

Lebensanschauung beeinflußt wird von dem, was der einzelne als Lebenswerte ansieht und ihm, dem Forscher, war die experimentelle Ausgestaltung seiner Ideen Lebenswert. In späteren Jahren kam er zu der Erkenntnis, daß die wissenschaftliche Leistung am besten gefördert wird dort, wo sie praktisch verwertet wird, in der Industrie. Im Interesse seiner Arbeit ging er 1916 zur Industrie.

Im Jahre 1899 hatte er sich mit Ilbert a. v. Siemens verheiratet, der Frau, der Fischer in seinen Memoiren so ehrende Worte widmet, und war durch sie mit der Firma Siemens in Beziehung getreten. Geheimrat Wilhelm v. Siemens, der Leiter der Firma, hatte sich dann darum bemüht, ihn als wissenschaftlichen Mitarbeiter zu gewinnen. Im Jahre 1916 gelang ihm das, obwohl gerade zu dieser Zeit ein Ruf der Universität Göttingen an ihn erging. Harries trat in den Aufsichtsrat von Siemens & Halske und 1917 in den von Siemens-Schuckert ein als Delegierter für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeiten. Die reicherer Mittel und die größere Zahl geschulter Mitarbeiter ermöglichten es ihm, seine Forschungen auf breiterer Basis zu gründen. In dem nach modernsten Gesichtspunkten erbauten und eingerichteten Forschungslaboratorium fand er eine Arbeitsstätte, die den verwöhntesten Ansprüchen genügte. Und an Problemen fehlte es nicht. Zu den alten, deren Bereich sich immer mehr erweitert hatte, Kautschuk, Gutta-percha, Braunkohlenteer traten die Harze. Physikalische und elektrochemische Fragen tauchten auf, Fragen der anorganischen Chemie. Fragen von weittragender praktischer Bedeutung, die wissenschaftlich studiert werden mußten. Er hatte ein Betätigungsgebiet gefunden, das sich auf fast alle Zweige chemischen Denkens erstreckte. Da schnitt der Tod plötzlich alle Probleme ab und machte sie für ihn belanglos. In der Nacht vom 2. zum 3. November starb er.

Der Name Carl Dietrich Harries ist in weite Kreise gedrungen. Seine Forschungsergebnisse und ihre sorgsam durchdachte Veröffentlichung machten ihn so populär, wie ein Gelehrter werden kann auf einem Gebiet, dessen Gedanken keine Alltagsgedanken sind, und dessen Sprache nicht die Sprache des Alltags ist. Seine Fachgenossen ehrten ihn durch die Verleihung der goldenen Liebigdenkmünze im Jahre 1912 und durch die Ernennung zum Präsidenten der Deutschen chemischen Gesellschaft 1920.

Jede Arbeit, auch die des Gelehrten, hat nach dem unglücklichen Ausgang des Krieges ein moralisches Gepräge erhalten. Jeder Handelnde trägt Verantwortung. Harries' Lebensarbeit stand unter dieser Überlegung. „Es ist ein Kriterium echter Moral, daß sie nicht nach Lohn verlangt“, sagt Kant, „trotzdem stellt sie ihre Forderungen kategorisch.“ Und doch, unser menschliches Empfinden möchte es einen Undank nennen, einen Undank des Schicksals, daß gerade in dieser Zeit ein Leben zu Ende ging, das der Arbeit gewidmet war, einer Arbeit, deren Früchte auch die ernten, die Schuld an unserer Not sind. Der Vernunft ist das alles klar, aber das Gefühl vermißt den Ausgleich.

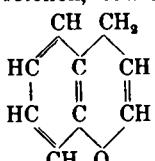
Dr. Werner Nagel.

C. D. Harries' Arbeiten aus verschiedenen Gebieten.

Von Dr. FRITZ EVERES, Siemensstadt.

Wer sich näher mit Harries' Arbeiten befaßt, der erkennt leicht, wie sich Harries aus einem Lernenden zu einem Lehrenden, vom noch etwas unsicher tastenden Assistenten zum zielbewußten Forscher entwickelt hat. Das erste Jahrzehnt seines chemischen Arbeitens ist im wesentlichen mit dem ausgefüllt, von dem in den nachstehenden Zeilen die Rede sein wird, von den ungesättigten Ketonen. Systematisch erforscht er sie und kommt zu den Resultaten, die ihm später notwendig waren, als er den zweiten Teil seiner Forscherlaufbahn betreten hatte; sie werden an anderer Stelle dieses Heftes abgehandelt.

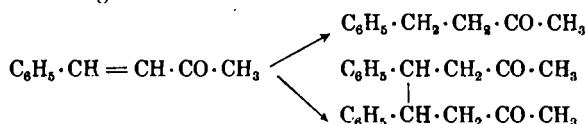
Im Jahre 1890 hatte Harries unter Tiemanns Leitung seine Doktorarbeit über die Reduktion des Salicylaldehyds und die Synthese des Methyl-o-cumarketons aus Salicylaldehyd und Aceton beendet. Die zweite der beiden Arbeiten gab den Grundstock ab für eine Reihe weiterer Arbeiten über Reduktion von ungesättigten Ketonen, sowie über Kondensationsreaktionen.



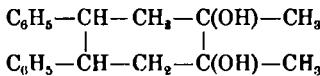
Aus dem Methyl-o-cumarketon, wie Harries das Methyl-o-oxycinnamylketon nannte, hatte er durch Reduktion mit Natriumamalgam das gesättigte Keton $\text{C}_8\text{H}_8(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ gewonnen. Durch weitere Reduktion mit Zink und Salzsäure führte er es in ein Derivat des Cumarans über.

