

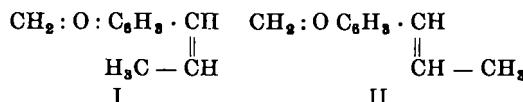
der hämmerbares Glas gemacht haben soll, ist leider vergessen und nicht mehr aufgefunden worden. Aber auch ohne das wird das Quarzglas und das Quarzgut dem Chemiker und Techniker ein wertvolles neues Arbeitsmittel werden, dessen Verwendungsmöglichkeit in bestimmte Bahnen zu leiten die dankbare Aufgabe des Chemikers in Wissenschaft und Praxis sein wird.

Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1900.

Von W. GöSSLING-Leipzig.

(Fortsetzung von Seite 1858.)

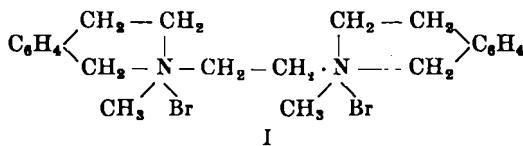
Über das d-Propyldiamin und über einige Derivate der optisch aktiven Propyldiamine machen L. Tschugaeff und W. Sokoloff²²⁾ einige Mitteilungen. Aus dem durch Abscheidung der l-Base an d-Base reicherem Material lässt sich das d-Propyldiamin-l-bitartrat rein erhalten. — Die Umlagerung des Safrols in das Isosafrol mittels alkoholischen Kalis gibt die Möglichkeit für die Bildung zweier geometrischer Stereoisomeren. So kann aus dem Safrol sowohl ein cis-Isosafrol (I)



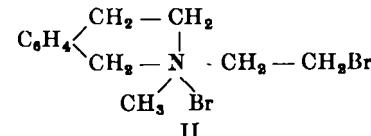
als auch eintrans-Isosafrol (Π) entstehen. Mit dieser Frage haben sich P. H o e r i n g und F. B a u m²³ befaßt, und es gelang ihnen, die Isolierung der beiden stereoisomeren Isosafrole aus dem gewöhnlichen Handelssafrol.

Stereochemie des Stickstoffs.

Ein Modell zur Demonstration des Bildungsmechanismus der Spiegelbilder und der Isomerieverhältnisse der quaternären asymmetrischen Ammoniumbasen röhrt von E. Wedekind²⁴⁾ her. Über quaternäre Aminammoniumsalze, sowie über das Verhältnis ungesättigter Gruppen in quaternären Ammoniumsalzen und tertiären Sulfamiden liefern E. Wedekind und W. Mayer²⁵⁾ neue Beiträge. Über eine einseitige Addition einer Tertiärbase an ein Dihalogenid berichtet E. Wedekind²⁶⁾. Bei der Einwirkung von Äthylenbromid auf das N-Methyltetrahydroisochinolin (Isokairolin) entsteht statt des erwarteten Dibromids (I)



das Monobromid des Bromäthylisokairoliniums (II), und es gelingt auch nicht durch Einwirkung eines weiteren Moleküls Isokairolins das Salz (II) in das



gewünschte Dibromid I überzuführen. Somit liegen anscheinend sterische Hinderungen vor bei den Versuchen zur Darstellung von quaternären Äthylenammoniumsalzen auf dem Wege Äthylenbromid + 2 Mol. Tertiärbase. —

Einen neuen Fall von Stickstoffisomerie haben A. Ladenburg und W. Sobek²⁷⁾ bei dem *r*-Benzyl- α -Piperolin konstatiiert, welches ein ähnliches Verhalten aufweist wie das Coniin und das Stilbazolin. Die aktiven *d*-Benzylpiperoline weisen je nach der Darstellung ein verschiedenes Drehungsvermögen auf. — E. Wedekind und F. Ney²⁸⁾ ist es gelungen, einen neuen Fall von Stereoisomerie bei Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff und aktivem, asymmetrischem Kohlenstoff aufzufinden, nämlich bei den aus N-Propyltetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-l-menthylester gewonnenen Salzen. —

Isomerica

Die isomeren Zimtsäuren hat E. Biilmann²⁰⁾ einer genaueren Untersuchung unterzogen. Außer der Allozimtsäure existieren tatsächlich noch die beiden Isosäuren. Die drei Substanzen sind jedoch in chemischer Hinsicht gar nicht isomer, sondern identisch. Jede der drei Säuren kann in Sekunden quantitativ in jede der anderen verwandelt werden, und zwar durch Schmelzen und Impfen der gekühlten Schmelze mit der erwünschten Gattung. Nach Ansicht von Biilmann liegt einfache Trimorphie vor. C. Liebermann²¹⁾ bestätigt in einem „Zur Frage nach der Allo- und den Isozimtsäuren“ überschriebenen Artikel im wesentlichen die Beobachtungen Biilmanns und gibt genaue Vorschriften zur Umwandlung der einzelnen Säuren. Eingehend mit diesen Fragen hat sich dann E. Erlenmeyer²²⁾ befaßt, der zunächst über die Trennung der synthetischen Zimtsäure in ihre isomeren Komponenten und ihre Wiedervereinigung zur synthetischen Zimtsäure berichtet. Er hat dann ferner noch die verschiedenen Darstellungsmethoden und die verschiedenen Ausgangsmaterialien zur Gewinnung der Zimtsäuren nochmals eingehend untersucht²³⁾. Aus dem umfangreichen Untersuchungsmaterial ergibt sich, daß die synthetische Zimtsäure von der Storaxzimtsäure verschieden ist. Sie stellt ein Gemisch von Storaxzimtsäure und einer bisher unbekannt gebliebenen organischen Säure vor. Diese Begleitsäure ist in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden von der Storaxsäure und der synthetischen Zimtsäure. Für diese Säure wurde der Name Heterozimtsäure gewählt. —

Die bei der Kondensation aromatischer Aldehyde mit primären aromatischen Aminen entstehenden „Anile“ sollten zufolge der Theorie von A.

22) Berl. Berichte 42 55 (1909)

22) Berl. Berichte 42, 55 (1909).
23) Berl. Berichte 42, 3076 (1909).

23) Berl. Berichte 42, 3076 (1909).
24) Berl. Berichte 42, 2142 (1909).

²⁵) Berl. Berichte 42, 303 3939 (1909).

²⁵) Berl. Berichte 42, 303, 3939 (1909).

²⁷⁾ Berl. Berichte 42, 3152 (1909).

²⁸) Berl. Berichte 42, 2138 (1909).

²⁹) Berl. Berichte 42, 502 (1909).

³⁰) Berl. Berichte 42, 1027 (1909).

³¹⁾ Berl. Berichte 42, 502 (1909).

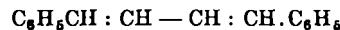
³²) Berl. Berichte 42, 2649, 2655 (1909).

Hantzsich und Werner in zwei isomeren Formen existieren; ohne daß es gelungen wäre, solche Fälle von Isomeren festzustellen. W. Manchot und R. Furlong³³⁾ haben nun beobachtet, daß das Anil aus Salicylaldehyd und p-Amidobenzoesäureäthylester in zwei ganz verschiedenen Formen existiert, einer gelben und einer roten. Es liegt eine chemische Isomerie vor, denn die beiden Modifikationen sind chemisch verschieden. Der entsprechende Methylester, sowie die zugehörige Säure³⁴⁾ zeigen diese Isomerie nur noch in beschränktem Maße. Es genügt die geringste Veränderung des Moleküls, um die Isomerie fast ganz zu verwischen. A. E. Tschitschibabin³⁵⁾ hat die Frage nach der Existenz des zweiten isomeren Triphenylmethylmagnesiumchlorids nochmals erörtert. Seine Untersuchungen führen zu dem Ergebnis, daß es keine Tatsachen gibt, welche die Annahme notwendig machen, daß ein zweites isomeres Triphenylmethylmagnesiumchlorid existiert.

