung wird bei dieser Substitution bevorzugt. Ähnliche Beobachtungen haben E. K n o e v e n a g e l und J. K e n n e r gemacht²¹²); K n o e v e n a g e l und P o l l a k²¹³) konstatierten auch die Existenz von Sulfinsäureanhydriden, die sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf aromatische Sulfinsäuren bilden. Das Phloroglucid enthält nach J. H e r z i g und R. K o h n²¹⁴) fünf Hydroxylgruppen und ist wahr-

²⁰⁸) Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 29.

²⁰⁷) Vgl. P. S c h o r y g i n, Chem. Zentralbl. **1908**, I, 823.

²⁰⁸) Berl. Berichte **41**, 321.

²⁰⁹) a. a. O. **41**, 367.

²¹⁰) a. a. O. **41**, 696.

²¹¹) J. chem. soc. **93**, 745.

²¹²) Berl. Berichte **41**, 3315.

²¹³) a. a. O. **41**, 3323.

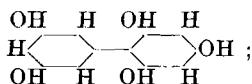
²¹⁴) Wiener Monatshefte **29**, 677.

²⁰³) Berl. Berichte **41**, 1480.

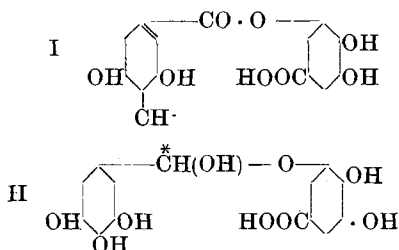
²⁰⁴) Berl. Berichte **41**, 671.

²⁰⁵) J. prakt. Chem. [2] **78**, 263.

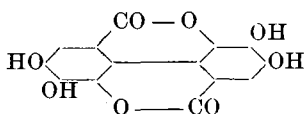
scheinlich ein Pentaoxydiphenylderivat folgender Formel



die Phloroglucinreaktionen treten im Phloroglucid abgeschwächt auf. Die Konstitutionsfrage des Tannins ist immer noch nicht ganz abgeschlossen. M. Nierenstein²¹⁵) ist der Ansicht, daß das Tannin aus zwei Körpern besteht, aus Digallussäure (I), dem eigentlichen Tannin, und einer in der Kohlenstoffbrücke hydroxylierten Digallussäure, dem sogen. Leukotannin (II):



Die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in Formel II würde die optische Aktivität erklären. Tatsächlich läßt sich Acetyltannin in zwei Substanzen zerlegen, von denen die eine in die andere durch Reduktion übergeht. Nach K. Feist²¹⁶) beruht die optische Aktivität des Tannins auf dem Vorhandensein von Glucose; der Tanninmolekel aus türkischen Galläpfeln liegt eine Glykogallussäure zugrunde, welche als solche isoliert wurde — bei der Hydrolyse 50% Gallussäure und Glucose liefernd — und an die zwei Mol. Gallussäure esterartig gebunden sind, entsprechend den Formeln $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{17}$ (Lactonform) bzw. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_{18}$ (Säureform). Die Konstitution der dem Tannin nahestehenden Ellagsäure ist nach J. Herzig und J. Pollak²¹⁷) durch die Graebesche Formel

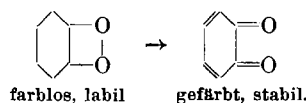


wiedergegeben.

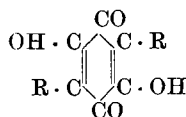
Eine neue Identitätsreaktion für zweiwertige Phenole mit Formaldehyd — Resorein ist noch in einer Verdünnung von 1:100 000 nachweisbar — gaben T. Silbermann und N. Ozorowitz²¹⁸) an. Auf die ausführlichen Arbeiten von Th. Zincke über Pseudobromide und Pseudochloride der Phenole kann hier nur verwiesen werden (vergl. Liebigs Ann. **362**, 201, 221, **363**, 246, 284).

Das o-Chinon tritt nach R. Willstätter und Fritz Müller²¹⁹) in zwei Formen auf; bei schneller Oxydation des Brenzcatechins mit Silberoxyd erhält man zunächst eine

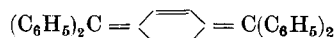
farblose Modifikation, die sich schnell in die gewöhnliche rote Form des o-Chinons verwandelt. Es liegt Chromoisomerie (vgl. allgemeiner Teil) vor; doch weichen die Anschauungen Willstätters von der Auffassung Hantzschs etwas ab; die farblose Form muß die gleichen Bindungsverhältnisse wie das Brenzcatechin haben, während die rote Form dem eigentlichen Chinontypus entspricht:



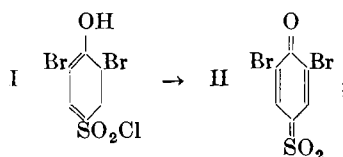
p-dialkylierte Dioxychinone



entstehen nach Fr. Fichter²²⁰) als Nebenprodukte bei der Synthese der homologen Oxal-essigester aus Oxalestern und Fettsäureestern; dieselben sind gelbrote bis rote Beizenfarbstoffe, die sich in Alkalien mit violetter Farbe lösen und zu sym. Dialkylbernsteinsäuren aufgespalten werden können. Kohlenwasserstoffe der Chinodimethanreihe²²¹)

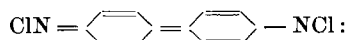


entstehen aus den entsprechenden Carbinolchloriden, wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ durch Chlorwasserstoffabspaltung²²¹). Einen neuen Chinontypus verwirklicht Th. Zincke und R. Brune²²²) in dem Dibromsulfochinon (II), welches aus dem 2,6-Dibromphenolsulfochlorid (I) durch Chlorwasserstoffabspaltung entsteht (gelber, nicht isolierbarer Körper, der sich schnell polymerisiert):



von gewissen analogen Sulfochinonen konnte die monomere Form gefaßt werden.

In einer Abhandlung über chinoide Biphenyl-derivate beschreibt W. Schlenk²²³) die Darstellung der bisher unbekannten Chinonchlorimide und Chinondichlorimide der Biphenylreihe; das bekannte rotbraune Produkt aus salzsaurem Benzidin und Hypochlorit ist Diphenochinondichloridimid



außerdem wurden einige merichinoide Imonium-

²¹⁵) Berl. Berichte **41**, 77 u. 3015

²¹⁶) Chem.-Ztg. **32**, 918.

²¹⁷) Vgl. Wiener Monatshefte **29**, 263; über Resoflavin und sein Analogon aus Gallussäure, vgl. Herzig und Tscherne, a. a. O. **29**, 281.

²¹⁸) Vgl. Chem. Zentralbl. 1908, II, 1022.

²¹⁹) Berl. Berichte **41**, 2580.

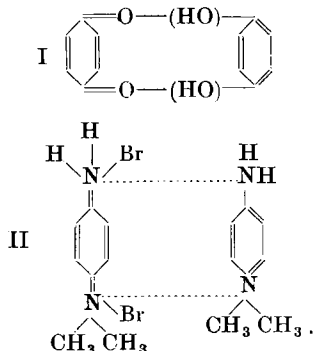
²²⁰) Liebigs Ann. **361**, 363.

²²¹) A. E. Tschitschibabin, Berl. Berichte **41**, 2770.

²²²) a. a. O. **41**, 902; die doppelt gebundene SO_2 -Gruppe wäre besser als „Sulfen“ zu bezeichnen, zum Unterschied von der Gruppierung $-\text{SO}_2-$.

²²³) Liebigs Ann. **363**, 313.

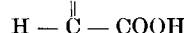
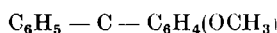
verbindungen dargestellt. In Fortsetzung seiner Untersuchungen über Chinoide hat R. Willstätter²²⁴) (in Gemeinschaft mit J. Piccard) die Konstitution der Farbsalze von Wurster aufgeklärt, deren Zusammensetzung den Chinhydronen entspricht; erklärt man in letzteren die Addition der Komponenten mittels Partialvalenzen, was z. B. zu der Formel I führt, so gelangt man für die Wursterschen Salze zu der Formel II:



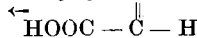
Solche der Zusammensetzung nach teilweise chinoiden Verbindungen werden „merichinoid“ genannt im Gegensatz zu den ganz chinoiden oder „holochinoiden“ Verbindungen. In den Merichinoiden wird ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei oder drei Benzolkernen angenommen. In den Wursterschen Salzen sind die Komponenten im Gegensatz zu den Chinhydronen zu einer homogenen Gesamtmolekel verbunden. Untersucht wurden ferner meri-Chinonimine aus der Reihe des p-Phenylendiamins und des Benzidins²²⁵). Chinone und Methylenchinone (wie Fuchson) besitzen allgemein die Fähigkeit, mit Säuren und besonders mit gewissen Metallhalogeniden salzartige Verbindungen zu geben, deren Farbe durchweg bedeutend tiefer ist, als die der freien Chinone (sogen. Halochromie der Chinone); Benzochinon liefert z. B. mit Zinntetrachlorid ein rotes Doppelsalz, β -Naphthochinon ein grünes Salz usw. Die Chinonstruktur soll dabei nicht verändert werden²²⁶).