Die analogen Reduktionen beim Propyl- und Phenyl-o-cumarketon erhielten die Existenz dieser neuen Klasse von Verbindungen. Durch weitere Anwendung der Reduktionsmethode beim Benzylidenaceton

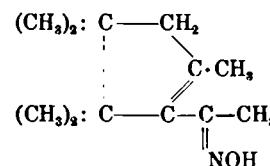
erkannte Harries die Bildung eines zweiten Reduktionsproduktes von doppelter Molekulargröße neben Benzylaceton. Die Reduktion verläuft nach folgendem Schema:



Der Beweis der Konstitution des dimolekularen Reduktionsproduktes als eines 4,5-Diphenyl-octan-2,7-dions ließ sich erbringen durch weitere Reduktion über ein inneres Pinakon zum Kohlenwasserstoff,

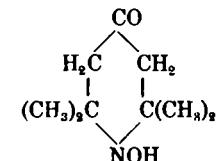
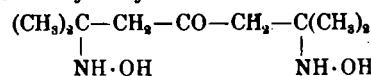


der mit Salpetersäure in Dinitrobenzil überging. Mit Natriumäthylat kondensiert sich das Octan-dion zu einem Cyclopentenderivat. Beobachtet wurde dieser Übergang bei dem dimolekularen Reduktionsprodukt des Mesityloxyds. Das Oxim dieses entsprechenden Cyclopentenderivats erfährt schon beim Kochen mit verdünnten Säuren eine Beckmannsche Umlagerung und geht in Pentamethylcyclopentenol, Essigsäure und Ammoniak über. Beim Phoron, Furfuralaceton und



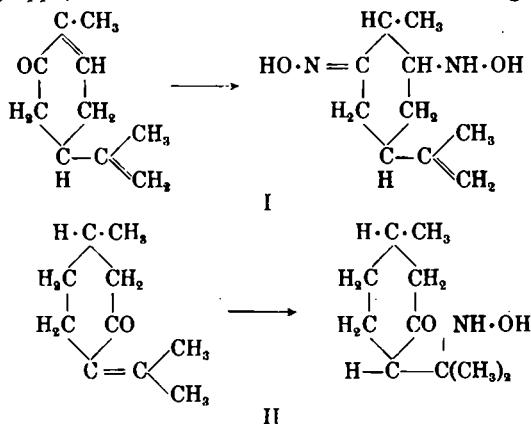
Benzylidenacetophenon fanden sich dieselben Erscheinungen bei der Reduktion wieder, und Harries konnte allgemein über die Reduktion $\alpha\beta$ -ungesättigter Ketone aussagen, daß bei gemäßigter Wasserstoffzufuhr gesättigte Ketone neben dimolekularen 1,6-Diketonen auftreten. Bestätigt fand er diese Regel in der hydroaromatischen Reihe, wo er Carvon über Dicarvelon, Dicarvelon in den Kohlenwasserstoff Biscarven überführen konnte.

Wie gegen Wasserstoff erwies sich die Doppelbindung in $\alpha\beta$ -Stellung zur Ketogruppe auch gegen Hydroxylamin als reaktionsfähig. So lagert Phoron, je nach den Reaktionsbedingungen, entweder ein oder zwei Moleküle Hydroxylamin an unter Bildung von Triacetohydroxylamin oder Dihydroxylamin-triaceton.



Durch Reduktion geht das letztgenannte Produkt in ein Diamin über, das Triacetodiamin, das schon von Heintz dargestellt worden war. Quecksilberoxyd verwandelt es in den Di-Nitrosokörper. Diese Oxydation ist charakteristisch für Hydroxylaminreste, die an tertiären Kohlenstoffatomen sitzen. So wird auch das Diacetohydroxylamin leicht in das Nitrosoisopropylaceton übergeführt. Die meisten der so gewonnenen Nitrosokörper existieren in zwei Modifikationen, einer monomeren blauen und einer weißen dimeren Form.

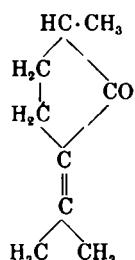
Abweichend von den aliphatischen Ketonen reagieren die cyclischen Ketone. Steht die Doppelbindung im Kern in $\alpha\beta$ -Stellung zur Ketogruppe, so erhielt Harries bei Einwirkung von zwei



Molekülen Hydroxylamin-Oxaminoxime, die mit verdünnter Schwefelsäure die Oxime der ungesättigten Ketone ergeben (I).

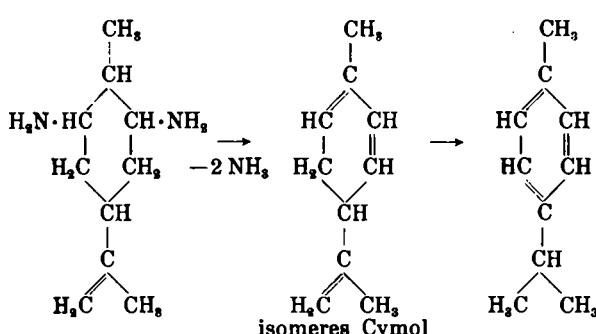
Steht die Doppelbindung dagegen in der Seitenkette, so reagieren sie wie aliphatische Ketone unter Anlagerung von einem Mol Hydroxylamin ohne Oximbildung (II).

Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd erhält man aus den Oxaminoximen (I) farblose Dioxime, während die Hydroxylamin-ketone (II) Nitrosoketone ergeben.

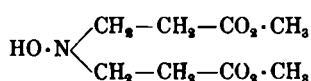


Harries fand diese Reaktionen bei einer Reihe verschiedener Cyclohexenone bestätigt, so daß es ihm mit ihrer Hilfe gelang, die Stellung der doppelten Bindung im Campherphon, die bisher noch unbestimmt war, als in α - β -Stellung zur Ketogruppe befindlich nachzuweisen. Das Campherphon wurde also von jetzt an formuliert, wie nebenstehende Formel zeigt.

Da die Reduktion von Oxaminoximen zu Diaminen führt, sollte man daraus durch NH₃-Abspaltung zu Cyclohexadienen kommen. Bei der Destillation des salzauren Salzes des Dihydrocarvyldiamins ergab sich aber in der Hauptsache Cymol statt des erwarteten isomeren Cymols.



