

zugute kamen. 1910 erhielt er in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Leistungen vom preußischen Kultusminister den Professortitel. Er war in glücklicher Ehe verheiratet, der zwei Kinder entsprossen sind. So schien ihm ein freundliches Geschick beschieden, bis der Weltkrieg ausbrach und auch ihm wie so vielen Deutschen ein furchtbare Schicksal bereitete: Viel hat Schmidt für sein Deutschum gearbeitet, furchtbar hat er dafür gelitten. 1914 verlor er durch die Kriegsmaßnahmen der britischen Militärbehörde als Deutscher seine Stellung, wurde von Frau und Kindern getrennt und fünf Jahre lang in englischer Gefangenschaft in Malta festgehalten. Auch hier noch im Unglück hat Schmidt in selbstlosester Weise seine ganze Zeit und sein Können dem Wohle und den Interessen seiner deutschen Mitgefangenen gewidmet. Der Freiheit und seiner von den Engländern nach Deutschland zurückgesandten Frau, die sich und ihre Kinder hier als Lehrerin an einer Knaben-Mittelschule durch die schweren Not- und Kriegsjahre tapfer durchzuschlagen verstand, wurde er erst im Dezember 1919 wiedergegeben, keineswegs aber einer besseren Zukunft. Seine gesamte Habe war von den Feinden beschlagnahmt, seine wohlberechtigten Pensionsansprüche waren von diesen bis auf einen geringen Abfindungsbetrag vernichtet, und auch diesen noch verschlang die Inflationszeit. Eine Anstellung als wissenschaftlicher Hilfsarbeiter im Reichsgesundheitsamt mußte er bald wieder aufgeben, da sie zum Unterhalt seiner Familie bei großer Wohnungsnot nicht ausreichte. Eine scheinbar auskömmlichere, halb chemisch-technische, halb kaufmännische Beschäftigung scheiterte 1924 bald am Schiffbruch der arbeitgebenden Firma. Ebenso wurde die Hoffnung, seine reichen Kenntnisse wieder an richtiger Stelle im Auslanddienste verwerten zu können, nicht erfüllt. So war er froh, aufs Neue beim Reichsgesundheitsamt beschäftigt zu werden. Auch hier hat er wieder nützliche Forschungsarbeit geleistet, und zwar über die Frage, ob Antimonverbindungen vom gesundheitlichen Standpunkte aus als Emaille - Weißtrübungsmittel für Kochgeschirre zulässig sind. Diese besonders analytisch schwierige Untersuchung, die wohl bald vom Reichsgesundheitsamt veröffentlicht werden wird, war, wie seine letzten Briefe zeigen, für ihn, den wissenschaftlich so Arbeitsfreudigen, ein letzter Sonnenblick, obwohl sein durch Tropenhitze und mehr als fünfjährige Gefangenschaft geschwächter Körper bereits schweren Er-

krankungen ausgesetzt war. Aber sein unerschöpflicher Optimismus, die Liebe zur Wissenschaft, die Sorge um seine Familie hielt ihn noch lange aufrecht, bis ihn kurze schwere Krankheit in wenigen Tagen dahinraffte und so den 12 Jahre langen, besonders tragischen Schicksalskampf dieses tapferen Mannes, der zu unseren besten Auslandsdeutschen gehörte, beendete. Alle, die ihn kannten, werden seinen Heimgang aufrichtig betrauern und von seinem und der Seinen schweren Geschick erschüttert sein. G. Bredig.

Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen von W. A. Schmidt, Cairo.

Zu O. F. Towers „Studien über Superoxydelektronen“. Ztschr. physikal. Chem. 21, 93 [1896].

„Über die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren.“ Ztschr. physikal. Chem. 25, 144 u. 193 [1898].

„Chemische und biologische Untersuchungen von ägyptischem Mumienmaterial, nebst Betrachtungen über das Embalsamierungsverfahren der alten Ägypter.“ Ztschr. f. allgem. Physiologie 7, 369 [1907].

„Untersuchungen über die Erzeugung hochwertiger Muskeleiweiß-Antisera für die Fleischdifferenzierung.“ Biochem. Ztschr. 5, 422 [1907].

„On the Application of the Serum-Precipitin Test in Meat-Examination.“ Cairo Scientific Journal II [1908].

„The Egyptian Mummies and the Embalming Process of the old Egyptians from the Chemical point of view.“ Cairo Scientific Journal II [1908].

„Woraus besteht Fleischsaft ‚Puro‘?“ Medizinische Klinik 1908, Nr. 21.

„Über Mumienfettsäuren.“ Chem.-Ztg. 1908.

„Studien über Präzipitinreaktion und erhitzte Eiweißstoffe.“ Biochem. Ztschr. 14, 294 [1908].

„Einige Versuche über die Geschwindigkeit der Inaktivierung (Denaturierung) der praeципitablen Substanz durch Alkalien.“ Biochem. Ztschr. 24, 45 [1910].

„Über den Hemmungseinfluß (die Bindungsfähigkeit) inaktivierten Präzipitogens bei der Präzipitinreaktion.“ Folia Serologica 1, 393 [1908].

„Die Erkennung von Blutflecken und die Unterscheidung von Menschen- und Tierblut in der Gerichtspraxis.“ Verlag von Quelle u. Meyer, Leipzig 1909.

„On Poisoning in Egypt.“ Cairo Scientific Journal, 1910.

„The Specificity of the Serum-Precipitin Reaction of the Proteins.“ Cairo Scientific Journal 5, 272 [1911].

„On the Ear-marking of Oleo-Margarine with Phenolphthaleine.“ Cairo Scientific Journal, 1912.

„Über ein Präzipitin, welches es ermöglicht, auch gekochtes (unlösliches) Eiweiß zu differenzieren.“ Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 13, 166 [1912].

„Chemical Examination of (natural) Prehistoric Mummies.“ Cairo Scientific Journal, 1913. [A. 102.]

Kohlenoxyd und zweiwertiger Kohlenstoff.