Die Benzoinkondensation der Benzaldehyd ist keine allgemeine Reaktion; Amino-, Hydroxyl- und Nitrogruppen usw. wirken ver hindernd; im übrigen scheint die m-Stellung von Substituenten günstig zu sein. Das verschiedene Verhalten der aromatischen Aldehyde läßt sich durch den Säurecharakter derselben erklären²²⁷). Die Einwirkung von Methylalkohol auf Benzoin bei Gegenwart von Salzsäure klärten J. C. Irvine und D. McNicoll²²⁸) auf. Bearbeitet wurde ferner die Kondensation von Benzaldehyd mit cyclischen Acetonbasen²²⁹) sowie die Reaktion des Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyds²³⁰). Ein sehr

empfehlenswertes Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aldehyden aus Carbonsäuren, besonders des Salicylaldehyds aus Salicylsäure, beschrieb C. Mettler²³¹); die Ausbeute beträgt 30–50% der Theorie, so daß man von einer erheblichen Verbesserung gegenüber dem Tie mann-Reimerchen Verfahren sprechen kann. Triphenylessigsäure und ihre Ester spalten beim Erhitzen auf 260° leicht Kohlensäure ab²³²); das Triphenylacetylchlorid zerfällt sogar schon beim Schmelzpunkt (120°) unter Entwicklung von Kohlenoxyd; es hinterbleibt Triphenylchloromethan. Die Addition von Halogenen an Zimtsäure und einige Derivate derselben untersuchten A. Michael und H. D. Smith²³³); aus der Chemie der Zimtsäuren sei dann noch erwähnt das Auftreten von liquo kristallinen Phasen bei den β -Alkylzimtsäuren²³⁴) sowie Fälle von Stereoisomerie bei den β -Arylzimtsäuren²³⁵); z. B.



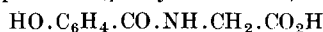
α -Säure, stabil



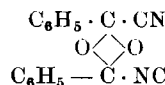
β -Säure, labil (Umlagerung in die α -Säure im Sonnenlicht oder ultravioletten Licht).

Die Thioderivate der aromatischen Ketone untersuchte Emil Fromm (vergl. Berl. Berichte **41**, 3644).

Die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren hat Emil Fischer²³⁶) durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf die heißen alkalischen Lösungen der Säuren dargestellt; diese lassen sich im Gegensatz zu der freien Phenolcarbonsäure in normale Säurechloride überführen, mit welchen die für das Benzoylchlorid bekannten Synthesen ausgeführt werden können, worauf endlich durch Verseifung die ursprünglichen Phenolgruppen regeneriert werden; so kann man z. B. die p-Oxyhippursäure (p-Oxybenzursäure)



synthetisieren. Das Benzoylcyanid zeigt Polymerieerscheinungen; außer dem Trisbenzoylcyanid²³⁷) existiert ein Bisbenzoylcyanid, für welches O. Diels und A. Pillo w²³⁸) folgende Konstitutionsformel



²³¹) a. a. O. **41**, 4148; die Grundlage des Verfahrens — Reduktion der Salicylsäure mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Borsäure — stammt von H. Weil, vgl. a. a. O. **41**, 4147.

²³²) J. Schmidlin u. H. Hodgson, a. a. O. **41**, 438; vgl. auch A. Bistrzycki u. A. Landtwing, a. a. O. **41**, 686.

²³³) Am. Chem. J. **39**, 16.

²³⁴) G. Schroeter, a. a. O. **41**, 5.

²³⁵) R. Stoermer u. E. Friderici, a. a. O. **41**, 324.

²³⁶) a. a. O. **41**, 2875.

²³⁷) Diels u. Stein, a. a. O. **40**, 1655 (1907).

²³⁸) a. a. O. **41**, 1893; über die Darstellung des monomeren Benzoylcyanids vgl. W. Wislicenus u. R. Schäfer, a. a. O. **41**, 4169.

²²⁴) Berl. Berichte **41**, 1458.

²²⁵) R. Willstätter u. J. Piccard, a. a. O. **41**, 3245.

²²⁶) Kurt H. Meyer, a. a. O. **41**, 2568.

²²⁷) Th. Ekekrantz u. A. Ahlqvist, vgl. Chem. Zentralbl. 1908, II, 1688.

²²⁸) J. chem. soc. **93**, 950.

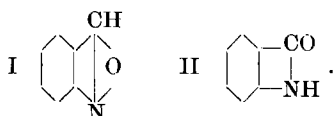
²²⁹) H. Pauly u. O. K. Richter, Berl. Berichte **41**, 464.

²³⁰) F. Sachs u. E. Appenzeller, Berl. Berichte **41**, 91.

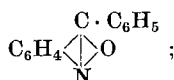
aufstellten; Darstellung: aus Benzoylchlorid und wasserfreier Blausäure in Pyridinlösung. Aus p-Brombenzylcyanid und Äthylnitrat stellten W. Wislicenus und H. Elvert²³⁹) das p-Bromphenylisouitroacetoneitril $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{:NOOH})\text{CN}$ her, welches zahlreiche Umwandlungsprodukte lieferte.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf sekundäre aromatische Amine studierte J. v. Braun (vergl. Berl. Berichte **41**, 2145).