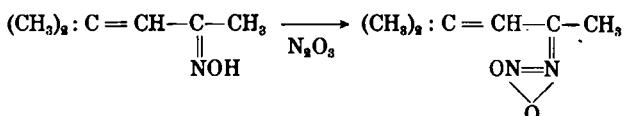
Daß auch ungesättigte Säureester Hydroxylamin anlagern, zeigte Harries beim Acrylsäureester. Zwei Mol Säureester und ein Mol Hydroxylamin lagern sich zusammen zum Hydroxylamindiacrylester.



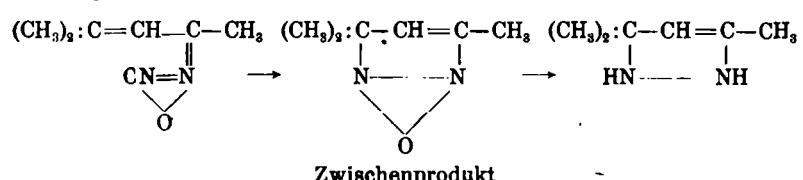
Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd entsteht daraus das Oxim des Halbaldehyds des Malonesters HON : CH—CH₂—CO₂·CH₃, aus dem er durch verdünnte Schwefelsäure den Halbaldehyd in Freiheit setzen konnte, der allerdings sofort in Acetaldehyd, Kohlensäure und Methylalkohol zerfällt. Jedenfalls geht aus dieser Spaltung die β -Stellung des Hydroxylaminrestes hervor; denn im anderen Falle sollte sich Brenztraubensäure bilden, die aber nicht gefunden wurde.

Das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxid zeigte, daß ein normales Oxim gebildet wurde. Etwas veränderte Reaktionsbedingungen brachten dann auch hier das Anlagerungsprodukt zutage, das die gleichen Eigenschaften wie das Phoronederivat besaß. Interessant ist die Feststellung von Stereoisomerie bei dem normalen Oxim des Mesityloxids, von denen das α -Mesityloxim sich mit starkem Alkali in Aceton und Acetoxim spalten ließ. Bei näherer Untersuchung erwies sich das Mesityloxidoxim überhaupt als ein sehr reaktionsfähiger Körper. Die Einwirkung von salpetriger und Salpetersäure lehrte eine Reihe eigenartig konstituierter Verbindungen kennen, die in klarer Weise ineinander überführbar waren. Zudem verlaufen die Umsetzungen meist quantitativ.

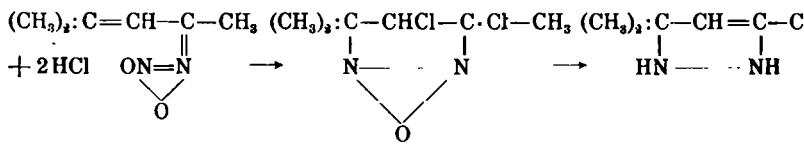
Einwirkung von salpetriger Säure liefert das Mesitylnitrimin:



Durch Reduktion mit Zinkstaub und Wasser geht das Nitrimin in das von Curtius und Wirsing dargestellte Trimethyldihydropyrazolin über. Harries interpretiert den Vorgang folgendermaßen:

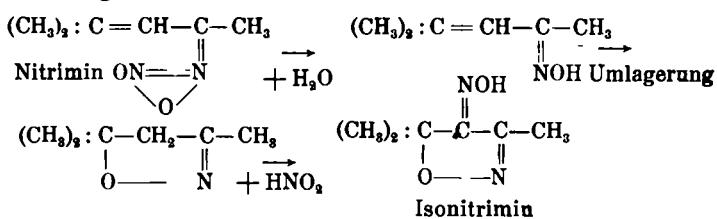


Zu demselben Reduktionsprodukt gelangt man auch durch Einwirkung von Salzsäure auf das Nitrimin. Es entsteht zunächst das Zwischenprodukt, an das sich aber zwei Atome Chlor anlagern. Dieses Chlorprodukt war isolierbar:

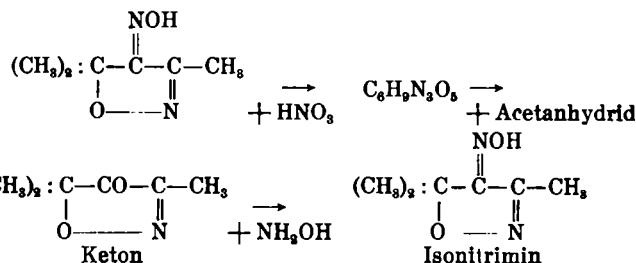


Mit Zinkstaub und Wasser wird der Chlorkörper entchlort und Trimethylpyrazolin gewonnen. Eine eigentümliche Isomerisierung erfährt das Nitrimin beim Erhitzen mit Wasser auf 120°. Das gebildete Isomesitylnitrimin ist struktur-isomer mit dem Nitrimin, besitzt die Eigenschaften eines Oxims und enthält keine Doppelbindung. Beim Übergießen mit konzentrierter Salpetersäure bildet sich ein Salpetersäurederivat, dem mit Acetanhydrid salpetrige Säure entzogen werden kann. Durch Destillation ließ sich das dem Isonitrimin als Oxim zugrundeliegende Keton, das Ketotrimethyldihydroisoxazol gewinnen, das mit Hydroxylamin wieder in das Isonitrimin zurückverwandelt ist. Harries interpretiert diese Vorgänge durch folgende Formel:

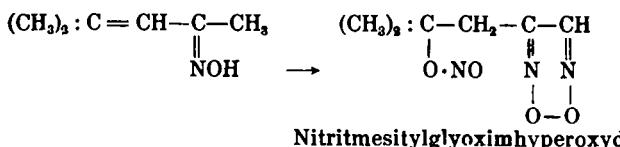
Bildung des Isonitrimins:



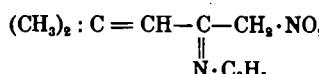
Überführung des Oxims-Isonitrimin in das Keton:



Die Einwirkung von Salpetersäure auf Mesityloxim führt zu höher oxydierten Produkten. Eine eingehende Beweisführung, die hier leider wegen Platzmangel nicht gebracht werden kann, führte zu nachstehender Formulierung des Reaktionsverlaufs:



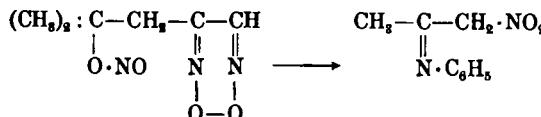
Für das Hyperoxyd sind noch andere Formulierungen möglich, Harries hält diese aber für die richtige, denn mit Anilin in ätherischer Lösung entsteht daraus das Anil- α -nitromesityloxyd mit endständiger Nitrogruppe.