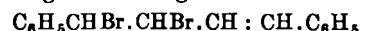
Über das Verhalten der N-Alkylaldoxime gegen Jod, sowie über den Zustand des Jods in Lösungen berichtet E. Beckmann³⁶⁾. Aus N-Alkylaldoximen entstehen durch Einwirkung von Jod in Benzol oder anderen indifferenten Lösungsmitteln zunächst einfache Jodadditionsprodukte, so dann Abscheidungen von Hydroperjodiden, die zumeist auf 2 Mol. des Stickstoffathers 1 Mol. HJ und 1 Mol. J_2 enthalten, seltener 1 Mol. HJ und 2 Mol. J_2 . — Während bisher die aus Aldehyden und freiem Hydroxylamin erhaltenen Aldoxime erst durch nachträgliche Umlagerung mit Salzsäure in die isomeren β -Modifikationen übergeführt wurden, gelingt es nunmehr, in einer Operation aus Aldehyden diese Isomeren zu erhalten, und zwar durch Behandlung der Aldehyde mit Hydroxylaminohlorhydrat unter den geeigneten Bedingungen. Es scheiden sich dann sofort die β -Aldoximchlorhydrate ab³⁷⁾. — G. Schroeter³⁸⁾ versucht nachzuweisen, daß die Hofmann-Curtiussoche, die Beckmannsche und die Benzilsäure-Umlagerung in ihrem Wesen ähnliche Vorgänge sind, indem die intramolekularen Atomwanderungen herbeigeführt werden durch das intermediäre Auftreten monovalenter Stickstoffatome oder divalerter Kohlenstoffatome. — An zwei Aminobasen, die sich von dem α - α' - γ -Trimethyl- α -ketotetrahydropyridin ableiten, konnte G. Piccinini³⁹⁾ die Beweglichkeit der Aminogruppen demonstrieren, da diese Verbindungen schon durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in β -Oxyverbindungen umgewandelt werden. Die Ursache jener Schwächung sucht Vf. in der Art der Verkettung des Kohlenstoffs mit dem Kohlenstoff oder anderen mehrwertigen negativen Elementen.

Über den Verlauf der Bromaddition an konjugierte Äthylenbindungen macht F. Strauss⁴⁰⁾

eineige Mitteilungen. Vf. versuchte, durch Spaltung des Ozonides des Dibromides des symmetrischen Diphenylbutadiens

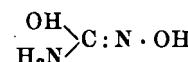


die Stellung der Bromatome festzustellen. Die Addition erfolgt in Stellung 1 : 2

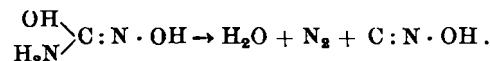


wie sich aus den Spaltungsstücken ergibt, ganz entgegen der Theorie von J. Thiele, nach der die Addition in 1 : 4-Stellung verlaufen müßte. Analog verhält sich das Monophenylbutadien.

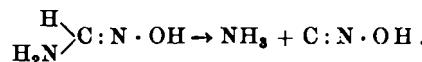
Zur Chemie der Knallsäure haben H. Wielaand und H. Heß einige Abhandlungen geliefert. Zunächst gibt H. Wielaand⁴¹⁾ zur Gewinnung der Knallsäure zwei neue Wege an. Macht man aus den Salzen der Amidomethylnitrosäure



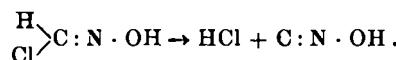
die Säure frei, so zerfällt sie sofort nach der Gleichung:



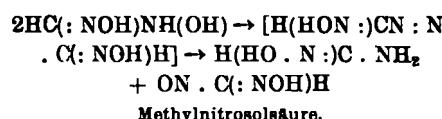
Der zweite Weg liegt im Zerfall des Formamidoxims (Isuretins) in Knallsäure und Ammoniak:



Dieser zweite Weg zur Knallsäure ist bemerkenswert, da er gewissermaßen das elektrochemische Gegenstück zu der von Neff entdeckten Knallsäurebildung aus Formylchloridoxim darstellt.



Die weiteren Untersuchungen von H. Wielaand und H. Heß⁴²⁾ über die Polymerisation der Knallsäure haben nun mit Bestimmtheit ergeben, daß die Knallsäure nicht nur in Lösung, sondern auch als Gas bei niederer Temperatur (ca. -5°) in freiem Zustande existiert. Unter Erwärmung verwandelt sie sich fast vollständig in die krystallinische und beständige Metafulminursäure von Schölieven⁴³⁾, die demnach als das eigentliche Produkt der Knallsäure angesehen werden muß. Diese Metafulminursäure geht mit äußerster Leichtigkeit in die Neffsche Cyanisonitrosoacethydroxamsäure $N.C - C(:NOH) - C(:NOH)OH$ über. — Die Synthese der Methylnitrosolsäure gelang H. Wielaand und H. Heß⁴⁴⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kalium auf eine Lösung von Formoxyamidoxim. Die Verbindung wird in Gestalt ihres prächtigen blauvioletten Kaliumsalzes erhalten nach dem Schema:



Als Spaltungsprodukt des Dimethylnitrosohydr-

³³⁾ Berl. Berichte 42, 3030 (1909).

³⁴⁾ W. Manchott und R. Furlong, Berl. Berichte 42, 4383 (1909).

³⁵⁾ Berl. Berichte 42, 3469 (1909).

³⁶⁾ Liebigs Ann. 367, 271 (1909).

³⁷⁾ E. Beckmann, Liebigs Ann. 263, 201 (1899).

³⁸⁾ Berl. Berichte 42, 3356 (1909).

³⁹⁾ Berl. Berichte 42, 3219 (1909).

⁴⁰⁾ Berl. Berichte 42, 2866 (1909).

⁴¹⁾ Berl. Berichte 42, 820 (1909).

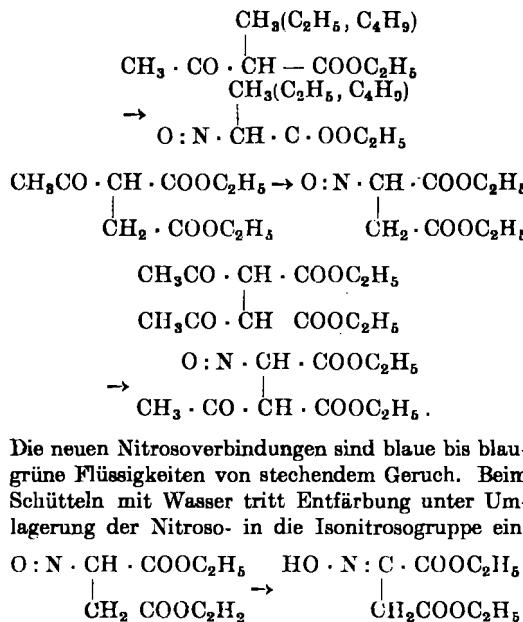
⁴²⁾ Berl. Berichte 42, 1346 (1909).

⁴³⁾ J. prakt. Chem. [2] 32, 461 (1884).

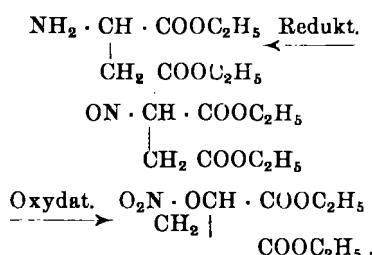
⁴⁴⁾ Berl. Berichte 42, 4175 (1909).

azins erhielt J. Thiele⁴⁵) das Hydrazomethan, welches aus dem Diformylhydrazin synthetisch leichter zugänglich ist. Durch Oxydation mit Kaliumchromat geht das Hydrazomethan in das Azo-methan $\text{CH}_3 - \text{N}_2 - \text{CH}_3$ über, welches beim Erhitzen hauptsächlich in Äthan und Stickstoff zerfällt.