Von H. SCHEIBLER, Berlin.

(Eingeg. 18. Juni 1927.)

Bisher bekannte Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs.

Durch die epochenmachende Erfindung der künstlichen Herstellung von Motorbetriebsstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, die wir der I. G. Farbenindustrie A.-G. (Badische Anilin- und Soda-fabrik), sowie Franz Fischer verdanken, ist das Interesse weiterer Kreise auf das Kohlenoxyd gelenkt worden.

Doch auch in wissenschaftlicher Beziehung kommt dem Kohlenoxyd eine ganz besondere Bedeutung zu, ist es doch die einfachste Verbindung, die Kohlenstoff mit anderen Elementen eingehet, indem sich ein Kohlenstoffatom mit nur einem Atom eines anderen Elementes vereinigt. Während nun aber bei der großen Zahl der

Kohlenstoffverbindungen, dem weiten Gebiet der organischen Chemie, die Kohlenstoffatome sich immer als die eines vierwertigen Elements betätigen¹⁾, im Gegensatz zu einer ganzen Anzahl anderer Elemente, die Verbindungsreihen verschiedener Valenzstufen bilden, nahm bis vor kurzem das Kohlenoxyd eine Sonderstellung ein,

¹⁾ Bei den „freien Radikalen“, z. B. dem Triphenylmethyl, handelt es sich nicht um eine besondere Valenzstufe des Kohlenstoffs, etwa um „dreiwertigen Kohlenstoff“. Die drei Phenylgruppen beanspruchen hier vielmehr einen erhöhten Valenzbetrag, so daß ein zur Absättigung einer weiteren einwertigen Gruppe nicht voll ausreichender Valenzbetrag als „freie Valenz“ übrigbleibt. Der hierauf beruhende ungesättigte Charakter der „freien Radikale“ gibt sich durch typische Additionsreaktionen zu erkennen.

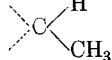
insofern, als das Kohlenstoffatom hier einwandfrei als zweiwertiges Element auftritt.

Zwar wird auch das chemische Verhalten einiger stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen, nämlich der Knallsäure (Carbyl-Oxim) (I), des Cyanwasserstoffs (II) und der Isonitrile (III) vielfach durch die Annahme erklärt, daß sich in ihnen das Kohlenstoffatom mit nur zwei Valenzkräften betätigt:



Doch sind hier auch andere tautomere Formen mit vierwertigem Kohlenstoff möglich, und in der Tat konnte festgestellt werden, daß z. B. der flüssige Cyanwasserstoff im Gleichgewichtszustande in der Hauptsache aus dem Nitril der Ameisensäure H.CIV-N besteht, dem eine geringe Menge Carbylamin H.N:C^{II} beigemischt ist²⁾.

I. H. Nef hat in einer Reihe von Abhandlungen die Ansicht zu verteidigen gesucht, daß bei chemischen Reaktionen organischer Stoffe eine Dissoziation in stark ungesättigte, unbeständige Radikale eintritt, die sich von dem hypothetischen „Methylen“ $\text{C}^{\text{II}}\text{H}_2$ ableiten sollen. So nimmt er an, daß Äthylschwefelsäure unter Abspaltung von Äthylenid



zerfällt (das sich zu Äthylen $\text{CH}_2 : \text{CH}_2$ umlagern kann). Die gebildeten freien Radikale könnten nun mit anderen freien Radikalen gleicher oder verschiedener Art oder mit ungesättigten Molekülen Anlagerungsprodukte bilden, wodurch die bisweilen beobachtete Entstehung anormaler Reaktionsprodukte eine Erklärung finden würde.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, solche Methylenverbindungen unter Anwendung besonders milder Reaktionsbedingungen zu isolieren; doch zeigte es sich, daß sowohl die Dialkyl- als auch die Diaryl-methylene äußerst unbeständig sind. Sie gehen entweder unter Zusammenschluß zweier Moleküle sofort in Äthylen-derivate über, wie z. B. das Dimethylmethylene, das bei der thermischen Zersetzung des Dimethylketens neben Kohlenoxyd entsteht³⁾ oder liefern unter Umlagerung stabile Körper mit vierwertigem Kohlenstoff. Letzteres ist der Fall beim Diphenylmethylene, das unter Wandlung zweier Wasserstoffatome Fluoren bildet⁴⁾ sowie beim Phenyl-benzoyl-methylene, dem Zersetzungspunkt des Phenyl-benzoyl-azomethylen, das sich in Diphenylketen umlagert⁵⁾.

Es schien demnach, daß nur solche Methylenverbindungen existenzfähig sind, bei denen das zweiwertige Kohlenstoffatom mit einem anderen mehrwertigen Element verbunden ist, wie das beim Kohlenoxyd, der Knallsäure usw. der Fall ist, daß dagegen disubstituierte Methylenverbindungen höchstens als unbeständige Zwischenprodukte, als freie Radikale, in Betracht zu ziehen seien.

Kohlenoxydacetale und verwandte Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs.

Diese aus der Beobachtung der außerordentlichen Unbeständigkeit der Dialkyl- und Diarylmethylene ge-

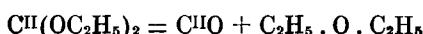
²⁾ K. H. Meyer und H. Hopff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1709 [1921]; E. H. Ingold-Usherwood, Soc. 121, 1604 [1922].

³⁾ und ⁴⁾ H. Staudinger u. R. Endle, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1439 [1913]; H. Staudinger u. O. Kupfer, ebenda 44, 2194, 2201 [1911].