Die Methode von Zinin zur Reduktion von Nitrokörpern mit alkoholischem Schwefelammonium eignet sich nach R. Willstätter und H. Kubli²⁴⁰) für die Gewinnung von Arylhydroxylaminen, wenn man die Reduktion einen Tag lang in der Kälte vornimmt und nicht, wie bei der Anilindarstellung, später erwärmt. Bambergers „Agnobenzaldehyd“ ist nach G. Heller und A. Sourlis²⁴¹) kein Dihydroxylaminderivat, sondern eine Molekularverbindung von 1 Mol. o-Nitrobenzaldehyd mit 1 Mol. o-Hydroxylaminobenzaldehyd. Das Anthranil²⁴²) entspricht einer der beiden Formeln I oder II



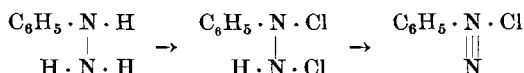
Die Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure führt zum Phenylanthroxan



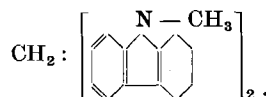
leichter geht die Reaktion mit Toluol vor sich²⁴³).

Aus der Diazo- und Azochemie sei das Folgende berichtet: Aromatische und aliphatische Isodiazoverbindungen (Isoazotate) stellte Johannes Thiele²⁴⁴) aus Hydrazinen dar: Phenylhydrazin läßt sich durch Einwirkung von zwei Molen Alkylnitrit glatt in Isodiazobenzolalkali umwandeln unter Entbindung von Stickoxydul; Zwischenprodukt kann nicht Diazobenzolimid sein, wohl aber Nitrosophenylhydrazin bzw. Dinitrosohydrazine $\text{R} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{NH}(\text{NO})$ oder deren tautomeren Formen. Für das Nitrosohydrazin wird die sym. Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ wahrscheinlicher. Ein aliphatisches Hydrazin, wie das Benzylhydrazin, läßt sich so ebenfalls in ein Isodiazotat $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{ONa}$ überführen, das als Natriumbenzylisodiazotat bezeichnet wird (da der Name Isodiazoverbindungen in der Fettreihe schon für anders konstituierte Verbindungen beansprucht wird). Die Diazophenylarsinsäure (aus Atoxyl-p-Aminophenylarsinsäure) erleidet in normaler Weise die typischen Diazospaltungen: Bildung von p-Oxyphenylarsinsäure usw.²⁴⁵). Die Einwirkung von Diazonium-

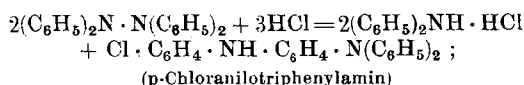
salzen auf Phenylidinitromethan führt zu Verbindungen von der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$ bzw. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$, deren Konstitution noch nicht ganz entschieden ist²⁴⁶). Die quantitative Umwandlung aromatischer Hydrazine in Diazoniumsalze durch Chlor oder Brom in der Kälte nach dem Schema:



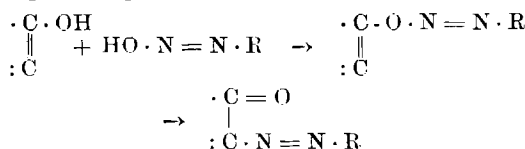
studierte F. D. Chattaway²⁴⁷). Die von Braunschen Dihydrazine wurden schon früher erwähnt; hier sei nachgetragen, daß das Diphenylmethandimethyldihydrazin nicht nur mit Aldehyden, sondern auch mit gewissen Ketonen, besonders cyclischen, reagiert²⁴⁸); mit zwei Molen Cyclohexanon bildet sich ein bis-tetrahydriertes Dicarbazol der Diphenylmethanreihe:



Die Spaltungen der Tetraarylhydrazine verfolgte H. Wieland²⁴⁹) weiter; das Tetraphenylhydrazin zerfällt mit Salzsäure nach folgender Gleichung:



bei besetzter p-Stellung verläuft die Reaktion etwas anders; das Tetra-p-tolyldihydrazin liefert z. B. zwei Phenazinderivate. Untersuchungen über die Eintrittsstelle der Diazogruppe bei der Bildung der Azofarbstoffe ergaben, daß dieselbe manchmal auch bei besetzter p-Stellung doch nicht in die freie o-Stellung geht; es hängt dies vom Charakter des Auxochroms ab²⁵⁰). Auch die Reaktion von Diazoniumsalzen mit ein- und zweiwertigen Phenolen und Naphtolen wurde eingehend studiert²⁵¹). Den Mechanismus der Kupplungsreaktion haben Otto Dimroth und Max Hartmann²⁵²) aufgeklärt: Untersuchungen über das Verhalten des Tribenzoylmethans gegen Diazoverbindungen haben zunächst zu dem Ergebnis geführt, daß die Kupplung mit Enolen (bei den Ketoenoldesmotropen kuppeln nur die Enole) unter intermediärer Bildung eines ätherartigen Produkts erfolgt, das sich darauf in zweiter Phase in die Azoverbindung umlagert, entsprechend dem Schema:



²⁴⁶) G. Ponzio, Gaz. chim. ital. **38**, I, 509; vgl. auch G. Ponzio und G. Charrier, a. a. O. **38**, I, 526.

²⁴⁷) J. chem. soc. **93**, 852.

²⁴⁸) Vgl. Berl. Berichte **41**, 2169 u. 2604.

²⁴⁹) Berl. Berichte **41**, 3470.

²⁵⁰) Vgl. W. Scharwin u. Kaljanow, Berl. Berichte **41**, 2056.

²⁵¹) K. J. P. Orton u. R. W. Everatt, J. chem. soc. **93**, 1010.

²⁵²) Berl. Berichte **41**, 4012.

²³⁹) a. a. O. **41**, 4121.

²⁴⁰) Berl. Berichte **41**, 1936.

²⁴¹) a. a. O. **41**, 373.

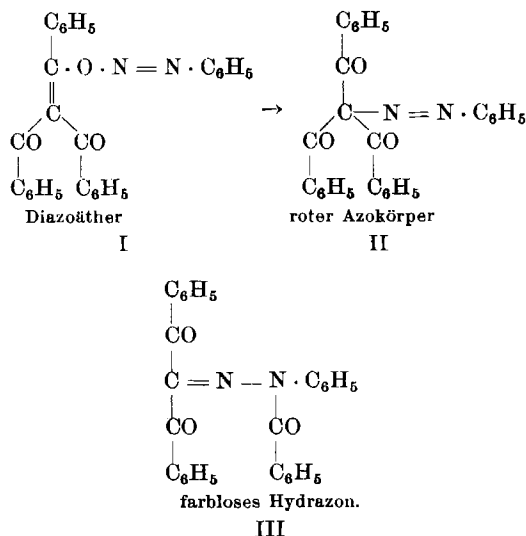
²⁴²) G. Heller, J. prakt. Chem. [2] **77**, 145.

²⁴³) A. Kliegl, Berl. Berichte **41**, 1845.

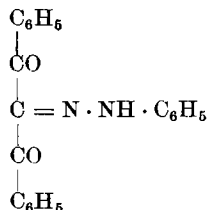
²⁴⁴) a. a. O. **41**, 2806.

²⁴⁵) A. Berthelm, a. a. O. **41**, 1853.

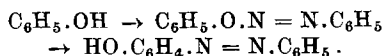
Der Diazoäther (I) ist gelb und kuppelt noch mit β -Naphthol (unter Regenerierung von Tribenzoylmethan), spaltet mit ätherischer Salzsäure Benzoldiazoniumchlorid ab usw.; er lagert sich durch Erwärmen in den eigentlichen C-Azokörper um, der rot gefärbt ist und nicht mehr kuppelungsfähig und spaltbar ist; durch längeres Erwärmen entsteht endlich das dritte Isomere, das farblose Hydrazon:



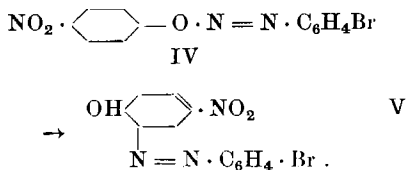
Alle drei Isomeren werden durch Natriumäthylat in Benzoessäureester und Diphenyltriketon-2-phenylhydrazon



gespalten. Es ergab sich ferner, daß auch die Kuppelungsreaktion der Phenole mit Diazoniumsalzen unter intermediärer Bildung einer O-Azoverbindung abläuft:



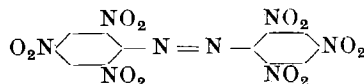
In einem Beispiel (p-Nitrophenol + p-Bromdiazobenzolchlorid) gelang es, ein solches labiles Zwischenprodukt (IV) zu fassen; dasselbe kuppelt und ist spaltbar: es lagert sich bei 80° in den stabilen C-Azokörper (V) um:



Bezüglich der fettaromatischen Azoverbindungen kommen Dimroth und Hartmann zu dem Schluß, daß dieselben sämtlich Hydrazone sind. Einen Beitrag zur Kenntnis molekularer Um-

lagerungen im Azogebiet lieferten K. Auwers und M. Eckardt durch eine Untersuchung über Acylderivate des Benzolazo-p-kresols und β -Benzolazo- α -naphthols und ihre Umwandlungsprodukte²⁵³⁾ Verschiedene Arbeiten sind auch den Oxyazokörpern gewidmet gewesen: K. Auwers²⁵⁴⁾ kam zu dem Ergebnis, daß die Äther und Ester der Oxyazoverbindungen aller drei Reihen (o-, m- und p-) echte Phenolderivate sind; ebenso ist es mit den freien Oxyazokörpern — ohne Rücksicht auf die Darstellungsweise —; nur bei den sogen. gemischten Azoverbindungen besteht eine Tendenz, in die Hydrazongruppierung überzugehen. Die Existenz von labilen chinoiden Nebenformen der Oxyazokörper soll durch diese Ansichten nicht ausgeschlossen werden.

Symmetrisches Hexanitroazobenzol

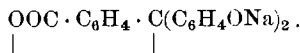


(blutrote Prismen) stellten H. Leemann und E. Grandmougin aus der Hydrazoverbindung (aus Pikrylchlorid und Hydrazin) her²⁵⁵⁾; die Substanz reagiert leicht mit primären Aminen, wobei u. a. Tetranitrohydrodiphenazine erzeugt werden.

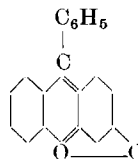
Aromatische Disulfone, die zwei Schwefelatome unmittelbar verbunden enthalten, wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entstehen nach Th. P. Hilditsch²⁵⁶⁾ — als Nebenprodukt — bei der Oxydation von Sulfinsäuren mit Kaliumpermanaganat.

Die Spektralkurven der Alkalisalze der fünf hauptsächlichsten Phthaleine sind nach Rich. Meyer und K. Marx²⁵⁷⁾ außerordentlich ähnlich; es finden sich darin der Hauptsache nach die chinoiden Salze

$\text{NaOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{C} (: \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}) (\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa})$, daneben auch etwas farbloses lactoides Salz



Für die Salze des Hydrochinonphthaleins werden m-chinoide Formeln abgeleitet. Beiträge zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbbasen lieferten E. Noeltling und K. Philipp²⁵⁸⁾. Durch Entacetylieren und Entamidieren eines Kondensationsprodukts aus Benzotrichlorid und m-Acetylaminophenol erhielten F. Kehrman und O. Dengler²⁵⁹⁾ einen Körper von nachstehender Konstitution



²⁵³⁾ Vgl. Liebigs Ann. 359, 336, sowie K. Auwers und H. Dannehl, a. a. O. 360, 1.

²⁵⁴⁾ a. a. O. 360, 11; vgl. auch Auwers u. Eisenlohr, Berl. Berichte 41, 415.

²⁵⁵⁾ Berl. Berichte 41, 1295.

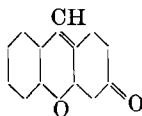
²⁵⁶⁾ J. chem. soc. 93, 1524.

²⁵⁷⁾ Berl. Berichte 41, 2446.

²⁵⁸⁾ a. a. O. 41, 579.

²⁵⁹⁾ Berl. Berichte 41, 3440.

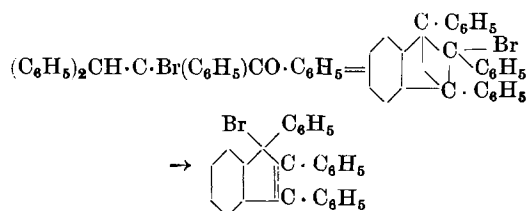
der als Chromogen des Fluoresceins sowie der übrigen ringförmigen Phthaleine bezeichnet wird, und seinen stickstoffhaltigen Analogen, den Aposafuranen, Azoxonen usw. entspricht. Die Stammsubstanz



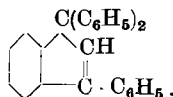
bzw. die o-chinoide Nebenform wird Fluoron genannt; danach ist das Fluorescein 9-Phenyl-6-oxo-9-fluoron-11-carbonsäure.

3. Kondensierte Benzolringe.

Derivate des Triphenylindens stellte E. P. Kohler²⁶⁰⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf α -Bromtriphenylpropiophenon dar; diese merkwürdige Reaktion, welche gleichzeitig Diphenylbenzalacetophenon liefert, verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:

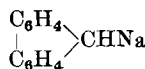


Von dem Bromderivat gelangt man leicht zum 1, 2, 3-Triphenylinden selbst, welches ein vollkommenes Analogon zum Triphenylmethan ist; es wird z. B. direkt zu dem betreffenden Carbinol oxydiert; die Halogenderivate geben mit Metallhaloiden Doppelsalze und bei der Einwirkung von Metallen (z. B. Quecksilber) eine dem „Triphenylmethyl“ analoge ungesättigte Verbindung, deren gelbrote Lösung an der Luft ein farbloses Triphenylindenyloxyd, $C_{27}H_{19} \cdot O-O \cdot C_{27}H_{19}$, liefert. Triphenylinden läßt sich zu o-Dibenzoylbenzol abbauen; es ist verschieden von einem von Vorländer und Siebert²⁶¹⁾ durch Umlagerung von Tetraphenylallen gewonnenen Kohlenwasserstoff, welchem folgende Konstitution zukommt:



Dieses Indenderivat kann ebenfalls in o-Dibenzoylbenzol übergeführt werden.

