

Aus all den Schilderungen trat schon der Einfluß der Entfernungen des weiten Landes hervor; deshalb sei zum Schluß noch ein kurzer Blick auf die Verkehrsverhältnisse Nordamerikas geworfen: Der Transport der Erze, Kohlen und Säuren erfolgt in schweren eisernen Selbstentladern und Kesselwagen von 50 t Last; Salzsäure wird in eisernen Kesseln, die mit Steinen und Teer ausgefüllt sind,

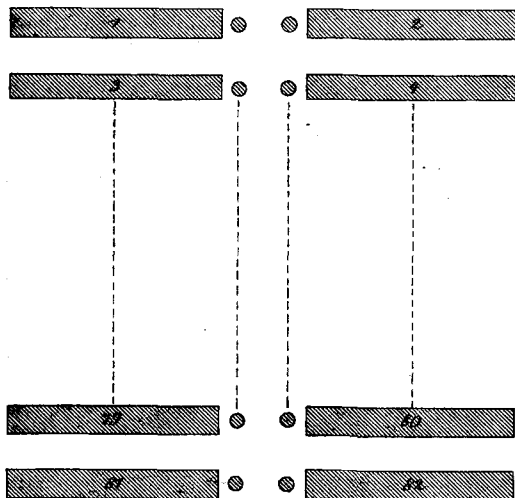


Fig. 13.

oder in geteerten, auf dem Untergestell liegenden hölzernen Doppelfässern verschickt, Ballons sind in Holzkisten mit Heu, Holzleisten oder Eisenfedern fest eingesetzt. Auf den Straßen der Großstädte fehlen unsere Wagen und Droschken; Hochbahnen, Untergrundbahnen, Trams und Automobile (90 000

im Staate Neu-York gegen 50 000 in Deutschland) herrschen in ihnen; die Flüsse mit ihren Docks und den mehretagigen Ferrybooten befördern Menschen und Waren, und der Schiffsverkehr verlangt enorm hohe Brücken wie in New-York, oder hochfliegende Brücken, wie in Chicago. Den Verkehr vom einen zum anderen Ozean vermitteln jetzt fünf große Eisenbahnlinien, alle bei den großen Entfernungen eingleisig gebaut auf riesigen Holzdämmen die Täler und die Seen überschreitend, in den Rocky Mountains, deren Aufbau der Grand Canyon des Colorado so überwältigend zeigt, auf 8–10 000 Fuß sich erhebend, und trotz der Konkurrenz noch mit so teuren Frachten, daß am Salzsee täglich 600 t schweflige Säure aus den Blei- und Kupferhütten in die Luft gehen müssen, weil die Fracht nach Californien höher ist, als der Wert der Säure! (Vgl. Bilder: Straßenverkehr in Chicago, hochgehende Brücke, Docks auf dem Hudson, Eisenbahndamm bei Cripple Creek, Royal Gorge des Arkansas).

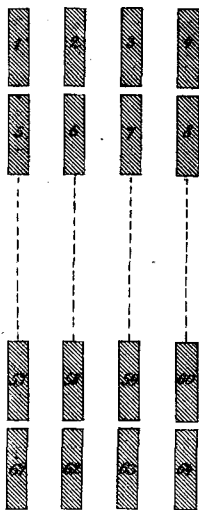


Fig. 14.

oder in geteerten, auf dem Untergestell liegenden hölzernen Doppelfässern verschickt, Ballons sind in Holzkisten mit Heu, Holzleisten oder Eisenfedern fest eingesetzt. Auf den Straßen der Großstädte fehlen unsere Wagen und Droschken; Hochbahnen, Untergrundbahnen, Trams und Automobile (90 000

Wenn man das Gesamtbild, aus dem ich nur kurze Skizzen vorführen konnte, überschaut, so muß man immer wieder die Energie und Intensität, mit der die heutige technische Kultur überall eingepflanzt wurde, bewundern; aber darum braucht man noch nicht vom Lande der unbegrenzten Mög-

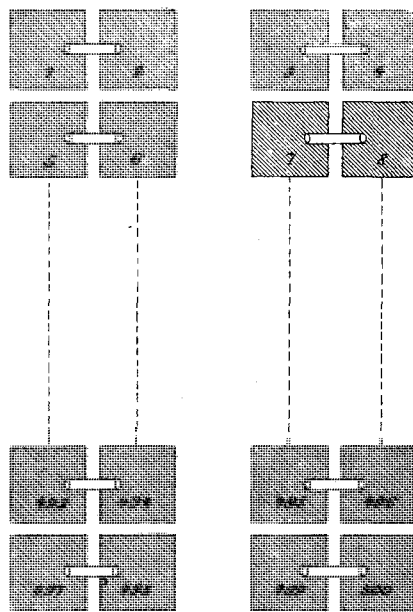


Fig. 15.

lichkeiten zu sprechen oder anzunehmen, daß unsere Industrie im ganzen nicht weit gründlicher entwickelt ist. Gerade in München, wo Liebig uns lehrte, den inneren Aufbau aller Stoffe in Industrie und Landwirtschaft zu prüfen und zu verwerten, soll man nicht vergessen, daß nicht nur unsere organisch-chemische Industrie, die der Münchener Schule so manche Grundlagen verdankt, in Amerika fehlt, sondern daß auch für die anderen Industrien und besonders für die Landwirtschaft drüben das Fundament der historischen Erziehung und sorgfältigen Durchbildung erst verbreitet werden muß, ehe der Unternehmungsgeist Amerikas uns wirklich überflügeln könnte. [A. 117.]

Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1909.

Von W. GÖSSLING-Leipzig.

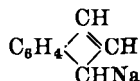
(Schluß von Seite 1887.)

Benzolderivate.

G. Schultz¹³²⁾ hat seine Untersuchungen über die Bestandteile des Steinkohlenteers weiter fortgesetzt und hat in den zwischen dem Xylol und dem Trimethylbenzolen siedenden Teil der Solventnaphtha n-Propylbenzol, o-Äthylbenzol, m-Äthyltoluol und p-Äthyltoluol aufgefunden. Die in dem Inden vorhandene Methylengruppe kann nach den

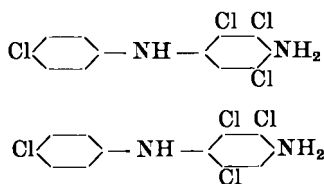
¹³²⁾ Berl. Berichte 42, 3602, 3609, 3613, 3617 (1909).

neuerlichen Untersuchungen von R. Weißgerber¹³³⁾ entgegen den früheren Angaben von G. Krämer¹³⁴⁾, J. Thiele¹³⁵⁾ und J. Boes¹³⁶⁾ ebenfalls in eine Natriumverbindung übergeführt werden, wenn man an Stelle von Natrium Natriumamid oder Natrium und Ammoniak bei 120–130° verwendet. Dem Indennatrium ist zweifellos die Formel



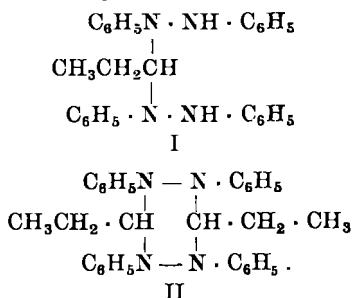
zuzuschreiben. Mit Wasser behandelt, zerfällt das Natriumsalz wieder in Inden und Ätznatron. — Die bisher fast unmögliche Nitrierung des Durols ermöglichten R. Willstätter und H. Kubli¹³⁷⁾ durch Behandlung von Bromdurol mit wasserfreier Salpetersäure in Chloroformlösung bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure.

Bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Anilin geht nach Beobachtungen von A. Baccovescu¹³⁸⁾ das Anilin zum Teil in Azobenzol über, daneben bilden sich kleine Mengen o-Oxyazobenzol (OH). $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — Eine vollständige Veränderung des Azobenzols erzielt man¹³⁹⁾, wenn man dessen methylalkoholische Lösung mit Salzsäure in der Kälte sättigt und nach einigem Stehen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Salzsäureentwicklung erwärmt. Unter den Produkten der Reaktion befindet sich neben Anilin, Benzidin und p-Chloranilin ein gechlortes Amin $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2$, das Tetrachlorderivat des p-Semidins,

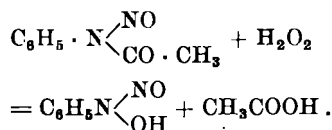


dem eine der beiden Formeln zukommen muß.