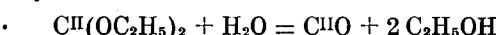
⁵⁾ G. Schroeter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 2345 [1909]; vgl. auch die Zersetzung des Diazobernsteinsäureesters A. Darapsky, ebenda 43, 1095 [1910].

zogene Schlußfolgerung geht jedoch zu weit, denn es ist in letzter Zeit gelungen, ätherartige Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs in reinem Zustande zu isolieren⁶⁾. Am besten charakterisiert ist das Kohlenoxyd-diäthylacetal $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, das auch als Diäthoxy-methylen bezeichnet werden kann. Es ist eine leicht bewegliche, farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit von eigenständlichem, dumpfem Geruch, die unter Atmosphärendruck bei 77° siedet. Die Ermittlung der Dampfdichte und der Gefrierpunktserniedrigung lieferte den Nachweis, daß der Verbindung nicht nur im gasförmigen, sondern auch im gelösten Zustand (Benzol als Lösungsmittel) das einfache Molekulargewicht zukommt, daß es sich also nicht um die dimere Form: „Tetraäthoxyäthylen“ handeln kann; wogegen übrigens auch schon der niedrige Siedepunkt spricht. Kohlenoxyd-diäthylacetal besitzt einen abnorm hohen Energieinhalt, wie die Bestimmung der Verbrennungswärme⁷⁾ und des Brechungsvermögens ergeben haben. In letzterem Falle ergibt sich eine erhebliche Exaltation gegenüber den aus der Summenformel berechneten Werten, so daß man die bisher unbekannte Atomrefraktion des zweiwertigen Kohlenstoffs aus den beobachteten Daten und den berechneten Werten für die beiden $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}$ -Gruppen bestimmen kann.

In seinem chemischen Verhalten zeigt Kohlenoxyd-acetal die Eigenschaften eines Äthers. So ist es indifferent gegenüber metallischem Natrium und liefert mit Magnesiumhalogenalkylen nur ein lockeres Anlagerungsprodukt ähnlich wie Äthyläther. Im Vergleich mit ungesättigten Äthern, z. B. Ketenacetal $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ⁸⁾ hat Kohlenoxydacetals nur ein schwach ausgeprägtes Additionsvermögen, dagegen tritt sehr leicht Abspaltung von Kohlenoxyd ein, dessen im Vergleich mit anderen Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs abnorm große Stabilität noch einer eingehenden Betrachtung bedarf (s. u.). So wird bei der thermischen Zersetzung des Kohlenoxyd-diäthylacetals, die bereits bei der Destillation unter Atmosphärendruck beginnt, Kohlenoxyd und Äthyläther gebildet:



und bei der schon durch geringe Säuremengen bewirkten hydrolytischen Spaltung entsteht Kohlenoxyd und Äthylalkohol:



Der Anwesenheit von Kohlenoxyd in dem unter normalem Druck destillierten Präparat ist auch die mehrfach beobachtete giftige Wirkung (es verursacht Kopfschmerzen) zuzuschreiben. Das reine Kohlenoxyd-acetal scheint weniger giftig zu sein.

Kohlenoxyd-diäthylacetal kann dargestellt werden aus:

1. Diäthoxy-essigsäureäthylester,
2. Ameisensäure-äthylester,
3. Kohlenoxyd.

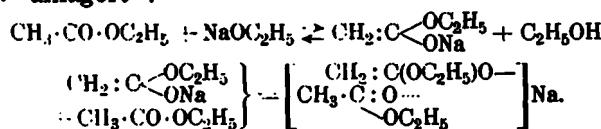
Die zuerst aufgefundene Bildung von Kohlenoxydacetals aus Diäthoxy-essigester steht in Zusammenhang mit den Untersuchungen, die zur Aufklärung des Reaktionsver-

⁶⁾ H. Scheibler, Vortrag auf der Jahresvers. d. Vereins deutscher Chemiker, Ref. Ztschr. angew. Chem. 38, 807 [1925]; Vortrag auf der Jahresvers. d. Vereins deutscher Chemiker, Ref. Ztschr. angew. Chem. 39, 672 [1926]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1022 [1926]; ebenda 60, 554 [1927].

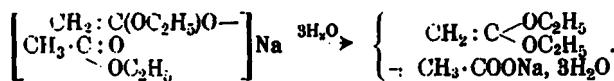
⁷⁾ Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von A. W. Roth.

⁸⁾ H. Scheibler u. H. Ziegner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 789 [1922].

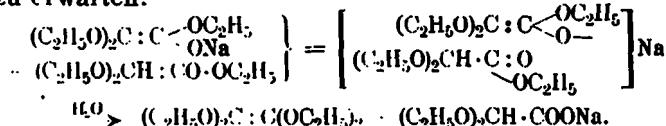
laufes der Acetessigester-Synthese geführt hatten¹⁰). Es hatte sich hierbei folgendes ergeben: Essigsäure-äthylester liefert mit Natrium bzw. Natriumäthylat ein Reaktionsprodukt, das mit verdünnten Säuren unter Bildung von Acetessigester zerfällt, das aber bei Behandlung mit Wasser, d. h. in verdünnt alkalischer Lösung, die „Keten-acetal-Spaltung“ erleidet. Die Bildung des Reaktionsproduktes kommt in der Weise zu stande, daß sich ein nicht enolisierter Essigestermolekül an ein Molekül „Essigester-enolat“ anlagert¹¹:



Bei der Behandlung mit Wasser wird das Reaktionsprodukt unter Bildung von Keten-diäthylacetal und Natriumacetat gespalten:



In gleicher Weise reagieren auch die anderen enolisierbaren Carbonsäure-ester, d. h. solche, bei denen ein Wasserstoffatom unmittelbar an das der Estergruppe benachbarte Kohlenstoffatom gebunden ist. Es lassen sich also die Homologen des Keten-diäthylacetals darstellen und zwar nicht nur solche, die anstelle der Äthoxygruppen andere Alkyloxygruppen enthalten, sondern auch solche, bei denen die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome des Keten-diäthylacetals durch beliebige indifferente Gruppen ersetzt sind¹²). Ausgehend von Diäthoxy-essigsäure-äthylester war demnach die Bildung von Diäthoxy-keten-diäthylacetal zu erwarten:



Es ist nun tatsächlich gelungen, diese Reaktion durchzuführen. Allerdings läßt die Ausbeute an ungesättigtem Acetal zu wünschen übrig, was seinen Grund nicht nur in der großen Flüchtigkeit des erhaltenen Körpers, sondern auch darin hat, daß der Diäthoxy-essigester in Gegenwart von Natriumäthylat nur zu einem geringen Bruchteil enolisiert wird; eine Erscheinung, die auch bei anderen Estern mit nur einem beweglichen Wasserstoffatom zu beobachten ist¹³). Der bei der Verarbeitung von Diäthoxy-essigester erhaltene Körper – im günstigsten Falle 1,6 g aus 70 g Ester – hat zwar die analytische Zusammensetzung des Diäthoxy-keten-acetals, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}(\text{O})\cdots(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, doch muß er nach seinen physikalischen Eigenschaften als eine Verbindung mit dem halben Molekulargewicht angesprochen werden. Es ist also augenscheinlich eine Spaltung eingetreten, bei der Diäthoxy-keten-diäthylacetal, das auch als Tetraäthoxy-äthylen be-

¹⁰) H. Scheibler u. H. Ziegner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 789 [1922]; H. Scheibler, Ztschr. angew. Chem. 36, 6 [1923].

¹¹) H. Scheibler u. E. Marhenkel, LIEBIGS Ann. 458 [1927].

¹²) H. Scheibler, E. Marhenkel u. R. Nikolic, LIEBIGS Ann. 458 [1927].

¹³) H. Scheibler u. H. Friese, LIEBIGS Ann. 445, 148 [1925]; H. Staudinger u. P. Meyer, Helv. chim. Acta 5, 609 [1922].

zeichnet werden kann, unter Bildung von Kohlenoxyd-diäthyl-acetal oder Diäthoxy-methylen zerfällt:



Dieser Zerfall entspricht völlig dem Verhalten des hypothetischen Di-kohlenoxyds, $\text{OC}(\text{O})\cdots\text{O}$, das, wie Staudinger und Anthes feststellten, jedesmal dort, wo seine Entstehung zu erwarten war, sofort unter Sprengung der Äthylenbindung in Kohlenoxyd übergeht¹⁴).

Gegenüber der Bildungsweise aus Diäthoxy-essigester ist ein brauchbares Darstellungsverfahren für Kohlenoxyd-diäthyl-acetal ausgehend vom Ameisensäure-äthylester aufgefunden worden. Hierbei werden als Zwischenprodukte noch weitere Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs: (Natriumoxy-äthoxy-methylen) $\text{C}(\text{O})\cdots(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O}^-$ (ONa) und Chloräthoxy-methylen $\text{C}(\text{O})\cdots(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Cl}$ erhalten.

Im Gegensatz zu der zuerst angeführten Entstehung des Kohlenoxyd-acetals aus einem Derivat der Essigsäure, also einem Abkömmling des Zweikohlenstoffsystems unter Spaltung der Kohlenstoffkette, handelt es sich hier um die Darstellung aus einer monocarboniden Verbindung in einem weit durchsichtigeren Reaktionsverlauf.

Während nach Angaben der älteren Literatur¹⁵) bei der Einwirkung von Alkalimetallen, Alkali-amiden und Alkali-alkylaten auf die Ester der Ameisensäure nur Zersetzungprodukte erhalten worden waren, ist nun festgestellt worden, daß sich Ameisensäure-äthylester in ätherischer Lösung gegenüber Alkali-metallen und Alkali-amiden völlig analog den enolisierbaren Fettsäureestern verhält.

So hat man mit Natrium- oder Kalium-pulver dasselbe Reaktionsbild wie bei der Umsetzung einer ätherischen Lösung von Essigester mit diesen Metallen, die zur Bildung der „Ester-euolate“: Natrium- oder Kalium-essigester führt¹⁶). Auch mit Natrium-amid entwickelt Ameisensäureester in ätherischer Lösung bereits in der Kälte lebhaft Ammoniak. Augenscheinlich sind also die Ester der Ameisensäure gleichfalls enolisierbar. Während aber in diesen Fällen die Untersuchung des Reaktionsverlaufs durch die Bildung erheblicher Mengen von Nebenprodukten erschwert wird, führt die Umsetzung von Ameisensäure-äthylester mit Natriumäthylat in ätherischer Suspension zu einer einheitlichen Verbindung, die man als „Natrium-ameisensäure-äthylester“ bezeichnen könnte:



¹⁴) In entsprechender Weise können auch noch andere Kohlenoxyd-acetale dargestellt werden. So entsteht aus Diphenoxysäure-äthylester $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ bei der Umsetzung mit Natriumäthylat Diphenoxyl-diäthoxy-äthylen $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{C}(\text{O})\cdots(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, das unter Bildung äquimolekularer Mengen Kohlenoxyd-diphenyl-acetal $\text{C}(\text{O})\cdots(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und Kohlenoxyd-diäthyl-acetal zerfällt.

¹⁵) Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1426 [1913]. — Über Zersetzungserscheinungen bei Äthylenderivaten, insbesondere bei Ketenen, vgl. H. Staudinger u. R. Endle, ebenda 46, 1437 [1913].

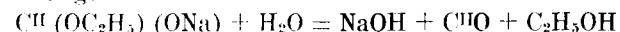
¹⁶) Vgl. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. (4. Aufl.) II, S. 20.

¹⁷) H. Scheibler u. J. Voß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 388 [1920].

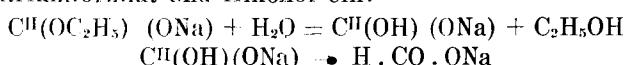
Es ist anzunehmen, daß sich zunächst ein Derivat der Ortho-ameisensäure durch Addition von Natriumäthylat an Ameisensäure-äthylester bildet; es zerfällt jedoch unter verminderter Druck bereits bei Zimmertemperatur in Natrium-ameisensäure-äthylester und Alkohol¹⁷⁾.