Das Fluoren kann in eine Natriumverbindung

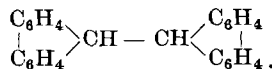


verwandelt werden²⁶²⁾, wenn man es bei 120° mit Natriumamid versetzt. Die mit Natriummetall hergestellte Verbindung liefert mit Wasser Dibiphenyläthan

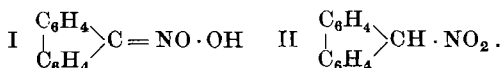
²⁶⁰⁾ Am. Chem. J. **40**, 217.

²⁶¹⁾ Berl. Berichte **39**, 1030 (1906).

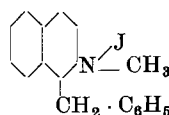
²⁶²⁾ R. Weißgerber, Berl. Berichte **41**, 2913.



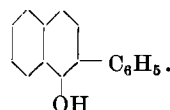
W. Wislicenus und M. Waldmüller²⁶³⁾ konnte bei Anwendung von Kaliumäthylat Fluoren mit Alkylnitriten und -nitraten glatt kondensieren; man erhält so mit Amyl- bzw. Äthyl-nitrit die Kaliumverbindung des Fluorennoxims $(C_6H_4)_2C = N.OH$, mit Äthylnitrat diejenige des 9-Isonitrofluorens; beim Ansäuern erhält man die freie Isonitroverbindung (I), welche sich beim Stehen und Erwärmen der alkoholischen Lösung in das 9-Nitrofluoren (II) umlagert:



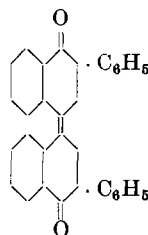
Ein Naphtholderivat, das Tetramethoxy-2-phenyl-1-naphthol, hat Hermann Decker²⁶⁴⁾ aus Papaverin gewonnen; diese Reaktion stellt eine allgemeine Synthese von Naphtholderivaten aus Isochinolinen dar. 1-Benzylisochinolinjodmethylat



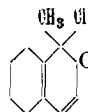
liefert mit alkoholischem Kali unter intermediärer Ringaufspaltung das β -Phenyl- α -naphthol



Diese Naphthole liefern bei der Oxydation zwei kernchinone der Naphthalinreihe, blaue bis violette Farbstoffe. Das Produkt aus Phenyl- α -naphthol wird Diphenyldinaphthon genannt und hat die folgende Konstitution:



Ketochloride des 1-Methyl-1,2-dihydronaphthalins



sowie Chinitrole und Chinole aus Chlorderivaten des 1,2-Methylnaphthols haben K. Fries und E. Hempelmann²⁶⁵⁾ dargestellt.

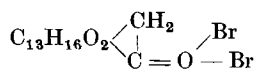
Die Bromierung eines natürlichen Naphthalinabkömmlings, des Santonins, führt nach E.

²⁶³⁾ a. a. O. **41**, 3334; Natriumäthylat eignet sich nicht als Kondensationsmittel.

²⁶⁴⁾ Liebigs Ann. **362**, 305; vgl. auch die Arbeit über „Zweikernchinone als Chromogene“, a. a. O. **362**, 320.

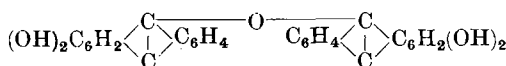
²⁶⁵⁾ Berl. Berichte **41**, 2614.

Wedekind²⁶⁶⁾ entweder zu einem einfachen Oxoniumdibromid



oder zu dem früher von Wedekind und Koch beschriebenen roten Hydroperbromid. Das Dibromid liefert bei der Behandlung mit Anilin das kernsubstituierte Monobromsantonin, das wahrscheinlich eine neue Doppelbindung enthält. Das aus Dichlorsantonin erhaltliche Monochlorsantonin ist verschieden von dem direkt aus Santonin darstellbaren Chlorsantonin. Den Mechanismus der Bildung des Desmotroposantonins klärten L. Francesconi und G. Cusmano auf²⁶⁷⁾.