Daß diese Annahme richtig ist, geht aus dem weiteren Abbau hervor. Konzentrierte Salzsäure spaltet leicht Anilin heraus, und es resultiert Nitromesityloxyd:

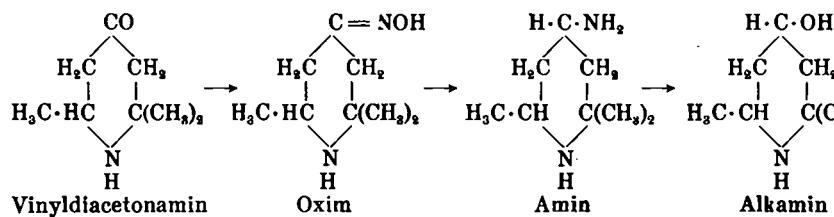


das sich nun seinerseits leicht in Aceton und das von Lucas dargestellte Nitroaceton spaltet. Anilin und Eisessig lassen aus dem Hyperoxyd direkt das Anilnitroaceton entstehen.



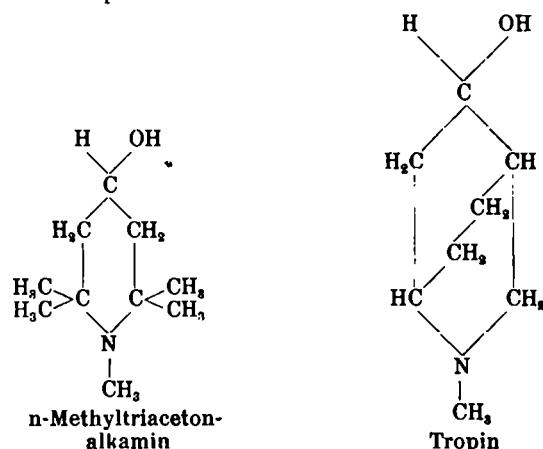
Das α -Nitromesityloxyd gibt mit Natronlauge ein Salz, entfärbt Brom und bildet mit Aldehyden kein Kondensationsprodukt, alles Reaktionen, die sich nur verstehen lassen, wenn man die Nitrogruppe als endständig ansieht.

Im Jahre 1895 begann Harries die Untersuchung der cyclischen Acetonbasen. Durch Reduktion des Oxims gelangte er zu substituierten Aminopiperidinen.

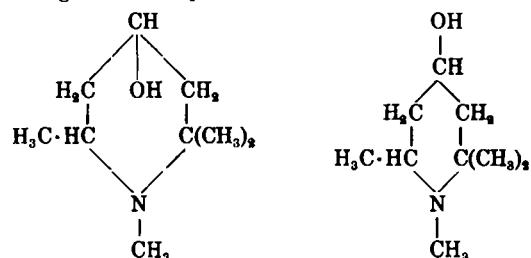


Je nachdem die Reaktionsbedingungen gewählt wurden, erhielt er zwei stereoisomere Amine und Alkamine. Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Aminopiperidine und die bei den Thiocarbaminaten und auch den Phenylharnstoffen wieder auftretende Stereoisomerie führte Harries zu der Anschauung von cis-trans Isomerie bei den Aminen analog der von Baeyer beobachteten cis-trans Isomerie bei den hydrierten Phthalsäuren.

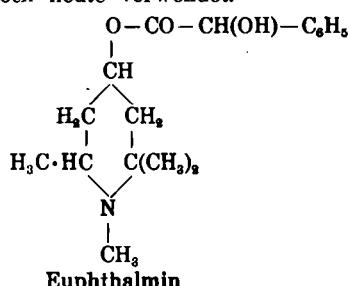
Zur selben Zeit hatte Willstätter das den Acetonalkaminen analog gebaute Tropin entdeckt.



Dieselben stereochemischen Verhältnisse, die Harries bei den Acetonalkaminen gefunden hatte, waren von Willstätter auch beim Tropin beobachtet worden. Harries methylierte nun das unsymmetrisch gebaute Vinyldiacetonalkamin in seinen beiden Formen,



veresterte sie nach Ladenburg mit Mandelsäure und fand, daß die so bereiteten Tropéine der Alkamine die gleiche mydriatische Wirkung wie die entsprechenden Homatropine besitzen. Der von Harries Euphalmin getaufte Mandelsäureester des β -n-Methyl-vinyldiacetonalkamins ist von Schering in den Handel gebracht und wird auch noch heute verwendet.



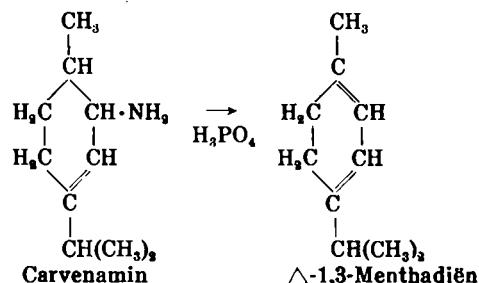
Die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die Alkamine führte zu den γ -Halogenpiperidinen, die schon zum Teil von E. Fischer früher dargestellt waren. Aber die Hoffnung auf Darstellung stereoisomerer Halogenide erfüllte sich nicht. Ebenso ließ sich das Euphalmin auf diese Weise nicht aus Jodtrimethylpiperidin und mandelsaurem Silber synthetisieren.