Während aber die Ester-enolate der anderen Fettsäureester sehr leicht zu Additions- und Kondensations-Reaktionen Veranlassung geben, indem ein Molekül nicht enolisierte Fettsäureester sich an ein Molekül Ester-enolat anlagert (s. o.), bleibt bei den Metallverbindungen des Ameisensäureesters ein entsprechender Reaktionsverlauf aus. Infolgedessen gelingt es leicht, die Gesamtmenge des Natrium-äthylats in „Natrium-Ameisensäureester“ umzuwandeln, indem durch wiederholtes Abdampfen der überschüssigen flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches und erneute Behandlung mit Ameisensäureester dafür Sorge getragen wird, daß der bei der Reaktion abgespaltene Alkohol vollkommen entfernt wird¹⁸⁾.

Das zurückbleibende Reaktionsprodukt bildet das Ausgangsmaterial für die weiteren Untersuchungen. Wie sich hieraus ergibt, enthält diese salzartige Verbindung ein zweiwertiges Kohlenstoffatom. Um eine übersichtliche Nomenklatur der neuen Körperklasse zu ermöglichen, faßt man diese Verbindungen zweckmäßig als Derivate des „Methylen“, CH_2 , auf. Der Natrium-ameisensäureester ist demnach als (Natrium-oxy)-äthoxy-methylen zu bezeichnen. In völlig trockenem Zustande ist die Verbindung einige Zeit haltbar, doch erfolgt in Anwesenheit von feuchter Luft bald Zersetzung. Beim Eintragen in Wasser tritt hydrolytische Spaltung ein; hierbei ließ sich die Entwicklung von Kohlenoxyd nachweisen. Demnach erfolgt die Hydrolyse im Sinne folgender Reaktionsgleichung:



Ferner tritt auch noch Spaltung unter Bildung von Natriumformiat und Alkohol ein:

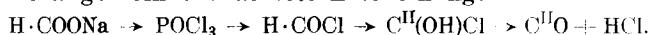


Die Überführung von (Natrium-oxy)-äthoxy-methylen in Kohlenoxyd-acetal (Diäthoxy-methylen) gelingt auf folgendem Wege: Läßt man auf das in einer indifferenten Flüssigkeit suspendierte Salz unter Kühlung die Halogenide der Phosphorsäure, phosphorigen Säure oder schwefeligen Säure einwirken, — am günstigsten erwies sich die Verwendung von Phosphoroxychlorid —, so erfolgt Austausch der NaO-Gruppe gegen ein Chloratom, ohne daß Abspaltung von Kohlenoxyd eintritt. Dieses Verhalten der Salze des Oxyäthoxy-methylen ist vor allem deshalb bemerkenswert, weil es im Gegensatz steht zu der bekannten Reaktion der ameisensauren Salze mit den erwähnten Chlorierungsmitteln; denn in diesem Falle zerfällt das wahrscheinlich zunächst entstandene Chlorid der Ameisensäure sofort unter Bildung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff. Man kann annehmen, daß Formylchlorid unter dem katalytischen Einfluß von Chlorwasserstoff eine Umlagerung in die isomere

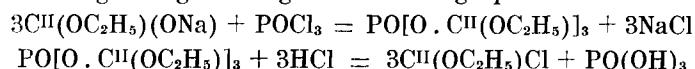
¹⁷⁾ H. Scheibler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 554 [1927]; vgl. F. Adickes, ebenda 60, 272 [1927].

¹⁸⁾ Bereits Geuther hat beobachtet, daß beim Erhitzen von Ameisensäureäthylester mit Natriumäthylat die Bildung von Kohlenoxyd und Alkohol stattfindet. Ztschr. f. Chem. 1886, 655.

Methylenverbindung erleidet, bei der nun die Hydroxylgruppe und ein Halogenatom sich an demselben Kohlenstoffatom befinden. Daß eine solche Verbindung sofort unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zerfallen muß, ist eine allgemein beobachtete Erscheinung:



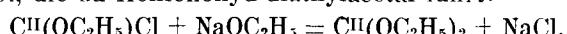
Die Bildung von Chlor-äthoxy-methylen aus [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen erfolgt nicht auf direktem Wege. Zunächst entsteht ein „gemischtes Anhydrid aus Phosphorsäure und Oxy-äthoxy-methylen“, das bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure gespalten wird:



Beim Versuch, Chlor-äthoxy-methylen durch fraktionierte Destillation von dem Lösungsmittel (Petroläther) zu trennen, tritt Spaltung in Äthylchlorid und Kohlenoxyd ein:

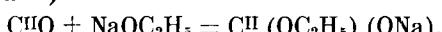


In petrolätherischer Lösung ist Chlor-äthoxy-methylen dagegen beständig, wie sich aus der bereits in der Kälte erfolgenden Umsetzung mit Natriumäthylat ergibt, die zu Kohlenoxyd-diäthylacetal führt:



Die Ausbeute aus 96 g Natriumoxy-äthoxy-methylen betrug 15 g an zweimal unter 350—400 mm destilliertem, analysenreinem Produkt¹⁹⁾, das auch zu den Molekulargewichtsbestimmungen verwandt wurde (s. o.). Die Analyse dieses flüchtigen Körpers machte die Verwendung eines 2 m langen Verbrennungsrohres erforderlich.

Schließlich kann man auch Kohlenoxyd-acetal aus gehend vom Kohlenoxyd selbst darstellen. Unter einem Druck von etwa 100 Atm. lagert sich nämlich Kohlenoxyd an Natriumäthylat bereits bei 15—20°, schneller bei 60° unter Bildung von [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen an²⁰⁾:



Dieses Salz liefert dann, in der oben beschriebenen Weise mit Phosphoroxychlorid und alsdann mit Natriumäthylat behandelt, zunächst Chlor-äthoxy-methylen und schließlich Kohlenoxydacetalsalz.

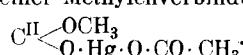
Ferner entsteht Chlor-äthoxy-methylen bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf alkoholische Salzsäure.

Die verschiedenen Reaktionstypen bei den Umsetzungen des Kohlenoxyds.