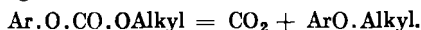
Bei der Einwirkung von Propionaldehyd auf Hydrazobenzol konnten B. Rassow und O. Baumann¹⁴⁰⁾ je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Produkte isolieren, das Propylenbischydrazobenzol (I) oder das 3.6-Diäthyl-1.2.4.5-tetraphenylhexahydro-1.2.4.5-tetrazin (II)



Aus Onanthol und Hydrazobenzol konnten Vff. nur ein Produkt isolieren, das 3-Dihexyl-1.2.4.5-tetraphenylhexahydro-1.2.4.5-tetrazin. — E. Bamberger und O. Baudisch¹⁴¹⁾ berichten über die Oxydation normaler Diazotate mit Hydroperoxyd. Die Oxydation findet fast augenblicklich statt, und das entstehende Nitrosophenylhydroxylamin ist gegen alkalische Hydroperoxydlösung ziemlich beständig. — Die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Nitrosoacetanilid verläuft nach demselben Forscher¹⁴²⁾ nach der Formel

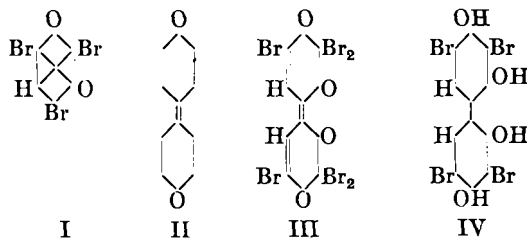


Es bildet sich unter Abspaltung der Acetylgruppe Nitrosophenylhydroxylamin, welches sich leicht zu Nitrobenzol oxydiert. — L. Knorr und A. Weidell¹⁴³⁾ konnten nach der von Knorr und Köhler¹⁴⁴⁾ aufgefundenen Methode zur Darstellung symmetrischer Hydrazine aus dem 1-Phenylpyrazoljodmethylat nun auch das symmetrische Methylphenylhydrazin gewinnen. — Beim Studium der gemischten Kohlensäureester der Phenole konnte A. Einhorn¹⁴⁵⁾ die Beobachtung machen, daß sie beim Erhitzen Kohlensäure abspalten und in die alkyischen Phenole übergehen, gemäß folgender Gleichung:



Nach den vom Vff. angeführten Beispielen liegt, wie es scheint, eine ganz allgemeine Methode zur Alkylierung der Phenole vor, die es in vielen Fällen auch gestattet, im Alkyl substituierten Alkylphenole darzustellen. W. J. Wohleben¹⁴⁶⁾ unterwarf die Monohalogenphenole, die verhältnismäßig noch wenig untersucht sind, einer genauen Prüfung und charakterisierte sie namentlich durch die Darstellung einfacher Abkömmlinge. Derivate aromatischer p-Monojodphenyläther und des 4.4-Dijoddiphenyls mit mehrwertigem Jod beschreiben C. Willgerodt und G. Wiegand¹⁴⁷⁾ und Willgerodt und G. Hilgenberg¹⁴⁸⁾.

Nach Ansicht von Th. Zinke und F. Schwabe¹⁴⁹⁾ ist das Tribromresochinon entgegen den Angaben von R. Meyer und K. Desamari¹⁵⁰⁾ ganz sicher kein Metachinon (I), sondern ein Abkömmling des p-Diphenochinons (II), und zwar wahrscheinlich ein Ketobromid dieses Chinons III. In gutem Einklang mit dieser Auffassung steht das Gesamtverhalten des Tribromreso-



¹³³⁾ Berl. Berichte **42**, 569 (1909).

¹³⁴⁾ Berl. Berichte **34**, 1661 (1901).

¹³⁵⁾ Berl. Berichte **34**, 69 (1901).

¹³⁶⁾ Apothekerztg. **22**, 1137 (1907).

¹³⁷⁾ Berl. Berichte **42**, 4153 (1909).

¹³⁸⁾ Berl. Berichte **42**, 2938 (1909).

¹³⁹⁾ P. Jacobson, Liebigs Ann. **367**, 304 (1909).

¹⁴⁰⁾ J. prakt. Chem. **80**, 511 (1909).

¹⁴¹⁾ Berl. Berichte **42**, 3568 (1909).

¹⁴²⁾ Berl. Berichte **42**, 3582, (1909).

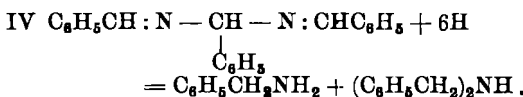
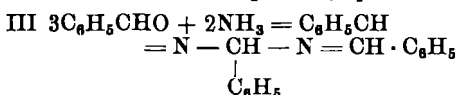
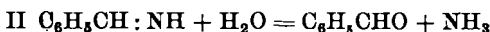
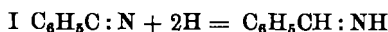
¹⁴³⁾ Berl. Berichte **42**, 3523 (1909).

¹⁴⁴⁾ Berl. Berichte **39**, 3257 (1906).

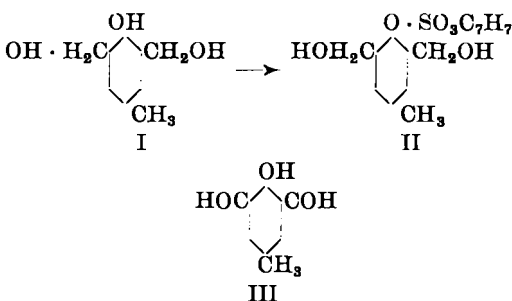
¹⁴⁵⁾ Berl. Berichte **42**, 2237 (1909).

chinons; sie läßt verstehen, daß bei einer Reduktion ein Diphenylderivat, ein Tetrabromdiresorcin (IV) entsteht, was nach Formel I nicht gut erklärbar wäre. Beweisend für die Formel ist jedoch die Umwandlung des Reduktionsproduktes des Tribromresochinons, also eines Diphenylderivates, durch Einwirkung von Brom und Wasser wieder in Tribromchinon.

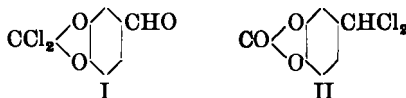
C. Paal und J. Gerum¹⁵¹⁾ unterwarfen das Benzonitril, das Benzaldehydcyanhydrin und das Benzaldoxim der katalytischen Reduktion unter Verwendung des nach dem Verfahren von Paal und Amberger¹⁵²⁾ dargestellten Palladiums. Der Vorgang der katalytischen Reduktion des Benzonitrils läßt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



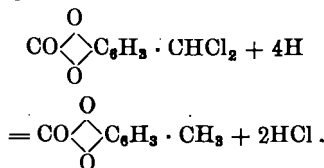
Benzaldehydcyanhydrin (inakt. Mandelsäurenitril) ergab bei der Reduktion Mono- und Dibenzylamin, Ammoniak und Benzylalkohol; fast ebenso verhält sich das Benzaldoxim. — O. Fischer und H. Wolter¹⁵³⁾ haben Versuche angestellt, den noch unbekannten o-Cyanbenzaldehyd zu gewinnen. Die überaus leichte Verseifbarkeit der in Orthostellung befindlichen Cyangruppe ist jedoch die Ursache, daß es nicht gelingt, den o-Cyanbenzylalkohol oder o-Cyanbenzaldehyd darzustellen. — Bromderivate des o-Amido und o-Oxybenzaldehydes beschreibt J. Müller¹⁵⁴⁾. E. Khotinsky und W. Jacopson-Jacopmann¹⁵⁵⁾ berichten über den 4-Amino-3-methoxybenzaldehyd und ihre Versuche zur Überführung desselben in Vanillin. — Die Herstellung des Oxyvitalinaldehydes aus p-Kresol ist F. Ullmann und K. Brittnner¹⁵⁶⁾ gelungen. Beim Erhitzen von p-Kresol mit Alkali und 2 Mol. Formaldehyd bildet sich unter Aufnahme von 2 Mol. Formaldehyd



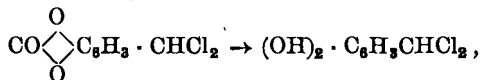
zunächst das 2.6-Dimethylol-p-kresol oder Oxyvitalinalkohol (I), der sich über den p-Toluolsulfosäureester (II) glatt zum Oxyvitalinaldehyd (III) oxydieren läßt. — Die Konstitution des Dichlorpiperonals sucht H. Pauly¹⁵⁷⁾ aufzuklären. Der von Fittig und Remsen aufgestellten Formel I für das Dichlorpiperonal hat Delange¹⁵⁸⁾ die isomere Formel II



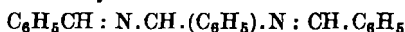
entgegengesetzt. Dieser Auffassung schließt sich Vf. nun an, denn bei der Reduktion des Dichlorpiperonals mit Zinkstaub erhielt er nicht Piperonal zurück, sondern das cyclische Carbonat von Homo- oder Methylbrenzcatechin.