Wie oben schon ausgeführt ist, lagern ungesättigte Ketone wie Mesityloxyd und Phoron Hydroxylamin an. Aus dem Anlagerungsprodukte von Hydroxylamin an Acetylacetone kam Harries durch Reduktion zu zwei Diaminen, die ebenso wie die Aminopiperidine stereoisomer waren. Die aus den beiden Diaminbasen durch Destilla-

tion der Diacetylderivate gewonnenen Anhydrobasen bewahrten die Stereoisomerie.

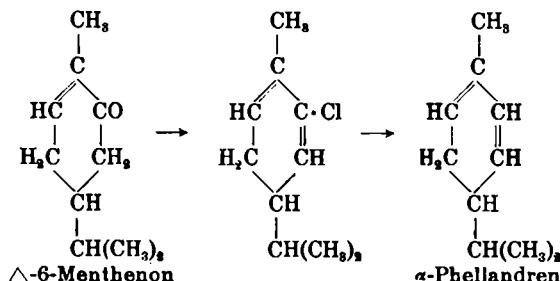
Die Beschäftigung mit den Diaminbasen veranlaßte Harries, wie schon früher erwähnt, die Abspaltung des Ammoniums zu versuchen, um die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe darzustellen. Die Destillation der Chlorhydrate hatte nicht befriedigt, desto besser bewährten sich die Phosphate. Harries führte die Destillation sowohl bei gewöhnlichem Druck als auch im Vakuum aus. Allerdings konnte er selbst auf diese schone Weise der Ammoniakabspaltung nicht immer Umlagerungen vermeiden. Aber er gewann doch wesentlich reinere Kohlenwasserstoffe, als man sie bisher kannte. Eine genaue spektrochemische Analyse von Dihydroderivaten des Benzols und seiner Homologen bestätigte dieses.

Aus Dihydrocarvylamin stellte er durch NH₃-Abspaltung ein Gemisch von Terpenen und einem neuen Mentholdién her. Terpenen ließ sich durch salpetrige Säure entfernen. Dem neuen Mentholdién weist Harries die Struktur eines Δ -1,3-Mentholdiéns zu. Späteren Untersuchungen zeigten aber, daß diesem Mentholdién eine andere Formel zukommt. Aus dem Carvenamin, erhalten aus Carvenonoxim, war ein wahrscheinlich einheitliches Terpen entstanden, das „reichlich“ Terpenen, nachgewiesen durch das Nitrosit, enthielt. Aus der Reaktionsfolge

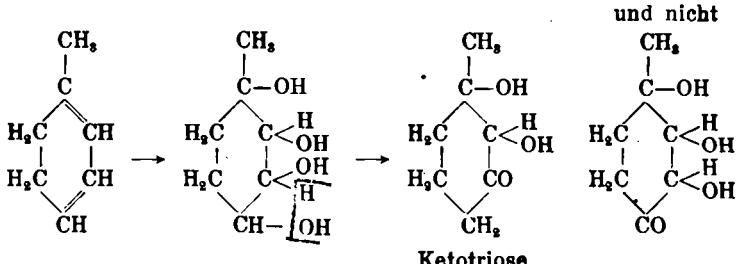


geht aber hervor, daß dem Terpenen dann die Formel eines Δ -1,3-Mentholdiéns zukommen muß. Aber eine sichere Entscheidung brachte auch diese Untersuchung nicht.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen steht auch die Überführung des Δ -6-Menthensons ins α -Phellandren nach folgendem Schema:

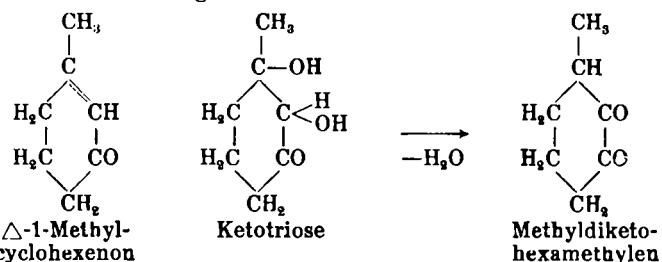


Mehrere andere Untersuchungen zeigten aber deutlich den Nachteil der Phosphatmethode. Umlagerungen und unerwünschte Nebenreaktionen ließen sich niemals ganz vermeiden. Das weitere Studium der Ammoniakabspaltung führte dann zu der Methode der erschöpfenden Methylierung und Destillation der Ammoniumbase analog dem Hofmannschen Abbau. Auf diese Weise gelang es Harries, zuerst reines Dihydrobenzol und Dihydrotoluol zu gewinnen. Bei der Oxydation des Dihydrotoluols mit Permanganat hat er gefunden, daß es nicht ein Produkt liefert, das ebensoviel oxydierte Kohlenstoffatome enthält, wie an den doppelten Bindungen beteiligt sind, sondern weniger (Abänderung der Wagner'schen Oxydationsregel). In Formeln interpretiert Harries die Oxydation des Dihydrotoluols durch Permanganat folgendermaßen:



wie man nach Wagner erwarten sollte. Dieselbe cyclische Ketotriose hat er auch aus dem Δ -1-Methylcyclohexenon durch Perman-

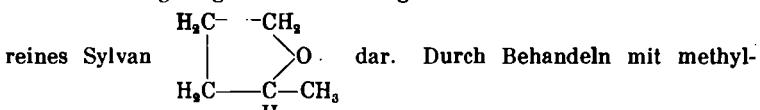
ganatoxydation erhalten. Dadurch ist ihre Konstitution und der obige Reaktionsverlauf sichergestellt:



Durch Kochen mit 5 %iger Schwefelsäure geht diese Triose unter Wasserabspaltung in Methylketohexamethylen über.

Im Laufe seiner Untersuchungen über Terpene und ungesättigte Ketone kam Harries auch dazu, sich mit den noch wenig bekannten Keto- und Dialdehyden zu befassen.