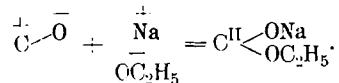
Der Anlagerung von Natriumäthylat an Kohlenoxyd kommt in theoretischer Beziehung eine besondere Bedeutung zu. Denn in dieser Reaktion betätigt sich das Kohlenoxyd gewissermaßen als „isolierte Carbonylgruppe“. Diese, wie wir aus den Untersuchungen über Aldehyde, Ketone und Carbonsäureester wissen, ist zu den verschiedensten Additionsreaktionen befähigt, die man auf die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff zurückzuführen pflegt. Man spricht dann bei den Anlagerungsreaktionen von einer „Aufrichtung“ des Carbonylsauerstoffatoms, das hierbei die Hydroxyl-

¹⁹⁾ Die hier beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs sind zum D. R. P. angemeldet.

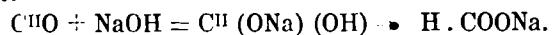
²⁰⁾ Vgl. die von W. Schoeller, W. Schrauth u. W. Essers, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2864 [1913] beschriebene Anlagerung von Kohlenoxyd an Quecksilberacetat in methylalkoholischer Lösung. Die entstehende Verbindung hat wahrscheinlich nicht die Konstitution $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O.Hg.CO}\cdot\text{OCH}_3$, sondern die einer Methylenverbindung:



bindung annimmt. Erich Müller²¹⁾ hat diese Auffassung dadurch vertieft, daß er die Carbonylverbindungen als „Zwitterionen“ auffaßt, wodurch sich die Anlagerung heteropolarer Verbindungen sehr anschaulich erklären läßt. Die Reaktion zwischen Natriumäthylat und Kohlenoxyd würde dann in folgender Weise zu formulieren sein:



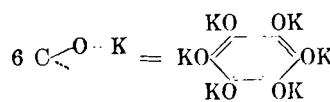
Solche Oxymethylen-Verbindungen müssen auch bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Metall-hydroxyden als Zwischenprodukte angenommen werden. So wird Natriumhydroxyd zunächst (Natriumoxy-)hydroxymethylen bilden, das sich dann in Natriumformiat umlagert:



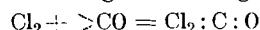
In Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die die Technik bei der Formiatdarstellung gemacht hat²²⁾, wird diese Reaktion durch Überdruck begünstigt; bei Anwendung eines genügenden Überschusses an Kohlenoxyd kommt es schließlich zu einer quantitativen Umsetzung, während das Zwischenprodukt (Natrium-oxy-)hydroxy-methylen bei Abwesenheit von Kohlenoxyd in überwiegender Menge den rückwärtigen Zerfall in Kohlenoxyd und Natriumhydroxyd und nur zu einem geringen Bruchteile die Umlagerung in Natriumformiat erleiden dürfte.

Bei der Bildung von Ameisensäureester aus Kohlenoxyd und Alkohol in Gegenwart geringer Mengen von Natriumäthylat²³⁾ wird man sich den Reaktionsverlauf in der Weise vorzustellen haben, daß zunächst (Natrium-oxy-)hydroxy-methylen bei Abwesenheit von Kohlenoxyd in überwiegender Menge den rückwärtigen Zerfall in Kohlenoxyd und Natriumhydroxyd und nur zu einem geringen Bruchteile die Umlagerung in Natriumformiat erleiden dürfte.

Diese Verbindung mit „einwertigem“ Kohlenstoff polymerisiert sich dann sofort unter Bildung eines Benzolringes:



Bei einer Reihe weiterer Reaktionen des Kohlenoxyds erfolgt die Anlagerung nicht an die ungesättigte Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, sondern ausschließlich an das zweiwertige Kohlenstoffatom, das hierbei in den vierwertigen Zustand übergeht. So reagiert Chlor mit Kohlenoxyd unter Bildung von Phosgen:

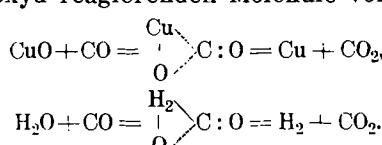


Bei der Verbrennung von Kohlenoxyd vereinigt es sich mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd, und in analoger Weise entsteht bei der Einwirkung von Schwefel Kohlenoxysulfid.

Hierhin gehören auch die Reaktionen, bei denen Kohlenoxyd als Reduktionsmittel auftritt, wobei es zu Kohlendioxyd oxydiert wird. So vermag Kohlenoxyd viele Metalle in der Glühhitze zu reduzieren, z. B. $\text{CuO} + \text{CO} = \text{Cu} + \text{CO}_2$.

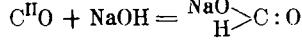
Ferner werden einige Edelmetalle aus ihren Salzen bereits in der Kälte durch Kohlenoxyd ausgefällt, z. B. metallisches Palladium aus einer Lösung von Palladiumchlorür und metallisches Gold aus Goldchlorür lösung. Sogar dem Wasser vermag Kohlenoxyd den Sauerstoff zu entziehen. Hierauf bricht die Erscheinung, daß ein feuchtes Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff weit leichter entzündbar und brennbar ist, als das trockene Gasgemisch. Es setzt sich Kohlenoxyd zunächst mit Wasserdampf zu Kohlendioxyd und Wasserstoff um: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$,

der dann mit Sauerstoff wieder zu Wasser verbrennt. Das Gemeinsame dieser Reaktion ist die Bildung von Kohlendioxyd, der wahrscheinlich eine Anlagerung der mit Kohlenoxyd reagierenden Moleküle vorausgeht:



Die Annahme, daß sich bei letzterer Reaktion zunächst Di-hydroxy-methylen (Methylenglykol) bildet, ist zu verwerfen, da eine derartige Verbindung, wie sich aus dem Studium der Oxymethylen-Verbindungen ergeben hat, nicht unter Bildung von Kohlendioxyd und Wasserstoff, sondern unter Regenerierung von Kohlenoxyd und Wasser zerfällt: $\text{C}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{C}^{\text{II}}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ oder unter Umlagerung Ameisensäure liefert: $\text{C}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{H.COOH}$ ²⁴⁾.

