

aber bei den Schimmelpilzen, bei denen sowohl das Mycel als auch die Sporen verschieden gefärbt sein können. Da es sich hier um nicht bewegliche Präparate handelt, bedarf es keiner Momentaufnahmen, für die jene Platten noch nicht empfindlich genug sind. Für die Zukunft wird man nach dem Gesagten allen Grund haben, sich mit der Photographie der lebenden Mikroben etwas mehr als bisher zu beschäftigen. [A. 207.]

## Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1909.

Von W. GÖSSLING-Leipzig.

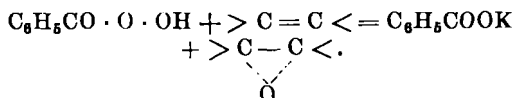
(Eingeg. d. 11./7. 1910.)

### Allgemeine organische Chemie.

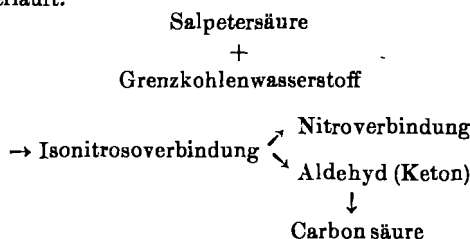
Eine neue Kohlenstoffbestimmung in aliphatischen hydroxylhaltigen Substanzen auf nassem Wege haben E. Berl und G. Innes<sup>1)</sup> ausgearbeitet. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, die Verbrennung der organischen Substanz mit Chromsäure und Phosphorsäure durchzuführen und das Gas gasanalytisch nach dem Verfahren von Lunge und Rittener<sup>2)</sup> zu bestimmen. O. Diels und R. Rhodius<sup>3)</sup> haben an einer Reihe von Verbindungen die Reduktionswirkung von Natriumamylat untersucht. Die Versuche bezogen sich zunächst auf solche Substanzen, die keinen Sauerstoff enthalten, oder bei denen sich die Reduktion nicht an der sauerstoffhaltigen Gruppe abspielt. So wurden Benzalanilin, Azobenzol und Zimtsäure glatt reduziert zu Benzylanilin, Hydrazobenzol und Hydrozimtsäure. Ebenso energisch werden sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Indigo, Anthrachinon, Benzophenon mit Natriumamylat reduziert. Die bisherige Annahme, daß die Reduktionswirkung des Natriumamylates gegenüber dem kaum wirksamen Natriumäthylat nur auf der höheren Temperatur bei der Verwendung von Amylalkohol beruhe, ist nach den Versuchen der Vff. nicht zutreffend. Zahlreiche Arbeiten sind aus dem Gebiet der Katalyse veröffentlicht worden, die zum Teil in dem speziellen Teil erwähnt werden. Über katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken hat W. Ipatiew<sup>4)</sup> gearbeitet. Vf. berichtet des Näheren über die Hydrogenisation des Fluorens, Acenaphthens und Retens mit Nickeloxyd, ferner über die Hydrogenisation aromatischer Säuren in Gegenwart von Nickeloxyd und Kupferoxyd, und über die Hydrogenisation aliphatischer Verbindungen mit einer Äthylbindung in Gegenwart von Kupferoxyd. Hier sind auch die Arbeiten von C. Paal und W. Hartmann<sup>5)</sup> über die Reduktion des Äthylens unter der Einwirkung von kolloidalem Palladium, sowie die stufenweise Reduktion der Phenylpropionsäure<sup>6)</sup> zu erwähnen. Über die

elektrochemische Reduktion von Kondensationsprodukten der Aldehyde mit Aminen hat K. Brand<sup>7)</sup> eine Abhandlung veröffentlicht. Diese Verbindungen lassen sich an einer Bleikathode in mäßig alkalischer Lösung bequem zu den entsprechenden sekundären Aminen reduzieren. Die elektrolytische Reduktion der Aldehydammoniake in schwefelsaurer Lösung hat P. Knudsen<sup>8)</sup> versucht.

Die Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels Benzoylhydroperoxyd verläuft nach N. Prileschajew<sup>9)</sup> in der Weise, daß stets Benzoesäure gebildet wird und ein Oxyd der betreffenden ungesättigten Verbindung.



Vf. beschreibt eine Reihe derartiger Oxyde, die bei der Hydrolyse zum Teil in Glykole zerfallen. Die bisherige Ansicht, daß der erste Vorgang bei der Wirkung von Salpetersäure auf Grenzkohlenwasserstoffe eine Nitrierung sei<sup>10)</sup>, und daß die Erscheinung der Oxydation erst als sekundäre Reaktion gedacht werden müsse, ist nicht mehr ganz haltbar. S. Nametkin<sup>11)</sup> zeigt nun, daß in allen Fällen, in welchen die Salpetersäure die Gruppen CH<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub> angreift, die Reaktion durch folgende Stufen verläuft.