Dagegen gelang es Pauly und Alexander¹⁵⁹⁾ nicht, das Dichlorpiperonal zu dem zugehörigen Phenol zu verseifen,



statt dessen entstand stets Protocatechualdehyd. — Der o-Nitrosobenzaldehyd entsteht nach den Angaben von E. Bamberger und A. Fodor¹⁶⁰⁾ bei der Zersetzung der nitrosierten o-Hydroxylaminobenzaldehyds durch Mineralsäuren. — Aminoaldehyde stellten E. Fischer und J. T. Kametaka¹⁶¹⁾ durch Reduktion von aromatischen Aminosäuren mit Natriumamalgam dar. Die Aldehyde wurden als solche nicht isoliert, sondern sofort in die beständigen Acetate übergeführt. — Das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd entstehende Hydrobenzamid



hat man bisher immer als das erste Produkt der Reaktion zwischen Benzaldehyd und Ammoniak gehalten, und es wurde als feststehend betrachtet, daß die Bildung von Derivaten der allgemeinen Formel $(\text{Ar} \cdot \text{CH})_2\text{N}_2$ die aromatischen Aldehyde scharf an den Aldehyden der Fettreihe unterscheidet. Fr. Francis¹⁶²⁾ hat nun die Beobachtung gemacht, daß sich bei der Einwirkung von Ammoniak bei tiefen Temperaturen auf eine konz. Lösung von Benzaldehyd in einem Gemisch von Wasser und Alkohol ein krystallinisches Additionsprodukt abscheidet, welches die Zusammensetzung



¹⁴⁶⁾ Berl. Berichte **42**, 4369 (1909).

¹⁴⁷⁾ Berl. Berichte **42**, 3763 (1909).

¹⁴⁸⁾ Berl. Berichte **42**, 3826 (1909).

¹⁴⁹⁾ Berl. Berichte **42**, 797 (1909).

¹⁵⁰⁾ Berl. Berichte **41**, 2437 (1908).

¹⁵¹⁾ Berl. Berichte **42**, 1553 (1909).

¹⁵²⁾ Berl. Berichte **37**, 124 (1904).

¹⁵³⁾ J. prakt. Chem. **80**, 102 (1909).

¹⁵⁴⁾ Berl. Berichte **42**, 3695 (1909).

¹⁵⁵⁾ Berl. Berichte **42**, 3097 (1909).

¹⁵⁶⁾ Berl. Berichte **42**, 2539 (1909).

¹⁵⁷⁾ Berl. Berichte **42**, 417 (1909).

¹⁵⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **144**, 1278 (1907).

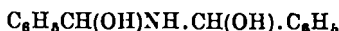
¹⁵⁹⁾ Berl. Berichte **42**, 2350 (1909).

¹⁶⁰⁾ Berl. Berichte **42**, 2573 (1909).

¹⁶¹⁾ Liebigs Ann. **365**, 7 (1909).

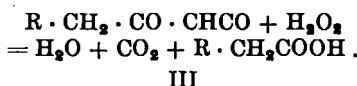
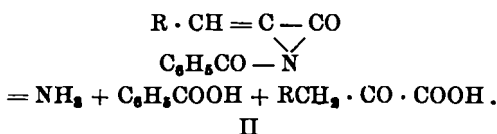
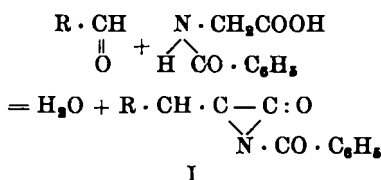
¹⁶²⁾ Berl. Berichte **42**, 2216 (1909).

hat. [Diese Bruttoformel für das Benzaldehyd-Ammoniak läßt sich nur in

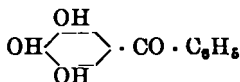


auflösen, so daß die Substanz als ein α - α' -Dioxybenzylamin erscheint. Die Verbindung verwandelt sich rasch in das Hydrobenzamid.

F. Mauthner¹⁶³⁾ beschreibt eine allgemeine Synthese von Phenylfettsäuren. Aromatische Aldehyde liefern nach der Methode von Erlennmeyer jun.¹⁶⁴⁾ durch Kondensation mit Hippursäure Azlactone (I), die durch mehrstündiges Kochen in Benzoesäure und Phenylbenztraubensäure II zerlegt werden:



Die alkalische Lösung der Phenylbenztraubensäure spaltet unter der Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd Kohlensäure ab unter Bildung der Phenylfettsäure. E. Fischer¹⁶⁵⁾ hat seine Untersuchungen über die Carbomethoxyderivate der Phenol-carbonsäuren weiter fortgesetzt. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß die zum Carboxyl o-ständigen Hydroxyle bei der Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester nicht carbomethoxiliert werden können, doch kann man diese Schwierigkeit überwinden, wenn man in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Dimethylanilin arbeitet. Auf diese Weise gelang die Darstellung der Carbomethoxysalicylsäure und über ihr Chlorid die der Salicylursäure (OH).C₆H₄CO.NH.CH₂.COOH. Dieser Synthese kann E. Fischer¹⁶⁶⁾ noch zwei neue Beispiele anreihen, die die Gewinnung von Oxybenzophenon betreffen. Das p-Carbomethoxybenzoylchlorid verbindet sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzol, und das hierbei in guter Ausbeute entstehende p-Carbomethoxybenzophenon wird durch Verseifung in das p-Oxybenzophenon verwandelt. Auf die gleiche Weise wurde aus Tricarbomethoxygalloylchlorid, ein Trioxybenzophenon gewonnen, welches nach der Synthese die Struktur



hat.

¹⁶³⁾ Liebigs Ann. **370**, 368 (1909).

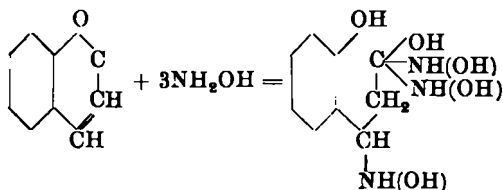
¹⁶⁴⁾ Liebigs Ann. **271**, 164 (1892).

¹⁶⁵⁾ Berl. Berichte **42**, 215 (1909).

¹⁶⁶⁾ Berl. Berichte **42**, 1015 (1909).

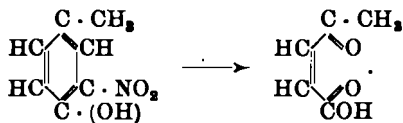
F. Ullmann¹⁶⁷⁾ hat mit mehreren Schülern Studien über aromatische Verbindungen mit labilem Halogen gemacht. Untersucht wurden namentlich diejenigen Verbindungen, welche sich von Pikrylchlorid in der Weise ableiten, daß je eine Nitrogruppe durch Carboxyl, Benzoyl- oder Sulfoxy ersetzt ist. In allen diesen Verbindungen, z. B. der 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure oder der 2-Chlor-3,5-dinitrobenzolsulfosäure wurde eine große Beweglichkeit des Chlors beobachtet. — Über die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Cumarine berichtet Th. Posner¹⁶⁸⁾. Cumarin reagiert, entgegen den Angaben früherer Forscher, schon in der Kälte glatt mit Hydroxylamin, indem es drei Moleküle addiert.

Die entstehende Verbindung

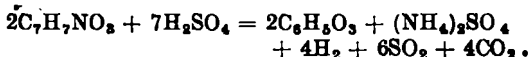


ist als β -Hydroxylaminohydro-o-cumarsäurehydroxamoximhydrat anzusehen.