Früher ist auch die Bildung von Natriumformiat aus Kohlenoxyd und Natriumhydroxyd in der Weise zu erklären versucht worden, daß man eine direkte Vereinigung beider Moleküle annahm, wobei dann ebenso wie in den zuletzt beschriebenen Fällen das ursprünglich zweiwertige Kohlenstoffatom vierwertig werden würde:



Doch diese Auffassung steht im Widerspruch zum Verhalten des Natrium-methylats bzw. -äthylats gegenüber Kohlenoxyd. In die Lehrbücher sind die Angaben der älteren Literatur übergegangen, daß hierbei Natriumacetat bzw. -propionat entstehen. Es handelt sich aber um sekundäre oder erst bei höherer Temperatur

²¹⁾ Letztere Reaktion tritt ein, wenn ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasser der dunklen elektrischen Entladung unterworfen wird. — S. M. Losanitsch u. M. Z. Jovitschitsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 136 [1897].

²²⁾ Ztschr. angew. Chem. 35, 689 u. 698 [1922].

²³⁾ Ullmann, Encycl. I, 344.

²⁴⁾ A. Stähler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 580 [1914]; Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, Amer. Pat. 1 572 698 (Chem. Ztbl. 1926 I, 3628).

²⁵⁾ F. Fischer u. H. Tropsch erklären die Anlagerung von Methyl- und Äthylalkohol an Kohlenoxyd in Gegenwart von Alkalialkylat durch Umsetzung von zuvor gebildetem Formiat mit den Alkoholen. — Abh. z. Kenntnis der Kohle 6, 382 [1921] (Chem. Ztbl. 1924 I, 2098).

²⁶⁾ Mittasch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 31 [1926].

²⁷⁾ Justus Liebig, LIEBIGS Ann. 11, 182 [1834].

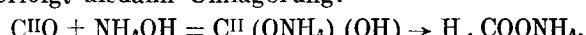
eintretende Reaktionen²⁸⁾, und es steht jetzt fest, daß sich Natriumäthylat an Kohlenoxyd bereits bei Zimmer-temperatur unter Bildung von (Natrium-oxy)-äthoxy-methylen C^{II}(OC₂H₅)(ONa) anlagert (s. o.). Hieraus ergibt sich, daß auch die Formiatbildung über ein analog gebautes Zwischenprodukt: (Natrium-oxy)-hydroxy-methylen C^{II}(OH)(ONa) führt.

Aus den bisherigen Darlegungen folgt, daß wir bei den Umsetzungen des Kohlenoxyds zwei verschiedene Reaktionstypen unterscheiden müssen: Im ersten Falle betätigt sich die ungesättigte Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, im zweiten Falle tritt die ungesättigte Natur des zweiwertigen Kohlenstoffs in Erscheinung, indem dieses in den vierwertigen Zustand übergeht. Es gibt nun auch Stoffe, die scheinbar mit Kohlenoxyd je nach den Reaktionsbedingungen sowohl in der einen als auch in der anderen Richtung reagieren können.

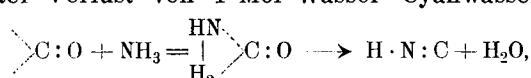
Hierhin gehört das Ammoniak. Setzt man das Gemisch beider Gase der dunklen elektrischen Entladung aus, so entsteht Formamid²⁹⁾. Auch auf katalytischem Wege erhält man Formamid³⁰⁾ bzw. sofort durch Wasserabspaltung Blausäure³¹⁾.

In Gegenwart geringer Wassermengen über poröse Körper geleitet wird Ammoniumformiat gebildet³²⁾, während in Anwesenheit von Platin Ammoniumcyanat entsteht, das sich schnell in Harnstoff umlagert³³⁾.

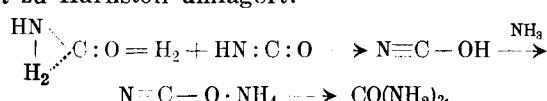
Bei der Bildung von Ammoniumformiat lagert sich augenscheinlich Ammoniumhydroxyd zunächst in analoger Weise wie Natriumhydroxyd an Kohlenoxyd unter Bildung einer Oxymethylen-Verbindung an, und es erfolgt alsdann Umlagerung:



In den beiden anderen Fällen erfolgt die Vereinigung in der Weise, daß sich unter Betätigung der freien Valenzbeträge des zweiwertigen Kohlenstoffatoms eine Additionsverbindung von Ammoniak und Kohlenoxyd bildet. Diese stabilisiert sich entweder zu Formamid, das unter Verlust von 1 Mol Wasser Cyanwasserstoff liefert:



oder es erfolgt in Gegenwart von Platin als Wasserstoff-Acceptor eine Abspaltung von 1 Mol Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Cyansäure, die mit überschüssigem Ammoniak Ammoniumcyanat liefert, das sich sofort zu Harnstoff umlagert:



Die katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds.

Bei weitem den kompliziertesten Verhältnissen begreifen wir bei der katalytischen Hydrierung

²⁸⁾ A. Stähler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 582 [1914].

²⁹⁾ Losanitsch u. Jovitschitsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 138 [1897].

³⁰⁾ K. H. Meyer u. L. Orthner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1705 [1921].

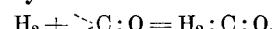
³¹⁾ Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Franz. Pat. 568 423 (Chem. Ztbl. 1924 II, 545); Engl. Pat. 220 771 (Chem. Ztbl. 1925 I, 575); vgl. A. Mittasch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 36 [1926]; G. Bredig u. E. Elöd, Franz. Pat. 574 220 (Chem. Ztbl. 1925 I, 898).

³²⁾ Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, K. H. Meyer u. J. Müller, D.R.P. 414 257 (Chem. Ztbl. 1925 II, 763).