Durch sorgfältige Fraktionierung des Buchenholzteers stellte er

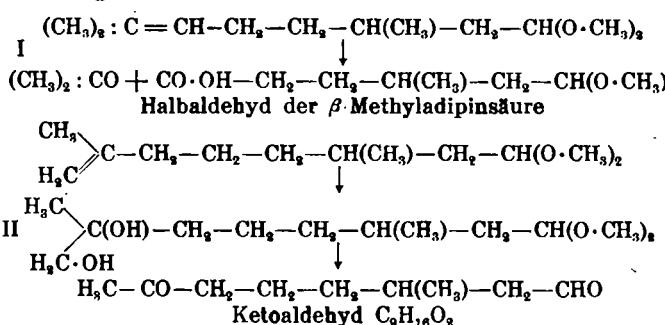


alkoholischer Salzsäure konnte er es zunächst zum Dimethylacetal des Lävulinaldehyds aufspalten, und daraus durch ganz verdünnte Salzsäure den Aldehyd selber fassen. Ein eingehendes Studium dieses interessanten Ketoaldehyds klärte seine Konstitution als wahrer Ketoaldehyd auf. Als das beste Derivat zu seinem Nachweis erwies sich das Dihydropyridazin aus Aldehyd, Phenylhydrazin und etwas Mineralsäure.

Der zweite Aldehyd, den Harries fand, war der Succindialdehyd. Er lernte ihn in mühsamer Untersuchung aus seinem Di-oxim, das er aus Pyrrol und Hydroxylamin erhielt, bereiten, studierte seine verschiedenen polymeren Modifikationen und wies nach, daß auch dem monomolekularen Succinaldehyd die Struktur eines wahren Aldehyds zukommt.

Die polymeren Formen des Formaldehyds und Glyoxals ließen sich nur schwer in die monomolekularen Formen überführen. Gestützt auf seine Erfahrungen beim Succinaldehyd zeigte Harries, daß man monomeren Formaldehyd leicht durch Vakuumdestillation bekommt, wenn man die abziehenden Dämpfe mit flüssiger Luft kühlt. Beim Glyoxal genügt einfaches Destillieren mit Phosphorpentoxid, um ihn als grünes Gas überzutreiben und in monomerer Form zu gewinnen.

Eingehend beschäftigte sich Harries mit der Konstitution des Citronellals. Nachdem er die glatte Bildung des Acetals mit salzsaurer Formimidooäther nach Pinner gezeigt hatte, oxydierte er dieses Acetal mit Permanganat. In wässriger Lösung erhielt er das Dimethylacetal des Halbaldehyds der β -Methyladipinsäure, während in Acetonlösung zu 80 % ein Glykol entstand, das bei weiterer Oxydation in einen Ketoaldehyd $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ übergeführt wurde. Danach scheint es, als ob im Citronellal die Doppelbindung unter dem Einfluß der Reagenzien leicht ihren Platz tauschen kann, wie das folgende Formeln zeigen:

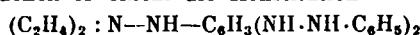


In analoger Weise wie das Citronellal geht auch das Mesityloxid bei der Oxydation mit Permanganat in ein Glykol über, das zuckerähnliche Eigenschaften besitzt.

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{CH}_3$. Es zerfällt leicht in Aceton und Acetol.

Als E. Fischer im Jahre 1892 nach Berlin kam, war die chemische Welt von dem Ruhme des Phenylhydrazins erfüllt. Es ist nicht zu verwundern, daß Harries sich gleichfalls dieser höchst interessanten Base zuwandte und seinerseits mithalf an ihrer Erkennung und Anwendung. Seine erste selbständige Arbeit handelt von der Reaktion des Phenylhydrazins auf Athylenbromid.

An Stelle des erwarteten substituierten Piperazins, analog dem Hoffmannschen Diphenylpiperazin gelang es Harries aus dem Reaktionsgemisch nur zwei isomere Diäthyltriphenylhydrazine zu isolieren, von denen er einem die Konstitution



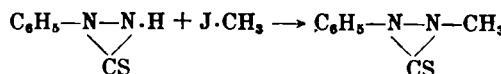
zuerteilte. Die weitere Beschäftigung mit dem Phenylhydrazin führte ihn dann zu Methylierungsversuchen. E. Fischer hatte nachgewiesen, daß im Phenylmethylacetilyhydrazin der Zusammenhalt der Stickstoffatome sehr gelockert war. Durch Ersetzung der Acetyl durch die Formylgruppe konnte Harries das Dimethylphenylhydrazin darstellen. Dieses ließ sich leicht nitrosieren, aber die Reduktion erbrachte nicht das gewünschte Triazanderivat, sondern bewirkte eine Spaltung in Methylanilin und Methylhydrazin. Das Dimethylphenylhydrazin ließ sich weiter zum Trimethylphenylhydrazin methylieren. Angeregt durch eine Arbeit von Rothenburg studierte er die Methylierung des Hydrazinhydrats. Theoretisch können bei dieser Reaktion eine ganze Reihe Methylierungsprodukte auftreten. Es zeigte sich aber, daß im wesentlichen nur das Trimethylazoniumjodid $\text{J} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{NH}_2$ erhalten wird, ganz gleich, ob man mit oder ohne Kalilauge arbeitet. Nur bei einem Überschuß von Hydrazinhydrat bei Abwesenheit von Kalilauge entstehen Methylhydrazin und as-Dimethylhydrazin nebeneinander.

Die leichte Abspaltbarkeit der Formylgruppe beim Dimethylphenylhydrazin regte nun zu Versuchen an, auf diesem Wege die einfachsten aliphatischen symmetrischen Hydrazine darzustellen. Auch hier mit Erfolg. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Bleisalz des Diformylhydrazins entstand das Diäthylformylhydrazin $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CHO})-\text{C}_2\text{H}_5$, dem mit rauchender Salzsäure die Formylgruppen entzogen wurden. Das gebildete Äthanhydrazoäthan ist eine beständige Verbindung, läßt sich aber mit Quecksilberoxyd nicht zur Azoverbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$ oxydieren, sondern erleidet Spaltung in Quecksilberdiäthyl und Stickstoff. Auf dieselbe Weise wurde aus Bleidiformylhydrazin und Jodmethyl das Methanhydrazomethan $\text{CH}_3\text{N}-\text{NH}-\text{CH}_3$ dargestellt. Interessant ist, daß aus dem Dikaliumdiformylhydrazin mit Jodmethyl nur sehr wenig Dimethylhydrazin erhalten wird.