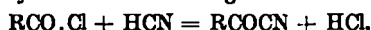
G. Schulz und O. Löw¹⁶⁹⁾ haben die Beobachtung gemacht, daß das o-Nitro-p-kresol mit rauchender Schwefelsäure eine von Schwefel und Stickstoff freie Ketonensäure liefert, die sich mit Acetylacrylsäure CH₃.CO.CH:CH.COOH identisch erwies. Die Spaltung des o-Nitro-p-kresols würde demnach folgendermaßen verlaufen:



Der vollständige Spaltungsprozeß verläuft nach dem Formelbild:



Die von Claisen entdeckte Synthese aromatischer Säurecyanide¹⁷⁰⁾ besteht in einer Einwirkung von Säurechloriden auf wasserfreie Blausäure in ätherischer Lösung, wobei als salzsäurebindendes Mittel Pyridin in Anwendung kommt.



F. Mauthner¹⁷¹⁾ fand nun, daß auch das Trimethylgallussäurechlorid, sowie die Chloride der Anissäure, der Veratrumsäure, der Dimethylgentisinsäure und der Trimethylpyrrogallolcarbonsäure in gleicher Weise unter Bildung der Cyanide (I) reagieren, durch deren Hydrolyse die entsprechenden α -Ketonensäuren (II) erhalten werden. Diese Ketonensäuren gehen nach dem vorzüglichen Verfahren von Bouveault¹⁷²⁾ beim Erhitzen mit Anilin unter Wasser- und Säureabspaltung in Schiff'sche Basen III über, die durch Säuren in Aldehyde IV gespalten werden.

¹⁶⁷⁾ Liebigs Ann. **366**, 80 (1909).

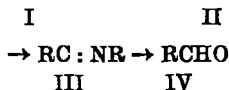
¹⁶⁸⁾ Berl. Berichte **42**, 2523 (1909).

¹⁶⁹⁾ Berl. Berichte **42**, 577 (1909).

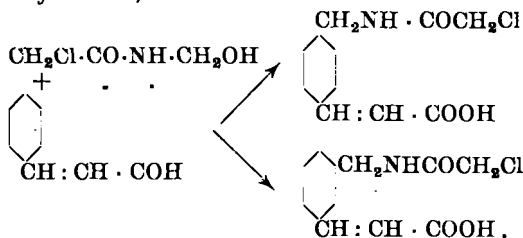
¹⁷⁰⁾ Berl. Berichte **31**, 1023 (1898).

¹⁷¹⁾ Berl. Berichte **42**, 189 (1909).

¹⁷²⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **122**, 1543 (1896.)

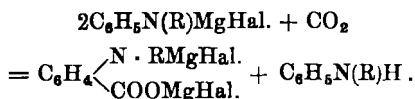


Bei der Einwirkung von Methylolchloracetamid auf Zimtsäure in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure entstehen zwei isomere Reaktionsprodukte, die p- und m-Chloracetylbenzylamin-acrylsäure¹⁷³⁾.



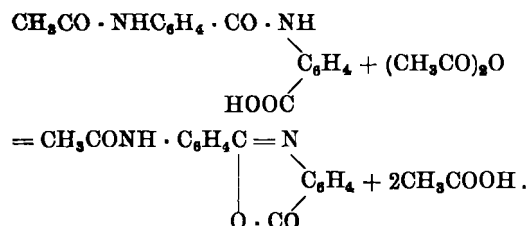
Die p-Chloracetylbenzylaminoacrylsäure geht beim Kochen mit Salzsäure in das salzsaure Salz der p-Benzylaminacrylsäure über.

J. Houben und A. Schottmüller¹⁷⁴⁾ sowie Houben und R. Freund¹⁷⁵⁾ haben eine neue Synthese aromatischer Amidosäuren aufgefunden, die auf der Umlagerung der am Stickstoff alkylierten Phenylcarbaminate beruht. Vff. streben eine vollständige Übertragung der Kolbeschen Salicylsäuresynthese auf Aminoverbindungen an, deren Durchführung zum Teil geglückt ist. Das Endresultat bei dieser Aminosäuresynthese läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Die mit den Alkylanilinen vollzogenen Synthesen ließen sich auch auf die Toluidine übertragen, und es konnte sowohl das Methyl- wie das Äthyl-o-toluidin in die entsprechende p-Carbonsäure verwandelt werden. — Derivate des Isoleucins, des p-Jodphenylalanins, des Glycyl-p-jodphenylalanins und des Tripeptids-Diglycyl-p-jodphenylalanins stellte E. Abderhalden¹⁷⁶⁾ mit seinen Schülern P. Hirsch, J. Schuler und A. Brossa her.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf Anthranoylanthranilsäure bildet sich nach E. Mohr¹⁷⁷⁾ nicht die Acetylanthranoylanthranilsäure, sondern ein Produkt, welches 1 Mol. Wasser weniger enthält.



¹⁷³⁾ A. Einhorn und M. Göttler, Berl. Berichte **42**, 4837 (1909).

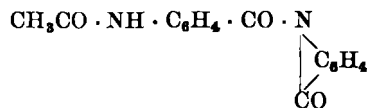
¹⁷⁴⁾ Berl. Berichte **42**, 3729 (1909).

¹⁷⁵⁾ Berl. Berichte **42**, 4488 (1909).

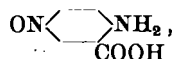
¹⁷⁶⁾ Berl. Berichte **42**, 3394, 3411 (1909).

¹⁷⁷⁾ J. prakt. Chem. **80**, 521 (1909).

Es liegt das Lacton der Acetylanthranoylanthranilsäure vor. Ganz denselben Reaktionsverlauf beobachtet man bei der Einwirkung von 2 Mol. Essigsäureanhydrid auf 1 Mol. Anthranilsäure. Außer der Lactonformel kommt für diese Verbindung auch die Lactamformel

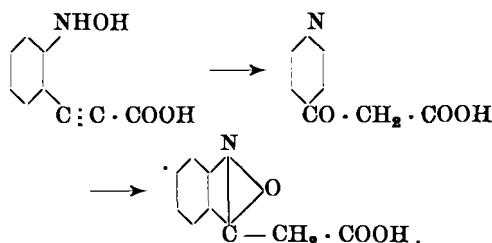


in Frage. — G. Schroeter und O. Eisleb¹⁷⁸⁾ haben über die dimolekularen Anhydride der Anthranilsäure gearbeitet. Die Wichtigkeit, die das p-Nitrodimethylanilin für die Farbindustrie besitzt, veranlaßte J. Houben¹⁷⁹⁾, die Abkömmlinge der 5-Nitrosoanthranilsäure

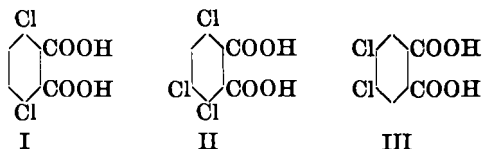


die durch das Verfahren von Houben, Brassert und Ettlinger¹⁸⁰⁾ leicht zugänglich geworden, eingehend zu studieren. Da man sowohl in die Amido-, wie in die Carboxylgruppe die verschiedensten Reste einführen kann, so läßt sich eine beträchtliche Anzahl von Nitroverbindungen herstellen, von welchen jede einzelne als Stammsubstanz einer Reihe von Farbstoffen aufzufassen ist. Es gelingt jedoch nicht, eine Anthranilsäure im Kern zu nitrosieren, wenn die beiden H-Atome der Amidogruppe durch Alkyle ersetzt sind.

G. Heller und W. Tischner¹⁸¹⁾ konnten die Reduktion der o-Nitrophenylpropionsäure so leiten, daß die Reaktion nur bis zur Hydroxylaminstufe fortschreitet. Beim Ansäuern erhält man dann eine Verbindung des Anthroxanringes, und zwar Homoanthroxansäure.



V. Villiger¹⁸²⁾ isolierte aus einem durch Chlorieren der Phthalsäure nach der Arbeitsweise von Juvalta¹⁸³⁾ erhaltenen Gemisch von Dichlorphthalsäuren in der Hauptsache die schon bekannte 3.6-Dichlorphthalsäure (I). Neben dieser Säure findet sich in geringerer Menge, etwa zu 30 bis 35% die 3.4-Dichlorphthalsäure (II), und als drittes Produkt in einer Menge von 15–20% die



¹⁷⁸⁾ Liebigs Ann. **367**, 101 (1909).