O. N. Witt<sup>12)</sup> empfiehlt, zur Diazotierung schwach basischer, schwer löslicher primärer Amine in erster Linie an Stelle der Schwefelsäure Salpetersäure als Lösungsmittel zu nehmen, da diese Säure gleichzeitig ein vorzügliches Lösungsmittel für salpetrige Säure oder das aus ihr entstehende Nitrosylnitrat oder Stickstofftetroxyd ist. Die zum Diazotieren notwendige Menge salpetrige Säure erzeugt man durch Reduktion der erforderlichen Menge der als Lösungsmittel benutzten Salpetersäure.

Die Arbeiten über chemische Konstitution und Farbe nehmen einen großen Raum in der Literatur des vergangenen Jahres ein. Naturgemäß können nur wenige hier angeführt werden. A. Hantzsch hat eine Arbeit über die Polymerie als Ursache der Farbenverschiedenheit von Haloidsalzen und Sulfiten veröffentlicht<sup>13)</sup>. Es ist bekannt, daß viele anorganische Haloidsalze im Gegensatz zu der Farblosigkeit der entsprechenden Salze starker Sauerstoffsäuren mehr oder minder deutlich farbig sind

<sup>1)</sup> Berl. Berichte **42**, 1305 (1909).

<sup>2)</sup> Diese Z. **19**, 1849 (1906); s. a. Lunge und Berl., Taschenbuch für anorg. Großindustrie, S. 192.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte **42**, 1072 (1909).

<sup>4)</sup> Berl. Berichte **42**, 2092, 2097 (1909).

<sup>5)</sup> Berl. Berichte **42**, 2239 (1909).

<sup>6)</sup> Berl. Berichte **42**, 3930 (1909).

<sup>7)</sup> Berl. Berichte **42**, 3460 (1909).

<sup>8)</sup> Berl. Berichte **42**, 3994 (1909).

<sup>9)</sup> Berl. Berichte **42**, 4811 (1909).

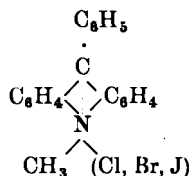
<sup>10)</sup> M. Konowaloff, J. d. Russ. Phys. chem. Ges. **26**, 93 (1894).

<sup>11)</sup> Berl. Berichte **42**, 1372 (1909).

<sup>12)</sup> Berl. Berichte **42**, 2953 (1909).

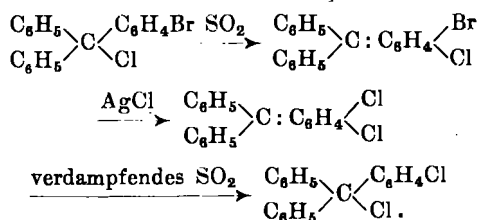
<sup>13)</sup> Berl. Berichte **42**, 68 (1909).

und alsdann ihre Farbe derartig vertiefen, daß die Chloride fast farblos, die Bromide schwach und die Jodide stark farbig sind. Eine ganz ähnliche Abstumpfung der Farbe zeigt sich bei verschiedenen organischen Haloidsalzen, und zwar besonders auffallend bei den Salzen der Acridinbasen, namentlich bei den N-Methylphenylacridoniumhaloiden.



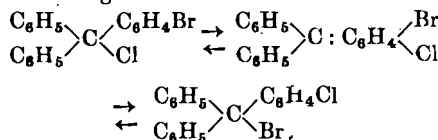
Hantzsch konnte nun den Nachweis erbringen, daß die Verschiedenfarbigkeit der Acridoniumhaloide auf verschiedener Molekulargröße beruht, und daß sich die Farbe mit zunehmendem Grade der Polymerisation vertieft. Hierdurch wird die sog. auxochrome Wirkung wieder auf eine chemische Ursache zurückgeführt, denn nicht die Halogene an sich wirken direkt verschieden stark auxochrom, sondern nur indirekt, indem sie Anlaß zu verschieden starker Polymerisation der Haloidsalze darbieten. Die Körperfarbe ist demnach auch bei den festen Salzen nur von verschiedenem Grade der Polymerisation, nicht aber vom Aggregatzustand abhängig. — Die Salze der Violursäure<sup>14)</sup> mit primären aliphatischen Aminen sind intensiv farbig. Es treten hier ausschließlich zwei der von Hantzsch beschriebenen Hauptformen auf — blau und rot; sie stellen aber meistens eine gewisse Mischung miteinander dar. Die Erscheinung der Chromotropie tritt hier deutlich zutage. Es gelingt bei manchen Salzen, die beiden Variochrome zu isolieren; in anderen Fällen ist nur das eine existenzfähig, das andere äußerst labil. Über Pantochrome und Chromoisomerie von Violuraten und verwandten Oximido-ketonsalzen vergleiche man die Abhandlung von A. Hantzsch<sup>15)</sup>.