J. Schmidt und K. Wiedmann⁴⁶) haben gefunden, daß bei der Einwirkung der nitrosen Gase auf acylsubstituierte Carbonsäureester der aliphatischen Reihe glatter Ersatz des Acylrestes durch die Nitrosogruppe stattfindet, insbesondere dann, wenn der Acylrest an einem tertiären Kohlenstoffatom haftet. Bei den interessanten Eigenschaften, welche die wahren Nitrosoverbindungen mit der Gruppe :CH.NO in mehrfacher Beziehung aufweisen, wurden der Mono- und Diacetbernsteinsäureester, der Methyl-, Äthyl- und Butylacetessigester der Einwirkung der nitrosen Gase unterworfen, mit dem Ergebnis, daß die Acetylgruppe jedesmal durch die N.O — Gruppe verdrängt wurde⁴⁷).



Die neuen Nitrosoverbindungen sind blaue bis blaugrüne Flüssigkeiten von stechendem Geruch. Beim Schütteln mit Wasser tritt Entfärbung unter Umlagerung der Nitroso- in die Isonitrosogruppe ein.



Es liegt hier eine allgemeine Methode zur Gewinnung von wahren Nitrosoabkömmlingen aliphatischer Carbonsäuren vor.

Im Anschluß an die von J. v. Braun durch-

⁴⁵⁾ Berl. Berichte 42, 2575 (1909).

⁴⁸) Berl. Berichte 42, 497 (1909).

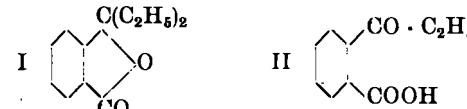
47) Berl. Berichte 42, 1886 (1909).

geführte Aufspaltung cyclischer Amine durch Bromcyan⁴⁸⁾ vergleicht nun v. Braun⁴⁹⁾ diese Methode mit der im Gebiet cyclischer Derivate am meisten bisher angewandten Aufspaltungsmethode, nämlich der Hofmannschen Methode der erschöpfenden Alkylierung. In der Tetrahydrochinolinreihe ergab sich dabei, daß eine Aufspaltung nicht erzielt werden kann. In der Piperidinreihe wird das N-Methylpiperidin vollständig aufgespalten, das Propylpiperidin spurenweise, das Butylpiperidin zum größten Teil und das Äthylpiperidin gar nicht.

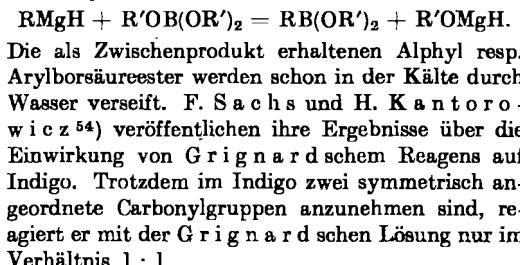
Ausgedehnte Anwendung wird immer noch von der Grignardischen Reaktion gemacht. H. Simonis und K. Arand⁵⁰) haben die Einwirkung organischer Magnesiumverbindungen auf Dicarbonsäuren verfolgt, um auf diese Weise zu Ketonen zu gelangen. Hierbei konnte die Tatsache festgestellt werden, daß das Alkylmagnesiumbromid auch bei großem Überschuß nur auf eine der beiden Carboxylgruppen einwirkt, und zwar im Sinne der Umsetzung



So liefert o-Phthalsäure neben dem Diäthylphthalid (I) die Propiophenon-o-carbonsäure (II)



Hierdurch liegt eine neue Synthese zur Gewinnung von Ketosäuren aus Dicarbonsäuren vor. Dasselbe Ziel, die Gewinnung von Ketonen mittels magnesiumorganischer Verbindungen, suchten auch J. Salkind und Frau T. Beburischwili⁵¹⁾ zu erreichen. Über die Einwirkung Grignard-scher Verbindungen auf Acetpropionaldol (Methyl-3-butanolal-2.4) berichtet P. Abelmann⁵²⁾. Vf. stellte nach den bekannten Methoden das Methyl-3-pentadiol-2.4, Methyl-3-hexandiol-2.4 und Methyl-3-heptandiol-2.4 her, die farblose, ölige, hygroskopische Flüssigkeiten von schwachem Geruch darstellen. E. Khotinsky und M. Melamed⁵³⁾ haben magnesiumorganische Verbindungen der aromatischen, sowie der aliphatischen Reihe auf verschiedene Borsäureester einwirken lassen. Bei dieser Reaktion läßt sich nur ein alkoholischer Rest des Borsäureesters durch Alphyl bzw. Aryl ersetzen.



48) *Perl. Berichte* 40, 3914 (1907); 42, 2035
2219 (1909).

⁴⁹) Berl. Berichte 42, 2532 (1909)

⁵⁰) Berl. Berichte 42, 3721 (1909).

⁵¹) Berl. Berichte 42, 4500 (1909).

52) Berl. Berichte 42, 2500 (1909)

53) Berl. Berichte 42, 3090 (1909)

⁵⁴⁾ Berl. Berichte 42, 1565 (1909).

Selenomercaptane.

Über aliphatische Selenomercaptane liegen in der einschlägigen Literatur nur dürftige Angaben vor. L. Tschugaeff⁵⁵⁾ hat mit mehreren Schülern folgende Selenomercaptane dargestellt: Das Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylselenomercaptan, C_2H_5SeH , C_3H_7SeH und C_4H_9SeH . Die Selenomercaptane stellen schwere mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten dar von widrigem, lang anhaftendem Geruch. Als besonders charakteristisch seien die lebhaft orangefarbenen Niederschläge erwähnt, die die Selenomercaptane mit Blei und namentlich Thallosalzen ergeben. Sie erweisen sich als eminent autoxydable Substanzen, die sich an der Luft sehr bald verändern, und zwar um so leichter, je niedriger ihr Molekulargewicht, unter Bildung von Diseleniden $RSe.Se.R$. Diese Diselenide mit benachbartem Selenatom bilden sich als Nebenprodukte bei der Darstellung der betreffenden Selenomercaptane, und zwar durch die unvermeidliche Autoxydation dieser letzteren an der Luft.

Spezielle organische Chemie.

a) Verbindungen der Fettreihe.

Die Darstellung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch elektrolytische Reduktion von Acetessigestern haben J. Tafel und W. Jürgens⁵⁶⁾ durchgeführt. Tafel und Hahl⁵⁷⁾ konnten vor zwei Jahren schon mitteilen, daß bei der elektrolytischen Reduktion von Benzylacetessigester 2-Benzylbutan entsteht. Durch Anwendung hoher Stromdichte und hoher Stromkonzentration ist es nun gelungen, die Methode so zu verbessern, daß über 50% des Ausgangsmaterials in Kohlenwasserstoff verwandelt wird. So wurden Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Diacetyl-, Benzyl-, Methylbenzylacetessigester der elektrolytischen Reduktion unterworfen und die Kohlenwasserstoffe 3-Methylhexan, dann die drei Octane, 3-Methylheptan, 2,4-Dimethylhexan, 3-Methyl-3-acetylpentan, endlich 2-Benzylbutan und 2-Methyl-2-benzylbutan gewonnen. Das Isoamylmethylketon geht bei der elektrolytischen Reduktion unter Verwendung von Cadmiumkathoden in Isoheptan über⁵⁸⁾. Nach G. Schultz und E. Hartog⁵⁹⁾ findet sich im Steinkohlenkrete das normale Decan. Beim Durchleiten von Äthylenkohlenwasserstoffen mit Wasserstoff durch eine Röhre mit reduziertem Kupfer findet nach den Versuchen von Sabatier und Senderens⁶⁰⁾ Hydrogenisation zu Grenzkohlenwasserstoffen statt. Die Darstellung des Äthylen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ist G. Orlow⁶¹⁾ gelungen, durch Überleiten eines Gemenges der beiden Gase über mit Nickel und Palladium getränktes Koksstückchen bei 95–100°. Das Gasgemisch bestand aus Kohlenoxyd, Wasserstoff, Äthylen und etwas Luft. Methan war nicht vorhanden. J. Novak⁶²⁾ hat unter ähnlichen Bedingungen wie Moissan⁶³⁾

⁵⁵⁾ Berl. Berichte 42, 49 (1909).