¹⁷⁹⁾ Berl. Berichte **42**, 3188 (1909).

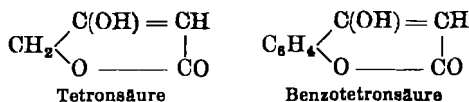
¹⁸⁰⁾ Berl. Berichte **42**, 2750 (1909).

¹⁸¹⁾ Berl. Berichte **42**, 4555 (1909).

¹⁸²⁾ Berl. Berichte **42**, 3529 (1909).

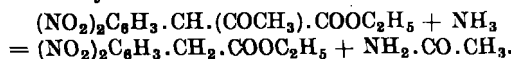
¹⁸³⁾ D. R. P. 50 177.

4.5-Dichlorphthalsäure. Als Benzetetrensäure oder Phenyltetetrensäure bezeichnet R. Anschütz¹⁸⁴⁾ eine Verbindung, die sich von der Tetrensäure dadurch unterscheidet, daß in ihr das Methylen der Tetrensäure durch Phenylen ersetzt ist.

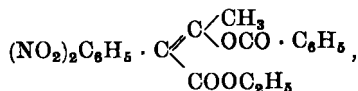


Diese Verbindung steht in naher Beziehung zum Cumarin, sie ist β -Oxycumarin, das Lacton der o-Oxy- β -oxymzimsäure. In dem Benzetetrensäurechlorid und -bromid lassen sich die Halogenatome durch Wasserstoff ersetzen, wodurch eine neue Synthese des Cumarins erreicht wurde.

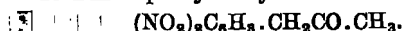
W. Borsche¹⁸⁵⁾ hat den α -Dinitrophenylacetessigester, der zuerst auf Veranlassung von J. Wislicenus und J. Heckmann¹⁸⁶⁾ dargestellt wurde, einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Diese im allgemeinen sehr beständige Verbindung zerfällt bei der Einwirkung von Ammoniak in Acetamid und 2.4-Dinitrophenyllessigsäureäthylester.



In derselben Weise verläuft auch die Einwirkung von Phenylhydrazin. Es entsteht kein Pyrazolonderivat, sondern neben Dinitrophenyllessigester symmetrisches Acetylphenylhydrazin. Dem durch Einwirkung von Benzoylchlorid entstehenden Benzoylderivat kommt die Enolformel zu:



denn bei der Spaltung bildet sich neben Benzoesäure Dinitrophenylbenzylacetone

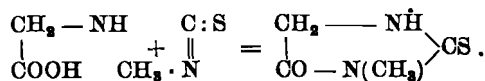


— Über die Kondensation von Alkylnitrat und Alkylnitriten mit Phenyllessigester berichten W. Wislicenus und R. Grützner¹⁸⁷⁾.

Neue Methoden zur Darstellung von Thioverbindungen sind mehrere veröffentlicht worden. Das bisher noch nicht in reinem Zustande dargestellte 1:4-Aminothiophenyl (p-Aminophenylmercaptan) konnten Th. Zinke und P. Jörg¹⁸⁸⁾ in einfacher Weise durch Reduktion des Chlorides der Acetsulfanilsäure $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ gewinnen oder nach der Methode von Leuckart durch Zersetzung des Einwirkungsproduktes von Diazoacetyl-p-phenylendiamin auf Xanthogenat $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ mit alkoholischer Salzsäure. — Über Azothioanisol und o-Thiodianisidin vergleiche man die Arbeit von K. Brandt¹⁸⁹⁾.

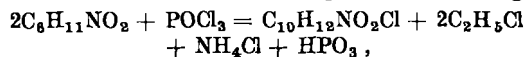
Dithiohydrochinon läßt sich nach den Untersuchungen von Th. Zinke und W. Frohneberg¹⁹⁰⁾ leicht mit Hilfe der Leuckartschen Xanthogenreaktion aus Diazobenzolsulfosäure darstellen. Wie das Hydrochinon gibt die Verbindung

eine Diacetylverbindung, läßt sich aber nicht in Thiochinon überführen. Die Reduktion von Benzotrisulfchlorid mit Zinn und Salzsäure gibt nach J. Pollak und J. Carniol¹⁹¹⁾ Trithiophloroglucin. F. Fichtner und W. Bernoulli¹⁹²⁾ unterwarfen aromatische Sulfochloride der elektrolitischen Reduktion, die unter intermediärer Bildung von Sulfinsäuren zu Mercaptanen führt. Ist aber in dem Sulfochlorid eine Nitrogruppe vorhanden, so setzt die Reduktion zuerst an ihr ein. — Zur Darstellung von Thiohydantoinen gibt es im wesentlichen nur einen Weg, nämlich die Einwirkung von Senfölen auf α -Amidsäuren.

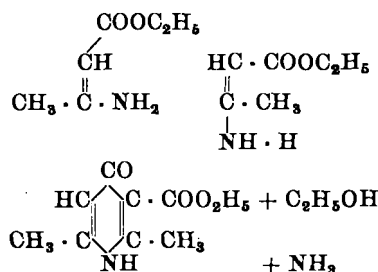


Vor einem Jahre konnte H. Biltz¹⁹³⁾ zeigen, daß Benzil und seine Substitutionsprodukte mit Harnstoffen glatt zu 5.5-Diphenylhydantoinen zusammentreten. Genau die gleichen Umsetzungen erfolgen nun bei Verwendung von Thioharnstoff mit Benzil, wobei das 5.5-Diphenylthiohydantoin entsteht¹⁹⁴⁾. Als Beweis für den Verlauf der Kondensation dient die Entschwefelung, wobei die entsprechenden, bekannten Sauerstoffhydantoinen entstehen. Als ein bequemes Entschwefelungsmittel fand Biltz einmal Kochen mit verd. Schwefelsäure oder Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung.

A. Michaelis¹⁹⁵⁾ erhielt durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Amidocrotonsäureester den Äthylester der 4-Chlorlutidin-3-carbonsäure. Er entsteht nach der empirischen Gleichung:



und bildet sich in zwei Phasen, so daß unter Austritt von 1 Mol. Alkohol und 1 Mol. Ammoniak aus 2 Mol. Amidocrotonsäureester Lutidonmonocarbon-säureester entsteht:



und dieser dann unter Ersatz von (OH) durch Chlor den Dimethylchlornicotinsäureester liefert. Bewiesen wird diese Bildungsweise dadurch, daß neben dem Ester auch immer der Lutidonmonocarbon-säureester entsteht. — M. Freund und L. Richard¹⁹⁶⁾ fanden in der Einwirkung von Grignardscher Lösung auf die Halogenalkylate des Chinolins eine allgemeine Methode zur Dar-

184) Liebigs Ann. **367**, 169 (1909).

185) Berl. Berichte **42**, 601, 1310 (1909).

186) Liebigs Ann. **220**, 128 (1883).

187) Berl. Berichte **42**, 1930 (1909).

188) Berl. Berichte **42**, 3362 (1909).

189) Berl. Berichte **42**, 3463 (1909).

190) Berl. Berichte **42**, 2721 (1909).

191) Berl. Berichte **42**, 3252 (1909).

192) Berl. Berichte **42**, 4308 (1909).

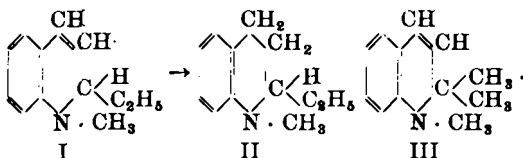
193) Berl. Berichte **41**, 1379 (1908).

194) Berl. Berichte **42**, 1792 (1909).

195) Liebigs Ann. **366**, 324 (1909).

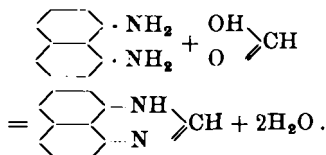
196) Berl. Berichte **42**, 1101 (1909).

stellung von α -substituierten Dihydrochinolinen I, welche durch Reduktion in die entsprechenden Tetrahydrochinoline II verwandelt werden können (vgl. M. Freund¹⁹⁷).