Gomberg<sup>16)</sup> hat seine Studien über Triphenylmethyl weiter fortgesetzt. Die Hypothese, daß die Carbinolchloride in flüssigem Schwefeldioxyd eine chinoide Konstitution haben, gründete sich unter anderem auf das Verhalten der in p-Stellung bromierten Carbinolchloride. Verbindungen dieser Art bleiben in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ungefärbt und reagieren nicht mit Chlorsilber, während sie in flüssigem Schwefeldioxyd sämtlich gefärbt erscheinen und sich hier quantitativ mit Chlorsilber umsetzen. j]



Das gefärbte chinoide Tautomere II eines bromierten Carbinolchlorids muß in flüssigem Schwefel-

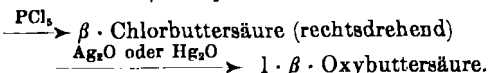
dioxyd augenscheinlich im Gleichgewicht stehen mit den beiden ungefärbten benzoiden Formeln I und III.



Wird die Schwefeldioxydlösung abgekühlt oder eingedunstet, so daß die Krystallisation beginnt, so ist die sich ausscheidende Substanz farblos und zeigt alle Kennzeichen eines benzoiden Carbinolhaloides. Hierdurch wird bewiesen, daß die Triphenylcarbinolchloride in flüssiger schwefeliger Säure in tautomerisiertem Zustande, nämlich als Chino-carboniumsalze vorhanden sind. A. v. Bayer<sup>17)</sup> veröffentlicht seine 10. Mitteilung über Dibenzalacetone und Triphenylmethan. Es handelt sich um die Untersuchung von Triphenylmethylchlorid, welches, mit Phenolkrystallen zusammengebracht, diese sofort braun färbt. Es gelang jedoch nicht, aus der braunen Lösung eine bestimmte Verbindung von Triphenylmethylchlorid mit Phenol zu isolieren, da alle in Betracht kommenden Lösungsmittel schon bei mäßiger Verdünnung vollständig entfärben.

Recht zahlreich sind die Arbeiten über die Stereochemie des Kohlenstoffs und Stickstoffs. Nach der Hypothese von Guye und Crum Brown ist die optische Aktivität von der Größe der Differenz der am Kohlenstoff haftenden Gruppe abhängig. E. Fischer und E. Flatau<sup>18)</sup> haben nun einen derartigen Fall in der Propylisopropylcyanessigsäure untersucht. Die Drehung ist im Vergleich zu vielen anderen aliphatischen Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoff ziemlich groß, woraus folgt, daß die Strukturdifferenz zwischen Propyl- und Isopropyl genügt, um eine starke Asymmetrie des Moleküls in optischer Beziehung hervorzurufen. — Alle Versuche über die Veränderungen der Konfiguration bei Substanzen am asymmetrischen Kohlenstoff wurden mit  $\alpha$ -Derivaten von Säuren ausgeführt. E. Fischer und H. Scheibler<sup>19)</sup> haben nun auf  $\beta$ -Oxybuttersäure einen Teil der Reaktionen angewandt, durch welche Walden<sup>20)</sup> bei der Äpfelsäure die Umkehrung der Konfiguration fand. Die Vff. konnten folgende Beziehungen zwischen Oxy- und Chlorbuttersäure feststellen:

#### 1. $\beta$ -Oxybuttersäure



Eine Waldensche Umkehr ist aber hier nicht nachweisbar. — E. Fischer und G. Zemplén<sup>21)</sup> haben nunmehr die beiden optisch aktiven Proline dargestellt, die im wesentlichen die Eigenschaften des aus den Proteinen erhaltenen L-Proline zeigen. Nur das Drehungsvermögen wurde einige Grad höher gefunden, was durch die größere Reinheit der synthetischen Präparate zu erklären ist. —

(Fortsetzung folgt.)

<sup>14)</sup> Th. Zerewitinoff, Berl. Berichte **42**, 4802 (1909).

<sup>15)</sup> Berl. Berichte **42**, 966 (1909).

<sup>16)</sup> Berl. Berichte **42**, 406 (1909).

<sup>17)</sup> Berl. Berichte **42**, 2624 (1909).

<sup>18)</sup> Berl. Berichte **42**, 2981 (1909).

<sup>19)</sup> Berl. Berichte **42**, 1219 (1909).

<sup>20)</sup> Berl. Berichte **29**, 133 (1896).

<sup>21)</sup> Berl. Berichte **42**, 2989 (1909).