⁵⁶⁾ Berl. Berichte 42, 2548 (1909).

⁵⁷⁾ Berl. Berichte 40, 3312 (1907).

⁵⁸⁾ J. Tafel, Berl. Berichte 42, 3146 (1909).

⁵⁹⁾ Berl. Berichte 42, 3609 (1909).

⁶⁰⁾ Ann. Chim. [8] 4, 347 (1905).

⁶¹⁾ Berl. Berichte 42, 893 (1909).

⁶²⁾ Berl. Berichte 42, 4209 (1909).

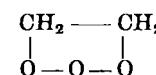
⁶³⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 126, 302 (1908).

metallisches Magnesium im Acetylenstrom erhitzt und konnte dabei feststellen, daß das entstandene Reaktionsprodukt durch Zersetzung mit Wasser nicht nur Acetylen, sondern auch Allylen liefert. Beide Alkine wurden voneinander getrennt und durch ihre Derivate identifiziert. W. Machot und W. Brandt⁶⁴⁾ haben gefunden, daß Äthylen von Kupferchlorür gebunden wird zu einer sehr dissoziablen Verbindung, in der auf 1 Mol. Kupferchlorür 1 Mol. Äthylen gebunden ist.

Die Octo-, Deca- und Dodecamethylenverbindungen der Fettreihe sind durch eine neue Synthese von J. v. Braun⁶⁵⁾ nun verhältnismäßig leicht zugänglich geworden. In Anlehnung an die Beobachtungen von Hamonet⁶⁶⁾ verknüpft von Braun die Jodphenoxyäther mittels Natrium. Die Ausbeute steigt, je weiter das Jod von der Phenoxygruppe abgerückt ist, und beträgt bei der Diphenoxyverbindung der Dodecanreihe



über 80%. Harries und Häffner⁶⁷⁾ konnten zeigen, daß man die einfachen Olefine gefahrlos mit Ozon zur Reaktion bringen kann, wenn man sie mit einem niedrig siedenden indifferenten Lösungsmittel stark verdünnt. Als Lösungsmittel wurde Chloräthyl benutzt. Neuerdings gelang nun Harries und Kötschau⁶⁸⁾ auch die Darstellung des Äthylenezonides



eines ganz beständigen, allerdings äußerst explosiven Körpers.

Das Äthylchlorid wurde von J. D'Ans und J. Kautzsch⁶⁹⁾ weiter chloriert durch Einwirkung von flüssigem Chlor auf flüssiges Äthylchlorid in einem Quarzgefäß unter der Einwirkung der Strahlen einer Quecksilberlampe. Die Versuche ergaben als Hauptprodukt Äthylidenchlorid und Äthylenchlorid, letzteres in untergeordneter Menge. — Auf die ausführlichen Arbeiten von J. Thiele und seinen Schülern über Jodidchloride und Jodosoverbindungen aus Chlorjodfumarsäure (Thiele und Peter⁷⁰⁾), über Abkömmlinge der Dijodfumarsäure mit mehrwertigem Jod (W. Peter⁷¹⁾), über Abkömmlinge des Äthylens mit drei- und fünfwertigem Jod (Thiele und H. Haak⁷²⁾), über einfache Alkyljodidchloride (Thiele und Peter⁷³⁾) und über die Zersetzung aliphatischer und fett-aromatischer Jodoniumverbindungen (Thiele und Annaumann⁷⁴⁾) sei hier hingewiesen.

Über eine neue Darstellungsart der Äther berichtet J. B. Senderens⁷⁵⁾. Bekanntlich wirkt gefällige Tonerde bei gewissen organischen Verbin-

⁶⁴⁾ Liebigs Ann. 370, 286 (1909).

⁶⁵⁾ Berl. Berichte 42, 4541 (1909).

⁶⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 96 (1903).

⁶⁷⁾ Inaug.-Diss. Kiel (1909).

⁶⁸⁾ Berl. Berichte 42, 3305 (1909).

⁶⁹⁾ J. prakt. Chem. 80, 305 (1909).

⁷⁰⁾ Liebigs Ann. 369, 119 (1909).

⁷¹⁾ Liebigs Ann. 369, 128 (1909).

⁷²⁾ Liebigs Ann. 369, 131 (1909).

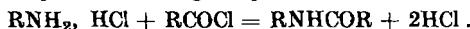
⁷³⁾ Liebigs Ann. 369, 149 (1909).

⁷⁴⁾ Liebigs Ann. 369, 147 (1909).

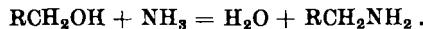
⁷⁵⁾ Chem.-Ztg. 33, 192 (1909).

dungen katalytisch wasserabspaltend. Vf. konnte dies nun auch bei Alkoholen feststellen. So wird z. B. aus Äthylalkohol bei 240—260° leicht Wasser abgespalten unter Bildung von Äther. Auf gleiche Weise ließen sich Methyl- und Propyläther gewinnen.

Eine allgemeine Methode zum Acylieren von Aminen röhrt von H. F r a n z e n⁷⁶⁾ her. Suspandierte man das salzaure Salz des zu acylierenden Amins in Benzol, fügt etwas mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid oder eines anderen Säurechlorides hinzu und erhitzt bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung zum Sieden, so erhält man in annähernd quantitativer Ausbeute das betreffende Benzoyl- oder sonstige Acylderivat.

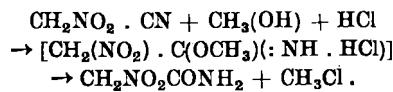


Dieser Weg zur Darstellung von Acylderivaten bietet vor den üblichen Methoden den Vorteil, daß man sofort das salzaure Salz der Base verwenden kann. Zu demselben Thema äußert sich auch A. K a u f m a n n⁷⁷⁾. — Leitet man die Dämpfe von Alkohol und Ammoniak bei 360° über Thorerde oder blaues Wolframoxyd⁷⁸⁾, so erhält man nach P. S a b a t i e r und A. M a i l h e⁷⁹⁾ Äthylamin und nur geringe Mengen von Äthylen



Das primäre Amin reagiert in Gegenwart des Katalysators leicht auf den Alkohol unter Bildung eines sekundären Amins, und dieses weiter unter teilweiser Bildung von tertiären Aminen.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Nitromethan aus chloressigsaurerem Natrium und Natriumnitrit von W. S t e i n k o p f und G. K i r c h h o f f⁸⁰⁾ hat den Vorzug, daß sich so gut wie gar keine Blausäure bildet, und daß die Reaktion nicht mit der Plötzlichkeit einsetzt, wie bei Benutzung des Kaliumsalzes, sondern gleichmäßig und ruhig verläuft. W. S e i n k o p f⁸¹⁾ konnte seine früheren Mitteilungen⁸²⁾ über das Nitroacetonitril vervollständigen. Während ihm früher die Verseifung zum Nitroacetamid nicht gelang, die für die Konstitution der Verbindung der sicherste Beweis war, konnte dieser Prozeß nunmehr bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol durch Zerfall des primär entstehenden Nitroacetimidomethylätherchlorhydrats durchgeführt werden.

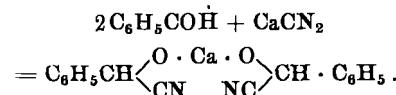


Diese Reaktion geht in ätherischer Verdünnung so glatt vor sich, daß Vf. die Bildung freien Nitroacetamides als Darstellungsmethode empfiehlt.