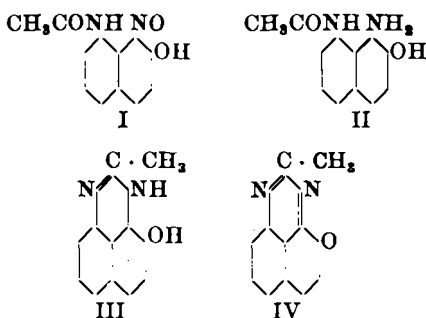


Selbst wenn das am α -Kohlenstoff stehende Wasserstoffatom durch ein Radikal substituiert ist, verläuft die Reaktion in demselben Sinne. So liefert das Chinaldinjodmethylat das N- α -Methyl-methyl-dihydrochinaldin (III).

M. Freund und G. Bode¹⁹⁸ haben dann noch die Gesetzmäßigkeit des von Freund¹⁹⁹ aufgestellten Satzes an einer Reihe von Acridinverbindungen geprüft und bestätigt gefunden. — Durch Einwirkung von Ameisensäure auf Naphthylendiamin entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{11}H_8N_2$, entstanden aus dem Diamin und Ameisensäure durch Austritt von 2 Mol. Wasser.

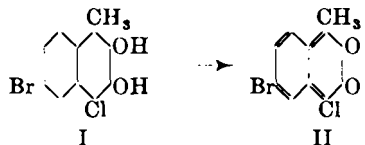


F. Sachs²⁰⁰ legt ihr den Namen Perimidin zu. Der Ringschluß des Naphthylendiamins läßt sich auch leicht mit Schwefel oder Schwefeldioxyd bewirken, ebenso lassen sich leicht die Harnstoffe und Thioharnstoffe bilden. Bei der Einwirkung von Orthodiketonen tritt nur je eine Ketongruppe mit dem Amin in Reaktion. — Behandelt man nach F. Kehrman und F. Engelke²⁰¹ das 1-Acetamino-7-naphthol mit salpetriger Säure, so gewinnt man das 1-Acetamino-8-nitroso-7-naphthol (I), welches bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure nicht in das betreffende Amin (II) übergeht,

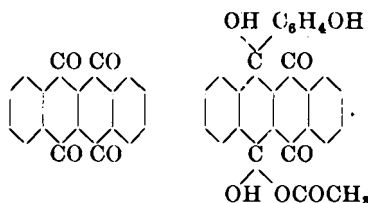


sondern unter Perimidinringschluß das Chlorhydrat der Formel III bildet. Die entsprechende Base verhält sich wie ein β -Hydrnaphthochinonderivat und geht durch die Oxydation in das zugehörige Chinon (IV) einer unbekannten Körperklasse über. — W.

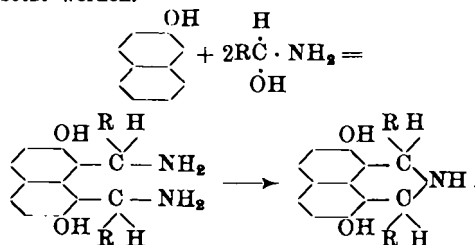
Markwald²⁰² hat zuerst auf die Tatsache hingewiesen, daß sich das 2.3-Dioxynaphthalin nach den gebräuchlichen Methoden nicht zu einem Chinon oxydieren läßt. K. Fries und J. Empson²⁰³ konnten nun einen Abkömmling des Dioxynaphthalins, das 6-Brom-4-Chlor-1-methyl-2.3-dioxynaphthalin (I) in eine Verbindung umwandeln, die nach ihrem Verhalten nur das 6-Brom-4-Chlor-1-methyl-2.3-naphthochinon II sein kann.



Untersuchungen in der Dinaphthylmethanreihe stellten J. Schmidlin und P. Massini²⁰⁴ an. Die Versuche wurden ausschließlich auf die α - α' -Reihe beschränkt, und zwar wurde zunächst das dem Benzhydrol entsprechende Dinaphthylcarbinol aus Ameisensäureäthylester und überschüssigem α -Naphthylmagnesiumbromid dargestellt. Dinaphthylcarbonyl gleicht in allen seinen Eigenschaften außerordentlich dem Benzhydrol. — Im Anschluß an diese Arbeit veröffentlichen dieselben Autoren²⁰⁵ eine Abhandlung über die Untersuchungen in der Trinaphthylmethanreihe. Das α - α' - α'' -Trinaphthylcarbinol ($C_{16}H_{12}$)₃C(OH) wurde durch Einwirkung eines Überschusses von α -Naphthylmagnesiumbromid auf das Chlorid der α -Naphthoesäure gewonnen. — H. Voswinkel²⁰⁶ studierte die Einwirkung von Naphthacendichinon (I) auf Phenole. Es entstehen hierbei Substanzen, die allem Anschein nach



zum Teil in die Klasse der noch wenig untersuchten Ketohydrate gehören und wegen ihrer, wenn auch schwachen tinktoriellen Eigenschaften ein gewisses Interesse haben. — Beschke²⁰⁷ hat das 2.7-Dioxynaphthalin mit aromatischen Aldehyden und Ammoniak kondensiert. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß die zu den Hydroxylen orthoständigen α -Wasserstoffatome durch organische Reste ersetzt werden.



²⁰² Liebig's Ann. **274**, 331 (1893); **279**, 1 (1894).

²⁰³ Berl. Berichte **42**, 3375, 3381 (1909).

²⁰⁴ Berl. Berichte **42**, 2377 (1909).

²⁰⁵ Berl. Berichte **42**, 2392 (1909).

²⁰⁶ Berl. Berichte **42**, 458 (1909).

²⁰⁷ Liebig's Ann. **369**, 157 (1909).

¹⁹⁷ Berl. Berichte **37**, 4666 (1904).

¹⁹⁸ Berl. Berichte **42**, 1746 (1909).

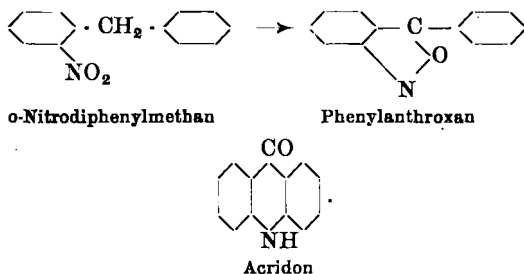
¹⁹⁹ a. a. O.

²⁰⁰ Liebig's Ann. **365**, 62 (1909).

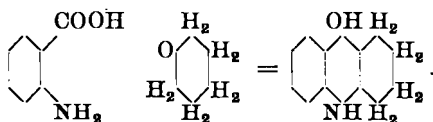
²⁰¹ Berl. Berichte **42**, 350 (1909).

Diese Verbindungen gehen unter Ringschluß leicht in Acenaphthylene über.

Beobachtungen, die A. Kliegl²⁰⁸⁾ bei dem o-Nitrophenyl-p-tolylmethan gemacht hatte, veranlaßten ihn, die Zersetzung des o-Nitrodiphenylamins bei hohen Temperaturen zu verfolgen²⁰⁹⁾. Beim vorsichtigen Erhitzen dieser Verbindung auf etwa 300° bildet sich in lebhafter Reaktion das 9-Acridon (II). Diese Reaktion besteht in der Abspaltung eines Moleküls Wasser verbunden mit der Wanderung eines Sauerstoffatoms vom Stickstoff zum Methankohlenstoff.

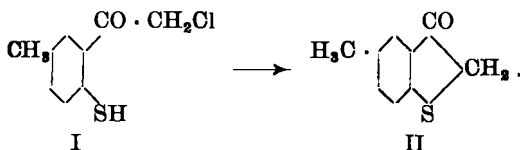


Zur Erklärung des Vorganges nimmt Vf. als Zwischenprodukt das Phenylanthroxan an, in Anlehnung an die ganz analoge Wasserabspaltung des o-Nitrophenyllessigsäurealdehyds zu Anthroxanaldehyd²¹⁰⁾. Veranlaßt durch diese Arbeit veröffentlichte auch H. Tiedtke²¹¹⁾ seine Versuche über Acridon. Angeregt durch die von W. Borsche²¹²⁾ ausgeführte Synthese von Tetrahydroacridinen aus o-Amidobenzaldehyd und Cyclohexanon kondensierte Vf. Anthranilsäure mit Cyclohexanon zum Tetrahydroacridon.



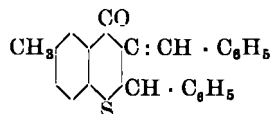
Beim Verhitzen in trockener Luft wird die Verbindung zu Acridon oxydiert.