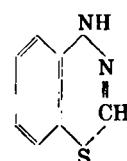
E. Fischer und Besthorn hatten aus dem Sulfosemicarbazid des Phenylhydrazins mit Salzsäure kein Senföl darstellen können, sondern gelangten zu einem Körper, Phenylsulfocarbizin, dem sie die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{NH}-\text{NH}_2$ gaben. Harries erkannte nun, daß diese



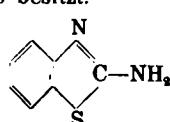
Formel nicht richtig sein konnte. Er erhielt aus dem Diphenylmethylsulfosemicarbazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CS}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$ mit alkoholischer Salzsäure das gleiche methylierte Derivat, das E. Fischer und Besthorn aus ihrem Carbizin mit Jodmethyl dargestellt hatten.



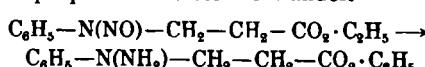
Da aber eine Wanderung der Methylgruppe nicht wahrscheinlich war, mußte der Schwefel in den Benzolkern eingegriffen haben, und ein neuer sechsgliedriger Ring entstanden sein. Harries formulierte das Carbizin folgendermaßen:



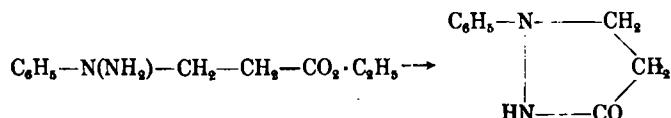
1903 wies dann Hugershoff nach, daß das Carbizin die Struktur eines 1-Aminobenzthiazols besitzt.



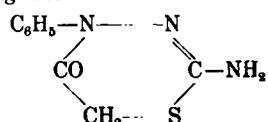
Der as-Phenylhydrazinoessigester läßt sich durch Behandlung des Nitrosoglycinesters mit Zink und Essigsäure nach E. Fischer leicht gewinnen. Als wahres Hydrazinderivat gibt er Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd, ist in das Tetrazan überführbar und kondensiert sich mit Formamid resp. substituierten Formamiden zu Triazinderivaten. Diese Resultate führten dann zur Untersuchung des Nitroso- β -anilidopropionsäureesters, der sich bei der Reduktion in den β -Phenylhydrazinopropionsäureester verwandelt



Er ist in derselben Weise charakterisierbar wie der *as-Phenylhydrazinoessigester* und geht bei der Verseifung in das *1-Phenyl-3-Pyrazolidon* über.



Mit Eisenchlorid wird es zum entsprechenden Pyrazolon oxydiert. Das Studium der Einwirkung von Rhodanessigester auf Phenylhydrazin führte Harries zur Auffindung einer neuen Klasse von Verbindungen, den Pyrithiazinonen. Rhodanessigsäure und Phenylhydrazin kuppeln in ätherischer Lösung zu Anil-imidocarbaminothioglykolsäure $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$. Der Nachweis einer freien Aminogruppe war der Beweis für die symmetrische Anlagerung der Rhodanessigsäure an das Phenylhydrazin. Durch Überschmelzen wird die Thioglykolsäure in ein Anhydropunkt übergeführt, das noch die Aminogruppe enthielt, die sich durch ihre Reaktion mit salpetriger Säure nachweisen ließ. Damit war nachgewiesen, daß hier eine neue Verbindung der Formel



vorlag. Mit dieser Abhandlung schließt die Reihe der Untersuchungen über das Hydrazin. Harries hat nur im Jahre 1903 noch eine Begründung einer Arbeit von Bamberger und Tichinsky ausgeführt. Bamberger und Tichinsky wollten das Phenyl-diäthyltriazan isoliert haben. Harries weist nach, daß das vermeintliche Triazan nichts weiter wie Äthylanilin ist, wie er es schon früher analog beim Phenylmethylnitrohydrizin beobachtet hat.

Man könnte die geschilderten Arbeiten als Jugendarbeiten bezeichnen, wenn sie auch zum Teil erst in späteren Jahren ausgeführt wurden. Harries hat sich aber damit die Grundlage geschaffen, die er brauchte, als er seine berühmten Arbeiten begann, die Ozon- und Kautschukarbeiten. Die weitgehende Aufklärung und Erkenntnis dieses bisher dunklen Gebietes der Chemie verdankt er seinen Jugendarbeiten.

Die Harriessche Reaktion.

Von Dr. RUDOLF KOETSCHAU, Hamburg.

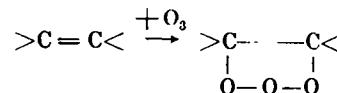
Unter der Harriesschen Reaktion verstehen wir die Einwirkung des Ozons auf ungesättigte organische Verbindungen, wobei diese an der Stelle der doppelten Bindung angegriffen werden. Das eigentliche Wesen der Reaktion und der ihr eigentümliche Wert für die Synthese und Konstitutionsermittlung beruht auf dem Nachweis und gegebenenfalls der Isolierung von Zwischenprodukten, welche durch direkte Anlagerung des Ozonmoleküls an die Doppelbindung entstehen. Es ist das Verdienst von C. Harries, diese Reaktionsprodukte entdeckt zu haben; sie wurden von ihm „Ozonide“ genannt und stellen eine ganz neue, äußerst interessante Körperklasse unter den synthetisch-organischen Verbindungen dar.