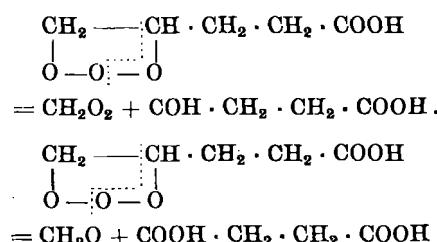
Eine ganz allgemeine Reaktion der Aldehyde und Ketone besteht nach H. F r a n z e n⁸³⁾ darin, daß diese Verbindungen beim Schütteln mit Calcium-

⁷⁶⁾ Berl. Berichte 42, 2465 (1909).
⁷⁷⁾ Berl. Berichte 42, 3480 (1909).
⁷⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 147, 106 (1908).
⁷⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 148, 898 (1909).
⁸⁰⁾ Berl. Berichte 42, 3438 (1909).
⁸¹⁾ Berl. Berichte 42, 617 (1909).
⁸²⁾ Berl. Berichte 37, 4623 (1904); 40, 1633 (1907); 41, 1044 (1908).
⁸³⁾ Berl. Berichte 42, 3293 (1909).

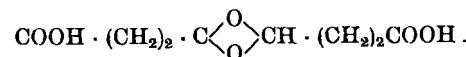
cyanid reagieren unter Bildung der Calciumverbindungen der Cyanhydrine. So liefern 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Cyancalcium die Calciumverbindung des Mandelsäurenitrils.



Derartige Verbindungen wurden mit einer großen Anzahl von Aldehyden und Ketonen hergestellt. — C. H a r r i e s und E. A l e f e l d⁸⁴⁾ sind zur Gewinnung des Halbaldehyds der Bernsteinsäure von der Allylessigsäure ausgegangen. Die Säure wurde in das Ozonid übergeführt und das letztere mit Wasser gespalten. Hierbei entstehen neben Formaldehyd bzw. Formaldehydperoxyd Ameisen-säure, Bernsteinsäure und der Halbaldehyd der Bernsteinsäure, welcher Vorgang sich kurz folgendermaßen formulieren läßt:



Die Aldehydosäure besitzt, frisch destilliert, einen charakteristischen Geruch, wird aber nach einiger Zeit geruchlos und erstarrt dann zu einer weißen Krystallmasse. Die krystallinische Säure besitzt mit Ausnahme der Löslichkeit alle Eigenschaften des flüssigen Aldehydes, nur ist sie gegen den Sauerstoff der Luft beständiger. C. H a r r i e s und A. H i m m e l m a n n⁸⁵⁾ konnten denn auch feststellen, daß die ölige Säure die einfache, die feste die doppelte Molekulargröße hat. Es handelt sich also um eine Polymerie, wie sie ähnlich W o h l⁸⁶⁾ bei dem Milchsäurealdehyd beschrieben hat. Da die Depolymerisierung durch einfache Destillation erfolgt, so ist es nicht wahrscheinlich, daß die Polymerisation durch Aldolisierung hervorgerufen wird. Die Beständigkeit des dimeren Halbaldehydes gegen Oxydationsmittel deutet darauf hin, daß die beiden Carboxyle zusammengetreten sind und sich dabei gegenseitig schützen.



Eine eingehende Untersuchung des Lävulin-aldehydes, die C. H a r r i e s und M. B o e g e - m a n n⁸⁷⁾ gemeinsam unternommen haben, ergab, daß der Aldehyd in nicht unwesentlichen Punkten von dem Succinaldehyd abweicht. Obwohl er durch mancherlei Reaktionen ganz zweifellos als wahrer Ketoaldehyd gekennzeichnet ist, sprechen wieder andere Erscheinungen dafür, daß er nicht die ihm bisher zugewiesene normale Konstitution besitzen dürfte. Für die normale Konstitution des Pentanoals als Ketoaldehyd spricht die Bildung des Di-

⁸⁴⁾ Berl. Berichte 42, 159 (1909).

⁸⁵⁾ Berl. Berichte 42, 166 (1909).

⁸⁶⁾ Berl. Berichte 41, 3608 (1908).

⁸⁷⁾ Berl. Berichte 42, 439 (1909).

oxims und des Disemicarbazons. Ein anormales Verhalten zeigt der Lävulinaldehyd, daß er nicht, wie der Succinaldehyd polymerisiert, und daß er nicht die Reaktion von Angelicli gibt. Besonders merkwürdig ist sein Verhalten bei der Reduktion. Vff. glauben jedoch, daß das in mancher Beziehung abweichende Verhalten nur in sterischen Verhältnissen begründet ist. — Zur Gewinnung von Acrolein verwendet F. Berg ⁸⁸⁾ an Stelle von Kaliumbisulfat konz. Phosphorsäure. Diese verursacht beim Erhitzen mit Glycerin die Bildung so erheblicher Mengen Acrolein, daß man hierauf eine Methode zu dessen Herstellung gründen kann. Das Glycerin braucht nicht entwässert zu werden, und die Glycerin-Phosphorsäuremischung kann unmittelbar der Destillation unterworfen werden.

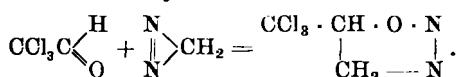
Über die Darstellung der Ketone mittels Katalyse liefert J. B. Senderens ⁸⁹⁾ neue Vorschriften. Essigsäure liefert in Gegenwart von Tonerde bei 350° Aceton. Als Zwischenprodukt entsteht Essigsäureanhydrid, welches dann bei 300—380° in Aceton und Kohlensäure zerfällt. Bei Verwendung von Äthylester an Stelle der freien Säuren wird die Ausbeute besser;



F. Schlotterbeck ⁹⁰⁾ hat seine Untersuchungen über die Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diazomethan fortgesetzt und die Reaktion auf eine Reihe negativ substituierter Aldehyde ausgedehnt und sie als eine gute Darstellungsmethode speziell für solche chlorierte Ketone kennengelernt, welche auf anderem Wege nicht oder nur schwer zugänglich sind. So verwandelt Diazomethan Chloral in α -Trichloracetan $CCl_3 = CO.CH_3$. Durch eine Variation der Versuchsbedingungen entsteht aus diesem Körper das Trichlorchloralacetan,

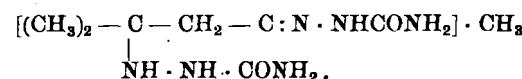


Diese Bildung des Trichlorchloralacetons birgt in sich den Beweis für die Richtigkeit der früher von Schlotterbeck geäußerten Hypothese, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde sich intermediär hydrierte Furodiazole bilden.



Das sog. Pseudodichloracetan, ein angebliches Isomeres des symmetrischen Dichloracetons existiert nach Th. Posner und K. Rohde ⁹¹⁾ nicht. Sowohl durch Oxydation von α -Dichloracetan, als auch durch Chlorierung von Aceton entsteht dasselbe symmetrische Dichloracetan, welches zweifellos ein echtes Keton ist. S. Gabriel ⁹²⁾ hat sich bemüht, das Chlor in dem leicht zugänglichen Phtalylglycylchlorid, $C_8H_4O_2N.CH_2COCl$ und seiner Homologen durch Alkyl zu ersetzen, um durch Hydrolyse dieser Verbindungen zu rein aliphatischen Aminoketonen zu gelangen. Phtalylglycylmalonester liefert bei der Verseifung unter Abspaltung von Kahlensäure Phtalylglycylsäure und dar-

aus entsteht weiterhin Phtalylimidoaceton $C_8H_4O_2N.CH_2.CO.CH_3$, welches bekanntlich zu Aminoaceton verseifbar ist. Ein zweites Verfahren benutzt als Ausgangsmaterial die Bromalkylphthalimide $C_8H_4O_2.N.(CH_2)_xBr$, die mit Natriumacetessigester kondensiert werden. Nach dieser Methode stellten Gabriel und Colmann ⁹³⁾ das β -Aminopropylmethylketon $NH_2.CH_2.CH_2CO.CH_3$, das 2 Methylpyrrolin und das 2 Methyltetrahydropyridin dar; letztere beiden Verbindungen durch Kondensation aus den entsprechenden Aminoketonen entstanden, — ferner das ε -Aminocapronen ⁹⁴⁾ $NH_2(CH_2)_5CO.C_6H_5$ und das ε -Aminoamylmethylketon $NH_2(CH_2)_5CO.CH_3$. — H. Ruppe und L. Kehler ⁹⁵⁾ haben die Konstitution und das Verhalten des Semicarbazid-Semicarbazons des Mesityloxides untersucht.