Über eine neue Darstellungsweise von Oxythionaphthenen berichten A. Auwers und F. Arndt²¹³⁾. p-Thiokresolmethyläther $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{CH}_3$ kondensiert sich bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid sofort zum 4-Methoxyxythionaphthen (II).



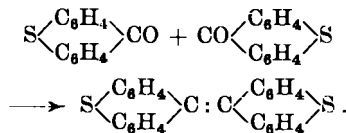
Das zu erwartende primäre Reaktionsprodukt, das o-Chloraceto-p-thiokresol oder dessen Methyläther konnten die Vff. nicht isolieren. Dieses merkwürdige Verhalten der Äther der Thiophenole zeigt auch der o-Aceto-p-thiokresolmethyläther. Bei der Kondensation mit Benzaldehyd unter Zusatz von

Salzsäure erhielten K. Auwers und F. Arndt²¹⁴⁾ nicht das erwartete Benzolderivat, sondern einen Körper, der durch Zusammentritt von 1 Mol. des geschwefelten Äthers mit 2 Mol. Benzaldehyd entstanden sein muß. Die Untersuchung ergab, daß man es mit einem Benzalmethylthioflavanol zu



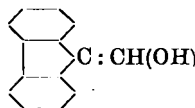
tun hat.

F. Mayer²¹⁵⁾ führte die Phenylthiosalicylsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ in das Thioxanthon über. Zwei Moleküle Thioxanthon vermögen sich, genau wie das Xanthon²¹⁶⁾, unter Verlust zweier Sauerstoffatome zu verketten zu dem Dithioxanthylen:

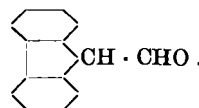


v. Kostanecki und Tambor²¹⁷⁾ haben ihre Studien in der Cumarangruppe weiter verfolgt und versucht, die Synthese des für den weiteren Ausbau der Catechingruppe wichtigen Methoxycumarane zu ermöglichen. Es gelang ihnen dies auch in Anlehnung an die Rössingsche Cumaronsynthese²¹⁸⁾.

W. Wislicenus und M. Waldmüller²¹⁹⁾ konnten das 9-Formylfluoren durch Kondensation von Fluoren mit Ameisensäureester unter Verwendung von trockenem Kaliumäthylat als Kondensationsmittel gewinnen. Das 9-Formylfluoren tritt in zwei Modifikationen auf, einer öligen gelben (α) und einer krystallinischen (β).



Enolformel I



II

Es liegt nahe, die erste wegen ihrer Farbe als Enol aufzufassen, da ja bekanntlich Fluorenderivate mit einer Kohlenstoffdoppelbindung in 9-Stellung in der Regel gefärbt sind. Die farblose feste Form könnte dann als der wahre Aldehyd (Diphenylenacetaldehyd (II)) formuliert werden.

H. Wieland²²⁰⁾ hat die Hydrazinabkömmlinge des Triphenylmethans studiert. Das aus Triphenylchloromethan und Hydrazin leicht zugängliche Hydrazotriphenylmethan ließ sich nicht zum Azotriphenylmethan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3$ oxydieren, sondern zerfällt unter Stickstoffentwicklung in Triphenylmethyl und nicht, wie zu erwarten wäre, in Triphenylcarbinol.

Eine neue Methode zur Darstellung von Pyri-

²¹⁴⁾ Berl. Berichte **42**, 2706 (1909).

²¹⁵⁾ Berl. Berichte **42**, 1132 (1909).

²¹⁶⁾ Vgl. Kostanecki und Gurgentjan Berl. Berichte **28**, 2310 (1895).

²¹⁷⁾ Berl. Berichte **42**, 901, 911 (1909).

²¹⁸⁾ Berl. Berichte **17**, 2988 (1884).

²¹⁹⁾ Berl. Berichte **42**, 785 (1909).

²²⁰⁾ Berl. Berichte **42**, 3020 (1909).

²⁰⁸⁾ Berl. Berichte **41**, 1847 (1908).

²⁰⁹⁾ Berl. Berichte **42**, 591 (1909).

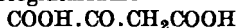
²¹⁰⁾ Schillinger und Wleügel, Berl. Berichte **16**, 2222 (1883).

²¹¹⁾ Berl. Berichte **42**, 621 (1909).

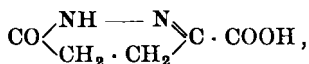
²¹²⁾ Berl. Berichte **41**, 2203 (1908).

²¹³⁾ Berl. Berichte **42**, 537 (1909).

dazin, die die Bereitung größerer Mengen gestattet, ist S. G a b r i e l ²²¹) gelungen. Diese Darstellungsmethode, die schon den Vorzug hat, lästige Operationen zu vermeiden, besteht in der Kondensierbarkeit von α -Ketoglutaräure

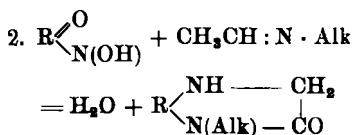
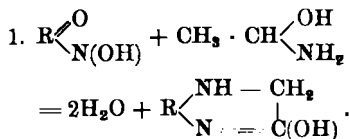


mit Hydrazin zu Pyridazin-3-carbonsäure



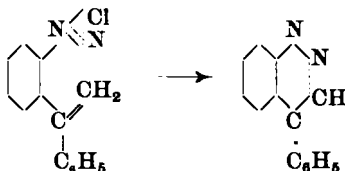
aus der durch die früher aufgefundene Reaktion das Pyridazin entsteht.

M. L a n g e ²²²) ist eine neue Synthese von Pyrazinderivaten durch Einwirkung von aromatischen o-Oxynitroverbindungen auf Acetaldehyd bei Gegenwart von Ammoniak oder primären aliphatischen Aminen gelungen. Diese Synthese besteht darin, daß Acetaldehydammoniak, sowie die Kondensationsprodukte mit primären aliphatischen Aminen mit den o-Oxynitroverbindungen in dem Sinne reagieren, daß dabei mehr oder weniger leicht hydrierte Oxy- bzw. alphylierte Ketodihydropyrazinderivate entstehen, nach den Gleichungen:

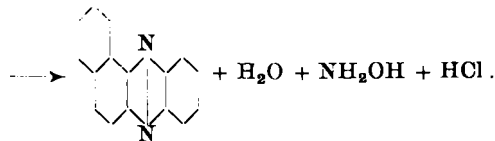
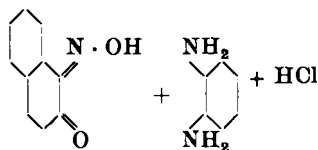


Nach dieser Methode hat L a n g zunächst das Oxydihydronaphthopyrazon und das Methylketodihydronaphthopyrazin dargestellt aus α -Nitroso- β -naphthol, Ammoniak bzw. Methylamin und Acetaldehyd.

Das 4-Phenyleinnolin synthetisierten K. S t ö r m e r und H. F i n k e ²²³) aus dem o-Aminodiphenyläthylen durch Diazotierung. Es bildet sich nicht, wie zu erwarten war, ein Phenol durch Ersatz der Diazogruppe durch die OH-Gruppe. In diesem Ver-



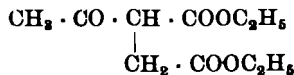
fahren liegt eine neue Synthese zur Gewinnung von Cinnolinderivaten vor. — α - β -Naphthophenazine konnten F. U l l m a n n und R. H e i s l e r ²²⁴) durch Kondensation von α -Nitroso- β -naphthol mit Phenylendiamin gewinnen.



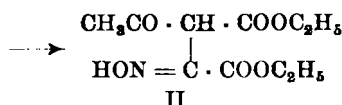
Das Nitrosonaphthol reagiert daher offenbar in seiner tautomeren Form als Naphthochinonoxim. — Auf die Arbeiten von C. B ü l o w und F. W e b e r ²²⁵) über die Einwirkung von N-1-Amido-3,4-triazol und seiner 2,5-Substitutionsprodukten auf Bromcumalinsäuremethylester, sowie über die Einwirkung von N-1-Amido-3,4-triazol auf Diketone²²⁶) sei hingewiesen.