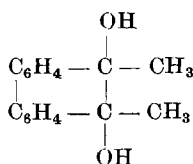
Eine neue Synthese von Anthracen-abkömmlingen bewirkte Hans v. Liebig²⁶⁸⁾ durch Zusammenschmelzen von Brenzcatechin und Hydrochinon mit Mandelsäure; die erhaltenen Farbstoffe sind Mesoäther des Dianthranols:



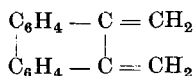
Die Hydrogenisation von Anthracen und Phenanthren in Gegenwart von Nickeloxyd unter hohem Druck führt zu den Tetrahydro-, Dekahydro- und Perhydroabkömmlingen des Anthracens, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ und $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$. Phenanthren liefert die Dihydro-, Tetrahydro-, Octohydro- und Perhydroderivate²⁶⁹⁾.

Ditertiäre Alkohole aus Phenanthrenchinon stellten Th. Zincke und W. Tropsch²⁷⁰⁾ mit Hilfe der magnesiumorganischen Verbindungen her.

Ein solcher Alkohol, wie



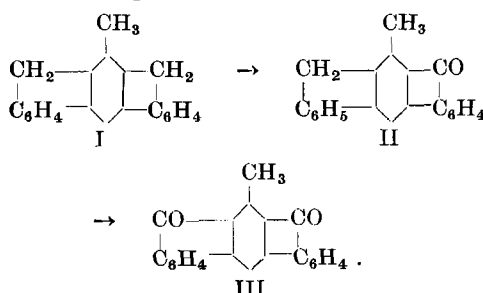
läßt sich aber nicht durch Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff



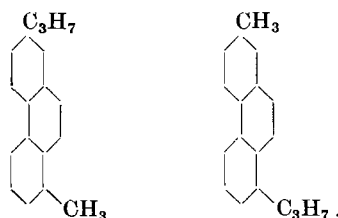
überführen; es bilden sich vielmehr ringförmige Pinakoline. Das Morpholchinon (3,4-Dioxyphenanthrenchinon) entsteht nach Julius Schmidt und J. Söll²⁷¹⁾ aus dem 3-Oxyphenanthrenchinon durch Überführung in das 4-Nitroderivat und Austausch der Nitrogruppe über die Diazoverbindung gegen Hydroxyl.

Die Isophthalacengruppe studierte G. Errera²⁷²⁾; das Isophthalacen (I) liefert bei

der Oxydation zunächst Isophthalacenoxyd (II) und dann Isophthalacon (III):



Die relative Stellung der Seitenketten im Reten kann nunmehr nach P. Lux²⁷³⁾ als sicher betrachtet werden; es bleibt nur noch zu ermitteln, welche der beiden Seitenketten in m- und welche in p-Stellung zur Diphenylbindung sich befindet. Das Reten entspricht einer der beiden folgenden Formeln:



(Schluß folgt.)

Druckregler für die Vakuum-Destillation.

VON HERMANN J. REIFF-Wetzlar.

(Eingegangen den 1./5. 1909.)

Bei der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck ist es, um die dauernde Aufsicht überflüssig zu machen, wünschenswert, einen Apparat zu verwenden, der die Konstanthaltung des Drucks automatisch besorgt. Eine derartige Vorrichtung ist vor einigen Jahren von Bertrand angegeben worden (Berl. Berichte 1903). Dieser Apparat besteht aus einem ungefähr meterlangen Barometerrohr, dessen unteres Ende durch einen Schlauch mit einem Quecksilbergeäß verbunden ist, welches durch eine geeignete Vorrichtung gehoben und gesenkt werden kann. Das obere Ende des Barometerrohrs gabelt sich in einer Höhe von etwa 80 cm; das eine Rohr der Gabelung führt zum Destilliergeäß, das andere zur Pumpe.

Wird die Pumpe in Tätigkeit gesetzt, so steigt aus dem beweglichen Quecksilbergeäß das Quecksilber in dem Barometer in die Höhe, erreicht bei einem gewissen Druck, der durch die Hebevorrichtung des Gefäßes gewählt werden kann, die Gabelung und sperrt damit die Pumpe vom Destilliergeäß ab. Die Pumpe kann jetzt fortarbeiten, ohne daß sich der Druck im Destillierkolben weiter erniedrigt.

²⁷³⁾ Wiener Monatshefte 29, 763.

²⁶⁶⁾ a. a. O. 41, 359; vgl. auch die Entgegnung von H. Klein, a. a. O. 41, 1094.

²⁶⁷⁾ Gaz. chim. ital. 38, II, 101.

²⁶⁸⁾ J. prakt. Chem. [2] 78, 95.

²⁶⁹⁾ W. Ipatiew, W. Jakowlew und L. Rakitin, Berl. Berichte 41, 996.

²⁷⁰⁾ Liebigs Ann. 362, 242 und 363, 302.

²⁷¹⁾ Berl. Berichte 41, 3696.

²⁷²⁾ Gaz. chim. ital. 38, II, 588.