Dieser Körper bildet sich nur in saurer Lösung. Bei der Einwirkung von Benzaldehyd wird der eine Semicarbazidrest abgespalten, und zwar derjenige, der mit dem C-Atom der Ketogruppe durch eine Doppelbindung vereinigt war.

C. Paal und K. Roth ⁹⁶⁾ haben im Anschluß an ihre früheren Versuche ⁹⁷⁾ sich bemüht, die katalytische Reduktion der Fette zu einer vollständigen zu gestalten. Neben dem schon erwähnten Ricinus- und Olivenöl unterwarfen sie von pflanzlichen Fetten Croton-, Sesam-, Baumwollsamen- und Leinöl, von tierischen Fetten Butter, Schweinefett und Oleomargarine der Hydrierung. Die vollständige Hydrierung bis zur Jodzahl Null gelang nur ausnahmsweise sofort; die partiell hydrierten Fette mußten einer nochmaligen Reduktion unterworfen werden. Im Gegensatz zu den natürlichen Fetten, welche beim Aufbewahren rasch rancig werden, zeigen die hydrierten Fette außerordentliche Beständigkeit. — Eine allgemeine Darstellungsweise der Trialkylessigsäuren beruht nach A. Haller und E. Bauer ⁹⁸⁾ auf dem leichten Zerfall der Trialkylacetophenone bei der Einwirkung von Natriumamid:



Zur Überführung in die entsprechende Säure wird das Amid in Schwefelsäurelösung mit der theoretischen Menge Nitrosylsulfat zersetzt.

H. Quensell ⁹⁹⁾ hat einige Glycerinester der Stearolsäure und Behenolsäure dargestellt, in der Absicht, Glyceride zu haben, bei denen die Anwesenheit einer dreifachen Bindung mit Sicherheit nachgewiesen ist. B. Rassow und R. Bauer ¹⁰⁰⁾ versuchten, durch Einwirkung von Bromisobutter-säureester auf Oxalester in Gegenwart von Zink zu

⁸⁸⁾ J. prakt. Chem. **79**, 351 (1909).

⁸⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 1211 (1908), 927 (1909).

⁹⁰⁾ Berl. Berichte **42**, 2559 (1909).

⁹¹⁾ Berl. Berichte **42**, 3233 (1909).

⁹²⁾ Berl. Berichte **42**, 1238 (1909).

⁹³⁾ Berl. Berichte **42**, 1243 (1909).

⁹⁴⁾ S. Gabriel, Berl. Berichte **42**, 1249, 4050 (1909).

⁹⁵⁾ Berl. Berichte **42**, 4503 (1909).

⁹⁶⁾ Berl. Berichte **42**, 1541 (1909).

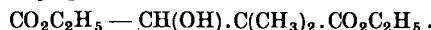
⁹⁷⁾ Berl. Berichte **42**, 2282 (1909).

⁹⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **148**, 127 (1909).

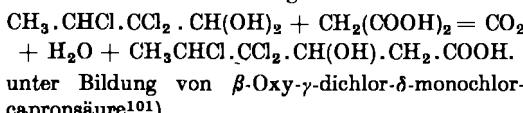
⁹⁹⁾ Berl. Berichte **42**, 2440 (1909).

¹⁰⁰⁾ J. prakt. Chem. **80**, 87 (1909).

dem Dimethyloxalessigsäureester zu gelangen. Statt des Ketonsäureesters erhielten sie aber den entsprechenden Oxsäureester, in diesem Falle den Dimethyläpfelsäureester

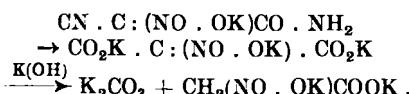


In dieser Reaktion ist aber eine einfache Synthese zur Gewinnung asymmetrischer Dialkyläpfelsäuren gegeben. Der Ersatz des Zinks in obiger Reaktion durch Magnesium führte zu den gewünschten Dimethyloxalessigestern. — Die Kondensation von Butyrychloral oder Butyrychloralhydrat mit Malonsäure verläuft nach der Gleichung:



B. Rassow und R. Bauer¹⁰²⁾ haben die vielen Methoden zur Herstellung der α -Halogenfettsäuren untersucht. Das Ergebnis war in vielen Fällen ein negatives. Die Herstellung dieser Säuren geschieht am besten nach der von K. Auwers und R. Bernhardi¹⁰³⁾ ausgearbeiteten Methode. Die Einwirkung von Phosphortribromid auf Diäthyloxyessigester verläuft lediglich unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Äthylcrotonäureester. — Die von Schlotterbeck¹⁰⁴⁾ aufgefundene Synthese zur Darstellung von Ketonen aus Aldehyden mittels Diazomethan eignet sich auch zur Herstellung von β -Ketonsäureestern. Läßt man auf Diazoessigester negativ substituierte Aldehyde, z. B. Chloral, einwirken, so entsteht glatt der γ -Trichloracetessigester¹⁰⁵⁾. — J. Scheiber¹⁰⁶⁾ hat die Einwirkung von Chloriden zweibasischer Fettsäuren auf Natriummalonester studiert. Zur Verwendung kamen das Succinylchlorid, das Glutarsäurechlorid und das Adipinsäurechlorid. Th. Posner und K. Rohde¹⁰⁷⁾ veröffentlichten ihre Untersuchungen über die Addition von Hydroxylaminen an ungesättigte Säuren mit konjugierten Doppelbindungen, die sich im allgemeinen mit den Ergebnissen der Arbeiten von A. Riedel und E. Schulz¹⁰⁸⁾ decken.

W. Steinköpf¹⁰⁹⁾ beschreibt die Bildung von Nitroessigsäure durch Erhitzen von fulminursaurem Ammonium mit Kalilauge. Diese Entstehung von nitroessigsaurer Kalium muß so vor sich gegangen sein, daß sich zuerst nitromalonsaures Kalium bildet, das dann mit dem konz. Alkali unter Kaliumcarbonatbildung nitroessigsaurer Kalium liefert.



Auch bei der Einwirkung von Kali auf Nitroacetonitril wurde in glatter Ausbeute nitroessigsaurer Kalium gewonnen. Endlich versetzte Vf. auf

¹⁰¹⁾ A. Riedel und E. Straube, Liebigs Ann. **367**, 48 (1909).

¹⁰²⁾ J. prakt. Chem. **80**, 261 (1909).

¹⁰³⁾ Berl. Berichte **24**, 2209 (1891).

¹⁰⁴⁾ a. a. O.

¹⁰⁵⁾ Berl. Berichte **42**, 2565 (1909).

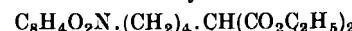
¹⁰⁶⁾ Berl. Berichte **42**, 13, 18 (1909).

¹⁰⁷⁾ Berl. Berichte **42**, 2784 (1909).

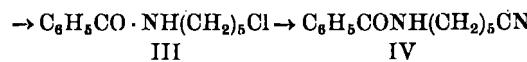
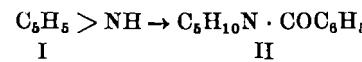
¹⁰⁸⁾ Liebigs Ann. **367**, 14 (1909).

dem Wege noch die Methazonsäure, deren Konstitution Meister¹⁰⁹⁾ als Nitroacetaldoxim festgestellt hatte. Auch diese Verbindung liefert glatt Nitroessigsäure, was in mehrfacher Hinsicht interessant ist.