Wie aus den Versuchen von E. M ü l l e r ²²⁷) hervorgeht, entstehen Derivate der C-, N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure nur bei der Einwirkung von solchen Alkylaminen auf Diazocessigester, welche in ihren Eigenschaften dem Ammoniak am nächsten stehen, wie die Anfangsglieder der primären Aminbasen. Die höheren Glieder der primären, ebenso die sekundären Amine, zu welchen auch Piperidin zu rechnen wäre, liefern keine Abkömmlinge der C-N-Dihydro-, sondern fast ausschließlich der N_{1,2}-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure. Dieser Unterschied erklärt sich ohne Zweifel so, das Methyl- und Äthylamin, gleich flüssigem Ammoniak selbst, viel rascher mit Diazocessigester reagieren, als die höheren Glieder der primären Aminbasen oder die sekundären Dialkylamine.

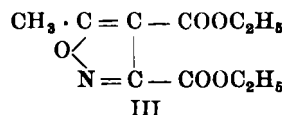
J. S c h m i d t und Th. W i d m a n n ²²⁸) haben die von ihnen aufgefundene neue Synthese von Isoxazolen aus β -Diacetbernsteinsäureäthylester ²²⁹) nun auch auf den Monoacetbernsteinsäureester übertragen. Dabei konnten die Autoren zunächst feststellen, daß die Einwirkung von Salpetersäure auf Monoacetbernsteinsäure zwar nach verschiedenen Richtungen verläuft, daß aber die frühere Annahme über die Entstehung des α -Methylisoxazol- β - γ -dicarbonsäureester aus Diacetbernsteinsäure richtig ist. Die Salpetersäure wirkt nämlich auf den Monoacetbernsteinsäureester so ein, daß in der Methylengruppe die beiden H-Atome durch den Oximidorest ersetzt werden. Der so entstehende Oximidoacetylbernsteinsäureester II, welcher isoliert werden konnte, erleidet Kondensation zum Isoxazolderivat (III), und dieses gibt



I



II



III

²²⁵) Berl. Berichte **42**, 1990 (1909).

²²⁶) Berl. Berichte **42**, 2208 (1909).

²²⁷) Berl. Berichte **42**, 3270 (1909).

²²⁸) Berl. Berichte **42**, 1869 (1909).

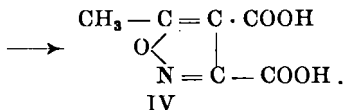
²²⁹) Berl. Berichte **41**, 1252 (1908).

²²¹) Berl. Berichte **42**, 654 (1909).

²²²) Berl. Berichte **42**, 574 (1909).

²²³) Berl. Berichte **42**, 3115 (1909).

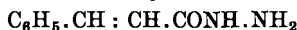
²²⁴) Berl. Berichte **42**, 4263 (1909).



durch Verseifung die α -Methylisoxazol- β - γ -dicarbonsäure IV.

Zur Darstellung der beiden Methylisoxazole aus Natrium-Oxymethylenacetone und salzsaurem Hydroxylamin gibt L. Claisen²³⁰⁾ Vorschriften. Beide Isoxazole sind dünnflüssige, farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten.

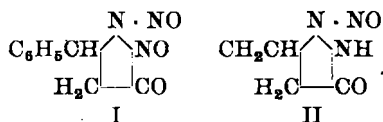
Die ungesättigten Säureester, Zimtsäure- und Crotonsäureester, liefern nach E. Muckermann²³¹⁾ mit Hydrazinhydrat die entsprechenden p-Hydrazide, Zimtsäurehydrazid



und Crotonsäurehydrazid

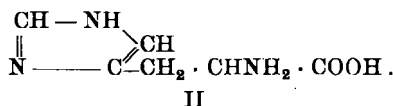
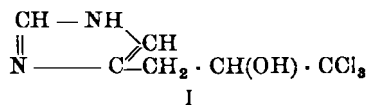


Dagegen gelingt es nicht, mit salpetriger Säure die erwarteten Azide zu erhalten, statt dessen tritt eine NO-Gruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms, und es findet Ringbildung zu einem Pyrazolidon statt, und zwar bildet sich aus Zimtsäurehydrazid das



1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon (I) und aus Crotonsäurehydrazid das 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon. — A. Michaelis und K. Kobert²³²⁾ studierten die Einwirkung von Antipyrinchlorid auf Phenylhydrazin mit dem Ergebnis, daß das Phenylhydrazin und die α -Alkylphenylhydrazine auf das Antipyrinchlorid unter Bildung der entsprechenden Pyrine einwirken.

O. Gerngroß²³³⁾ hat Versuche zur Synthese des Histidins gemacht. Es gelang ihm, α -Methylimidazol mit Chloral zu kondensieren. Das dabei entstehende β -Imidazyl- α -oxytrichlorpropan hoffte er in das Histidin, welches als β -Imidazylalanin (II) erkannt ist, überführen zu können.



Auf diese Arbeit von Gerngroß greift A. Windaus²³⁴⁾ zurück. Die Kondensation verläuft nach seinen Angaben nicht in der von Gerngroß angegebenen Weise, sondern es reagiert die CH-Gruppe unter Bildung von Dialkylimidazolderivaten. — Der Abbau des Furoxandicarbonsäureesters ist von H. Wieland, L. Semper und

E. Gmelin²³⁵⁾ durchgeführt worden bis zur Oxalsäure. Durch diese Arbeit ist die Konstitution des Furoxanringes endgültig festgelegt worden.

Bemerkungen zu dem Aufsatz¹⁾ von H. Noll: „Über die Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern“.

(Eingeg. 19./7. 1910.)

Noll hat bei seinen neueren Versuchen stets Ammoniak gefunden, und zwar fast immer in quantitativ bestimmbarer Menge, im Gegensatz zu seinen früheren Versuchen²⁾, wo er Ammoniak nie mit Sicherheit hatte nachweisen können.

Die Erklärung für diese Tatsache bleibt Noll uns schuldig.

Ferner ist es auffallend, daß Noll selbst bei Verwendung von „ammoniakfreiem“³⁾, heißem, destilliertem Wasser nach dem Auswaschen der Mineralien in diesem Wasser hat Ammoniak feststellen können.

Klut. [A. 174.]

(Eingeg. 13./8. 1910.)

Auf die vorstehenden Bemerkungen von Klut möchte ich erwidern, daß es infolge der zwischen Klut und mir bestehenden Meinungsverschiedenheit über die Bildung von Ammoniak erwünscht gewesen wäre, wenn Klut die Versuche in der von mir zuletzt angegebenen Weise noch einmal eingehend nachgeprüft und seine Ergebnisse zur Veröffentlichung gebracht haben würde. Die von mir gefundenen Ammoniakmengen sind so klein, daß es gewagt wäre, daraufhin Theorien aufstellen zu wollen, zumal die Kontrollen, bei denen eine Ammoniakbildung ausgeschlossen war, meistens noch höhere Werte ergaben als die nitrat-haltigen Wasserproben. Auch der Umstand, daß die gefundenen kleinen Ammoniakmengen in den angesetzten Proben nach 48stündigem Stehen nicht höher ausfielen, als nach 24stündigem Stehen, spricht gegen die Ammoniakbildung im Sinne Kluts.

Wenn ich bei meinen ersten Versuchen kein Ammoniak fand, so hat das daran gelegen, daß das Leitungswasser, welches zeitweilig Spuren von Ammoniak enthält, damals ganz frei davon war, und auch der von mir verwendete Schwefelkies kein Ammoniak enthielt. Die von mir bei meinen letzten Versuchen gefundenen geringen Ammoniakmengen sind nach dem Auswaschen der Mineralien und späterem Ansetzen derselben mit dest. Wasser entweder noch aus den Mineralien ausgelaugt worden, oder sie entstammten der Apparatur oder sie müssen auf irgendwelche andere Verunreinigungen zurückgeführt werden. Es ist eben außerordentlich schwer, minimale Mengen Ammoniak vollkommen fern zu halten. Die Zahlen in meiner Tabelle

²³⁰⁾ Berl. Berichte **42**, 59 (1909).

²³¹⁾ Berl. Berichte **42**, 3449 (1909).

²³²⁾ Berl. Berichte **42**, 2765 (1909).

²³³⁾ Berl. Berichte **42**, 398 (1909).

²³⁴⁾ Berl. Berichte **42**, 758 (1909).

²³⁵⁾ Liebigs Ann. **367**, 52 (1909).

¹⁾ Diese Z. **23**, 1306 (1910).

²⁾ Diese Z. **23**, 107 (1910).

³⁾ Diese Z. **23**, 1307 (1910).