Die Untersuchung der Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen hatte bis zum Jahre 1904 nur äußerst dürftige Ergebnisse gezeigt. Wenn auch die starke Oxydationskraft des Ozons bekannt war, so war es doch nie gelungen, zu eindeutigen Reaktionen für präparative oder analytische Zwecke zu gelangen. Hierfür ist ein typisches Beispiel die schon von Schönbein untersuchte Oxydation des Äthylens. Sowohl Schönbein wie andere Chemiker, die in derselben Richtung arbeiteten, stellten zwar Kohlensäure, Formaldehyd und Ameisensäure als Einwirkungsprodukte fest, aber die stets beobachteten heftigen Explosionsverhinderten eine Aufklärung des Reaktionsverlaufes. Auch in neuerer Zeit unternommene Versuche des englischen Chemikers Drugman hatten keinen besseren Erfolg; man liest in den betreffenden Arbeiten in der Hauptsache eine resignierte Schilderung der heftigen Explosions, die es unmöglich machten, irgendwelche Zwischenprodukte zu fassen, selbst bei sehr tiefen Temperaturen. Ein weiteres sehr charakteristisches Beispiel ist die von Otto und Trillat versuchte Oxydation von Phenoläthern mit ungesättigter Seitenkette. Auf diese Weise konnte die Doppelbindung unter Bildung einer Aldehydgruppe angegriffen werden, was zu der damals technisch verwerteten Gewinnung von Vanillin und Piperonal aus Isoeugenol oder Isosafrol in Frankreich führte. Aber der Reaktionsverlauf blieb ungeklärt.

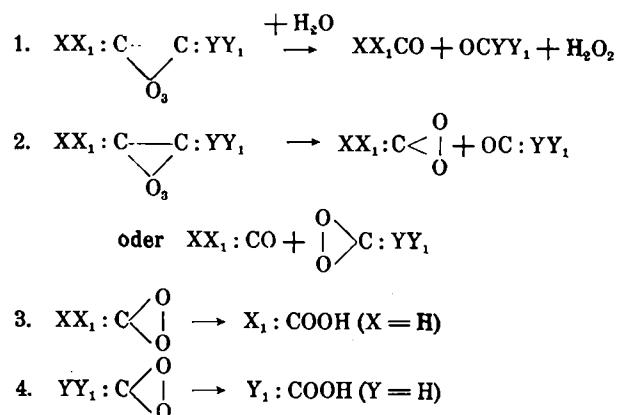
Wie wichtig nun die restlose Aufhellung des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von Ozon auf ungesättigte organische Verbin-

dungen ist, und wie bedeutsam vor allem die Isolierung von Zwischenprodukten war, bewies C. Harries durch eine Reihe von umfassenden Experimentalarbeiten, die zum weitaus größten Teile aus dem Kieler Universitätslaboratorium hervorgegangen sind. In einem stattlichen Band finden wir die bis zum Jahre 1915 veröffentlichten Abhandlungen in Buchform zusammengefaßt, worin sich die in zahlreichen Dissertationen und Einzelveröffentlichungen niedergelegten Resultate um vier Grundpfeiler, nämlich vier Arbeiten in Liebigs Annalen gruppieren.

Die Bildung der Ozonide erfolgt nach dem einfachen Schema



Eingehende refraktometrische Untersuchungen ergaben schließlich die einfache ätherartige Verkettung der drei Sauerstoffatome, wodurch wohl auch die relative Beständigkeit vieler Ozonide zu erklären ist. Mit Wasser können die Ozonide mehr oder weniger schnell zersetzt werden, wobei das Molekül an der Stelle der Doppelbindung auseinanderbricht unter gleichzeitiger Bildung von Aldehyden oder Ketonen sowie eigenständlichen Peroxyden und Säuren:



Auch mit anderen chemischen Agenzien werden Zersetzung erzielt, z. B. durch Erwärmen mit Eisessig, wobei der geschilderte Reaktionsverlauf nach bestimmten Richtungen hin beeinflußt werden kann. Dies hat auch Bedeutung bei der Wahl des Lösungsmittels der zu ozonisierenden Stoffe; so erwies sich z. B. Eisessig als sehr beständig gegen Ozon. Die Ozonide bleiben meist im Eisessig gelöst und können durch direkte Erhitzung der Lösung gespalten werden. Die Neigung vieler Ozonide zu Explosionen verbietet allerdings häufig die Wahl höhersiedender Lösungsmittel, die man allgemein anzuwenden pflegt, um die Reaktion zu dämpfen und ihren Verlauf genau zu beobachten. Das gilt besonders für die Oxydation von verflüssigten Gasen oder von festen Körpern, wo man den Endpunkt der Reaktion an einer Blaufärbung der Lösung durch überschüssiges Ozon erkennt. Natürlich wird man gesättigte Verbindungen als Lösungsmittel vorziehen, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlormethyl. Da auch die aromatischen Doppelbindungen reagieren, vermeidet man am besten Benzol und seine Homologen. Aber auch die Petroleumkohlenwasserstoffe, namentlich die ringförmigen „Naphthenen“ sind zu vermeiden, wie erst neuerdings gezeigt wurde. Es ist ersichtlich, daß das Arbeiten mit den Ozoniden großes experimentelles Geschick erfordert. Allgemeingültige Regeln können nicht aufgestellt werden, sondern die Herstellung der Ozonide und ihre Spaltung ist durchaus individuell zu behandeln. Es ist an dieser Stelle das Buch von F. Robert „Das Ozon“ hervorzuheben, worin die Bedeutung der Harriesschen Reaktion eine ausführliche Würdigung erfahren hat. Hier sei besonders auf die eigenartigen Verhältnisse bei der Zersetzungsgeschwindigkeit von Ozoniden hingewiesen. Ozonide einfach und doppelt ungesättigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffe sind ebenso wie die Ozonide hydroaromatischer Körper mit einer Doppelbindung leicht spaltbar, dagegen letztere Verbindungen mit zwei Äthylenbindungen schwer. Ozonide sauerstoffhaltiger Fettkörper sind fast durchweg schon durch Eiswasser leicht zersetzbare, ebenso geht die Spaltung bei Ozoniden der Benzalkörper und ihrer sauerstoffhaltigen Abkömmlinge sehr rasch von statt. Harries und v. Splawa Neyman haben eine Methode zur genauen Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Ozoniden ausgearbeitet und damit einen wichtigen Beitrag zur Kennzeichnung der neuen Körperklasse gegeben.

Die Fülle der Harriesschen Untersuchungsergebnisse lehrte bald, daß in den Ozoniden grundsätzlich ganz andere Produkte vor-