Über einige Abkömlinge der ε -Aminocapronsäure berichtet A. Albert¹¹⁰⁾. Diese Säure läßt sich als ε -Phthalimidobutylmalonester



durch Verseifung und Schmelzen gewinnen. In besserer Ausbeute gewinnt man sie jedoch durch Verwendung von ε -Chlorcapronitril $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5\text{CN}$; dieses wird in das ε -Phthalimidocapronitril $\text{C}_8\text{H}_4\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5\text{CN}$ verwandelt, welches sich über das Amid zur ε -Phthalimidocapronsäure verseifen läßt. J. v. Braun¹¹¹⁾ hat seine bekannte Synthese zur Gewinnung von Aminosäuren nun auch zur Synthese des Lysins aus Piperidin benutzt. Das Benzoylamido- ε -leucinonitril geht durch Verseifung in die Benzoylaminodocapronsäure über, die sich glatt bromieren und das Brom gegen die Amidogruppe austauschen läßt. Die Verseifung der entständigen Benzoylgruppe erfolgt ohne Schwierigkeit. Der ganze Weg, der vom Piperidin zum Lysin führt, läßt sich demnach durch das Schema wiedergeben:



Ein neues Verfahren zur Gewinnung von α -Diaminovaleriansäuren haben E. Fischer und G. Zemlein¹¹²⁾ beobachtet. Das Verfahren gleicht im allgemeinen der von J. v. Braun¹¹³⁾ geschilderten Methode. Bei dieser Gelegenheit sind die Vff. einer neuen Bildung des Prolins begegnet. Die δ -Benzoylaminobromvaleriansäure liefert nämlich beim Kochen mit Salzsäure große Mengen der cyclischen Aminosäure. — α -Aminosäuren reagieren wie K. Langheld¹¹⁴⁾ feststellte, mit den Salzen der unterchlorigen Säure analog den einfachen Aminen. Je nach der Menge des angewandten Hypochlorids und der Zahl der direkt am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome liefern sie mono- bzw. dichlorierte Derivate. Diese Chloride der Aminosäuren und ihrer Ester spalten sich langsam beim Stehen, schneller beim Erwärmen, und zwar wird der Zerfall durch die Natur der α -Aminogruppe wesentlich beeinflußt. Ist diese pri-

¹⁰⁹⁾ Berl. Berichte **40**, 3435 (1907).

¹¹⁰⁾ Berl. Berichte **42**, 557 (1909).

¹¹¹⁾ Berl. Berichte **42**, 839 (1909).

¹¹²⁾ Berl. Berichte **42**, 1022 (1909).

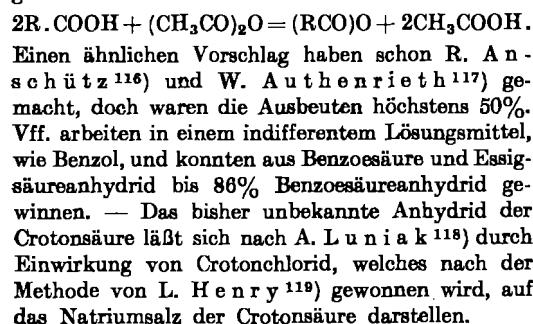
¹¹³⁾ a. a. O.

¹¹⁴⁾ Berl. Berichte **42**, 2360 (1909).

mär, so entstehen in der Hauptsache Aldehyde bzw. Ketone, neben Ammoniak, Kohlensäure und Chlornatrium. Die Spaltung ergab im allgemeinen befriedigende Ausbeuten, so daß die Reaktion sich vielleicht zur Synthese von Aldehyden und Ketonen eignet. Dargestellt wurden mit ihrer Hilfe folgende noch unbekannte Körper:

1. Das Amid des Halbaldehyd der Malonsäure aus Asparagin.
2. Der Oxyphenylacetaldehyd aus Tyrosin.
3. Der β -Imidazolacetaldehyd aus Histidin.
4. Ein am Stickstoff ungesättigtes Pyrrolin aus Prolin.

A. Kaufmann und A. Luterbacher¹¹⁵⁾ schlagen zur Darstellung von Säureanhydriden folgende Reaktion vor:



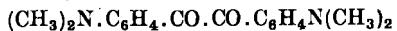
H. Staudinger und H. Stockmann¹²⁰⁾ studierten die Einwirkung von Oxalylchlorid



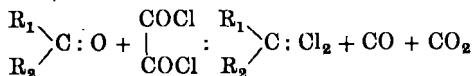
welches in seinem Bau dem Phosgen



gleicht, auf Dimethylanilin. Im allgemeinen schließt sich das Oxalylchlorid auch in seinem Verhalten dem Phosgen an. Man kann sowohl ein Chloratom desselben durch den aromatischen Rest des Dimethylanilins ersetzen unter Bildung von p-Dimethylaminobenzoylameisensäurechlorid $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COCl$, als auch beide Chloratome, wobei sich p-Tetramethylamidobenzil



bildet. — Auf eine Reihe carbonylhaltiger Verbindungen wirkt Oxalylchlorid derart ein, daß die CO-Gruppe in die C : Cl₂-Gruppe verwandelt wird (121).



Es verhält sich aber wie ein anorganisches Säurechlorid.

A. Loose¹²²⁾ studiert das Verhalten von

¹¹⁵⁾ Berl. Berichte **42**, 3483 (1909).

¹¹⁶⁾ Liebigs Ann. **226**, 7 (1884).

¹¹⁷⁾ Berl. Berichte **20**, 3189 (1887); **34**, 168 (1901).

¹¹⁸⁾ Berl. Berichte **42**, 915 (1909).

¹¹⁹⁾ Bll. Acad. roy. Belgique [3] **36**, 42.

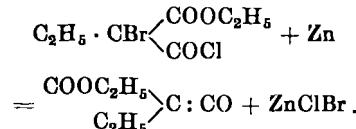
¹²⁰⁾ Berl. Berichte **42**, 3485 (1909).

¹²¹⁾ H. Staudinger, Berl. Berichte **42**, 3966 (1909).

¹²²⁾ J. prakt. Chem. **79**, 505 (1909).

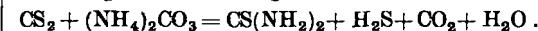
Diazoessigester gegen Metalle, und zwar in absolut trockenem Ligroin. Bei der Verwendung von Platin, Quecksilber und Aluminium wurde in der Wärme annähernd zwei Drittel des theoretischen Stickstoffs entwickelt, und beim Erkalten krystallisiert Pyrazolintricarbonester aus. Bei Anwesenheit von Kupferbronze erfolgt die Stickstoffabspaltung quantitativ unter Bildung von Fumarester.

Mit der Darstellung des Thioformamids hatten sich schon A. W. Hofmann¹²³⁾ und A. Hantzsch¹²⁴⁾ befaßt, ohne daß es diesen Forschern gelungen wäre, das gesuchte Thioformanid zu gewinnen. Die Isolierung des Thioformamids in reinem Zustande ist R. Willstätter und Th. Wirth¹²⁵⁾ auf Grund der Beobachtung gelungen, daß es ein Hydrat bildet, welches zwar in Wasser spielend löslich ist, das aber im Gegensatz zur Sauerstoffverbindung aus der wässerigen Lösung in Äther übergeht. — Die Darstellung von Äthylketencarbonsäureester aus Äthylbrommalonester-säurechlorid mit Zinkspänen in ätherischer Lösung führten H. Staudinger und S. Bereza¹²⁶⁾ durch:



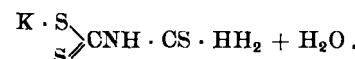
Bei der Isolierung polymerisiert sich der Ester leicht zu dem Diketodiäthylcyclobutandicarbonsäureester, der aber bei der Destillation wieder in den monomolekularen Äthylketencarbonsäureester zerfällt.

Zur Gewinnung von Cyanursäure erhitzt R. v. Walther¹²⁷⁾ Harnstoff mit der doppelten Menge entwässertem Chlorzink auf 220°. — Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniumcarbonat bei 166° erhält man Thioharnstoff nach folgender Gleichung:



Fügt man dem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Ammoniumcarbonat noch Alkohol hinzu, so bildet sich Ammoniumrhodanat¹²⁸⁾.

Über Persulfocyanäure und Trithioallophanäure haben A. Rosenheim, R. Levy und H. Grünbaum¹²⁹⁾ gearbeitet. Cyanamido-dithiokohlenäureester lagern unter dem Einfluß von Salzsäure Wasser an und gehen in Carbamido-dithiokohlenäureester (Alk S)₂.C : N.CONH₂ über. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff findet Anlagerung und gleichzeitig Reduktion statt unter Bildung des Kaliumsalzes der Trithioallophanäure.



K. W. Rosenmund¹³⁰⁾ hat die Dialkyl-diketopiperazine in der Absicht hergestellt, an ihnen

¹²³⁾ Berl. Berichte **11**, 338 (1878).

¹²⁴⁾ Liebigs Ann. **250**, 257, 264 (1889).

¹²⁵⁾ Berl. Berichte **42**, 1908 (1909).

¹²⁶⁾ Berl. Berichte **42**, 4908 (1909).

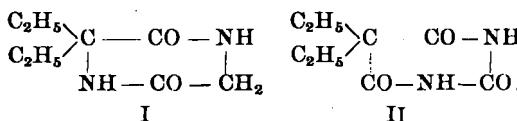
¹²⁷⁾ J. prakt. Chem. **79**, 126 (1909).

¹²⁸⁾ G. Ingigliari, Gaz. chim. ital. **39**, I, 634 (1909).

¹²⁹⁾ Berl. Berichte **42**, 2923 (1909).

¹³⁰⁾ Berl. Berichte **42**, 4470 (1909).

den schlafmachenden Einfluß der Äthylgruppen auf den Organismus zu studieren. Namentlich vom Diäthyldiketopiperazin (I) hätte man eine hypnotische Wirkung erwarten sollen, da es ähnlich dem

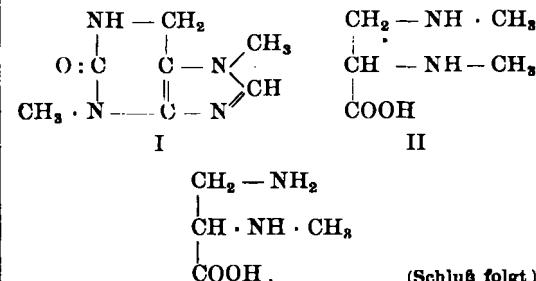


Veronal (II) von E. Fischer zwei Äthylgruppen an einem quaternären Kohlenstoffatom besitzt. Der Körper erwies sich indessen als wirkungslos.

J. Tafel und P. Frankland¹³¹⁾ haben

¹³¹⁾ Berl. Berichte 42, 3138 (1909).

durch die Baryspaltung sowohl aus dem Desoxycoffein als dem Desoxytheobromin (I) die entsprechenden Diaminopropionsäuren, nämlich die 1,2-Dimethylaminopropionsäure (II) und die 1-Methylamino-2-aminopropionsäure (III) gewonnen.



(Schluß folgt.)

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Kurze Nachrichten über Handel und Industrie.

Vereinigte Staaten von Amerika. Zollbehandlung von vermengten Metallen. Eine einfache mechanische Vermengung von zwei Metallsorten (Spiegeleisen und Manganeisen), die dem Anschein nach durch Mangel an Sorgfalt bei der Handhabung und Einfuhr der Waren entstanden ist, jedoch so, daß die Metalle wieder getrennt werden können, stellt laut Entscheidung der General Appraiser keine Beschädigung oder Zerstörung von Waren dar, welche die Einführer von der Zollzahllung befreien würde. —l. [K. 1157.]

Costa Rica. Maschinen, Geräte und Chemikalien, die bei der Zubereitung von Gummim und Ballast verwendet werden, sind für einen Zeitraum von 5 Jahren zollfrei. —l. [K. 1159.]

Tonganinseln. Kerosinöl und Benzin für Motorbetrieb sind bei der Einfuhr nach den Tonganinseln zollfrei. —l. [K. 1156.]

Niederlande. Die Regierung hat der zweiten Kammer der Generalstaaten einen Gesetzentwurf vorgelegt, wonach Holzgeist in den Niederlanden nur mit besonderer Erlaubnis hergestellt werden darf. Der im Lande hergestellte Holzgeist soll einer Verbrauchsabgabe von 180 Gulden für 1 hl unterliegen. Der Einfuhrzoll für Holzgeist und alle daraus und damit zubereiteten Flüssigkeiten soll von 1,15 auf 1,87 Gulden für 1 l erhöht werden. Für alle festen Stoffe, die Holzgeist enthalten, soll der Einfuhrzoll 2,35 Gulden für 1 kg betragen. Die Befreiung von dem Einfuhrzoll und der Verbrauchsabgabe soll unter gewissen Bedingungen zulässig sein. —l. [K. 1153.]

Vom belgischen Eisenmarkte. Seit Ende August macht sich ein Umschlag in der Stimmung des belgischen Eisenmarktes bemerkbar. Diejenigen Werke, die bis an die äußerste Grenze der nur möglichen Zugeständnisse in den Preisen gegangen waren, halten erneut auf festere Preise. Diese Besserung ist dem Nachlassen des bisher ziemlich starken ausländischen Angebotes, dann aber auch der in letzter Zeit stärker gewordenen Nachfrage der heimischen Verbraucher zuzuschreiben. Der Bestand

an Aufträgen bei den belgischen Hüttenwerken hat sich in der letzten Zeit auch ganz wesentlich ergänzen können. Dabei setzt sich die Aufwärtsbewegung der Preise fort, und zwar sowohl für die Ausfuhr, wie für den Verkehr im Inlande. —Die Roheisenerzeugung Belgiens weist für die ersten 8 Monate des laufenden Jahres eine starke Steigerung auf; sie belief sich auf 1 231 000 t gegen 1 035 000 t in der entsprechenden Zeit des Vorjahres, was einer Zunahme von etwa 18% entspricht.

Wth. [K. 1154.]

Spanien. Zolltarifierung von Waren. Tierkohle, auch gepulvert, ist nach Nr. 505 mit 2 Peseten (nicht nach Nr. 195 mit 7,59 Pes.) zu verzollen. —Casein ohne Borssäure ist wie Albumin nach Nr. 212 (nicht nach Nr. 236) des Tarifes zu verzollen. —l. [K. 1160.]

Rumänien. Laut einer Bestimmung des Generalzolldirektors unterliegt fortan Knochenmehl ohne Rücksicht auf den Zustand, in dem es sich befindet, bei der Ausfuhr nach Art. 4 des Ausfuhrtarifes einem Zoll von 4 Lei für 100 kg.

—l. [K. 1155.]

Basel. Die Sunlight-Seifenfabrik G. m. b. H. in Rheinau beabsichtigt die Dr. Thompsons-Seifenpulverwerke in Düsseldorf für 8 Mill. Mark zu erwerben und zu diesem Zwecke ihr Stammkapital von 4 Mill. auf 12 Mill. Mark zu erhöhen. Im Zusammenhang damit soll der Sitz der Gesellschaft nach Düsseldorf verlegt werden. ar.

Warschau. Eine neue russische Zündholzfabrik ist in Mszczonow (Bez. Blone), nahe bei der Station der Warschau-Wiener Eisenbahn Zyradow, im Entstehen begriffen, welche mit den russischen Zündholzfabriken, die bisher den Warschauer Markt beherrscht haben, konkurrieren soll.

dn.

Deutschland.

Die Reichsregierung beabsichtigt eine Neugestaltung des amtlichen Warenverzeichnisses zum deutschen Zolltarif nach dem Muster des österreichisch-ungarischen. Im deutschen Warenverzeichnis werden sämtliche Waren in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt. Es ergibt sich so eine übermäßige Zahl von Verweisungen von den Sammel-