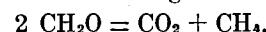
³³⁾ Ullmann, Encycl., Bd. 7, S. 34.

des Kohlenoxyds. A. Mittasch³⁴⁾ äußert sich hierüber folgendermaßen: „Je nach der Natur des Katalysators und der sonstigen Arbeitsbedingungen erhalten wir hier hauptsächlich oder ausschließlich 1. Methan oder 2. Methylalkohol oder reichlich 3. höhere Alkohole oft neben den verschiedensten sonstigen Verbindungen, wie Säuren, Ketonen, Aldehyden, Estern oder schließlich auch vorwiegend 4. flüssige Kohlenwasserstoffe verschiedenster Art.“ Von großer Bedeutung für das Verständnis der sich hier abspielenden Reaktionen ist die Beobachtung von Franz Fischer und Tropsch³⁵⁾, daß die zuletzt erwähnten Produkte, also einerseits die höheren Alkohole usw., andererseits die Kohlenwasserstoffe vornehmlich dann entstehen, wenn der verwandte Katalysator außer den eigentlichen Wasserstoff übertragenden Metallen (in erster Linie Eisen, Nickel und Kobalt) noch Basen enthält oder Salze derselben mit schwachen Säuren. Die zur Hydrierung verwandten Mehrstoff-Katalysatoren bewirken hier also eine Reaktionslenkung oder Reaktionsauslese (A. Mittasch)³⁶⁾. Es finden augenscheinlich bei der katalytischen Hydrierung von Kohlenoxyd verschiedene Reaktionen statt, von denen je nach der Natur des Katalysators oder den Arbeitsbedingungen die eine oder die andere die begünstigtere ist.

1. Besonders in Gegenwart basenfreier Kontakte vereinigt sich Wasserstoff mit Kohlenoxyd zunächst unter Bildung von Formaldehyd³⁷⁾. Diese primäre Reaktion findet auch statt ohne Kontakte unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung³⁸⁾. Sie ist in analoger Weise zu formulieren wie die Additionsreaktionen zwischen Kohlenoxyd und nicht ionisierten Stoffen (s. o.):



Es ist nun bemerkenswert, daß im weiteren Verlauf der katalytischen Hydrierung kein Methanol gebildet wird, sondern daß die Wasserstoffanlagerung sofort bis zum Methan fortschreitet³⁹⁾. Diesem Reaktionsverlauf wird die Auffassung von Bone und Smith⁴⁰⁾ gerecht, nach der eine Disproportionierung von Formaldehyd in Kohlendioxyd und Methan angenommen wird:



So konnte auch F. Fischer zeigen, daß am Eisenkontakt unter Druck bei Temperaturen von etwa 400° Wassergas in ein Gemisch von Methan und Kohlensäure übergeht⁴¹⁾.

2. Wie bereits F. Fischer betont hat, ist ein anderer Reaktionsverlauf begünstigt, wenn basenhältige Kontakte zur Verwendung kommen. Zur Erklärung dieser Erscheinung kann man in Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen über die Keton-Reaktionen des Kohlenoxyds annehmen, daß die Wirkung der Basen darin besteht, Kohlenoxyd in den ionisierten Zustand überzuführen. An

³⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 29 [1926].

³⁵⁾ F. Fischer u. H. Tropsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2430 [1923].

³⁶⁾ A. Mittasch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 31 [1926].

³⁷⁾ F. Fischer u. H. Tropsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2438 [1923].

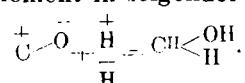
³⁸⁾ de Hemptinne, Chem. Ztbl. 1897 II, 1045; Berthelot, Compt. rend. Acad. Sciences 126, 609 [1898]; Losanitsch u. Jovitschitsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 136 [1897]; Löb, Ztschr. Elektrochem. 11, 749 [1905].

³⁹⁾ P. Sabatier u. J. B. Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences 134, 514 [1902].

⁴⁰⁾ Bone u. Smith, Soc. 87, 910 [1905].

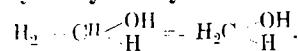
⁴¹⁾ F. Fischer, Brennstoff-Chem. 4, 193, 282 [1923]; F. Fischer u. Tropsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2438 [1923].

das so gebildete Zwitterion lagert sich nun Wasserstoff als amphoteres Element in folgender Weise an:

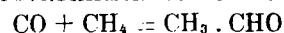


Als primäres Produkt entsteht also in diesem Falle nicht Formaldehyd, sondern die isomere Methylenverbindung: Hydroxy-methylen. Sehr verschiedenartig sind nun die Reaktionen, die sich im weiteren Verlauf der katalytischen Hydrierung abspielen.

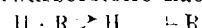
So wird z. B. in Gegenwart eines zinkoxydhaltigen Kontaktes unter gewissen Verhältnissen hauptsächlich Methanol gebildet⁴²⁾), eine Reaktion, die sich ungezwungen durch Anlagerung von Wasserstoff an Hydroxy-methylen erklären läßt:



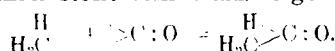
3. Schwieriger ist es, sich eine Vorstellung von den Reaktionen zu machen, die zu höheren Alkoholen, Säuren, Ketonen, Aldehyden und Estern führen, dem von F. Fischer als „Synthol“ bezeichneten Gemisch⁴³⁾). Hier gibt eine ältere Beobachtung von S. N. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch einen Fingerzeig. Diese Autoren stellten fest, daß bei der dunklen elektrischen Entladung ein Gasgemisch, bestehend aus gleichgroßen Volumina Kohlenoxyd und Methan in Acetaldehyd bzw. dessen Kondensationsprodukte, Aldol usw., übergeht. Die von Losanitsch und Jovitschitsch beobachtete Reaktion:



setzt einen Zerfall des Methan-Moleküls in Methyl- und Wasserstoff-Radikale voraus. H. Meyer und A. Hoffmann⁴⁴⁾ haben die Dissoziationshypothese von J. H. Nef weiter ausgebaut und kommen zu der Ansicht, daß bei Energiesteigerung durch Wärmezufuhr, Licht, elektrische Schwingungen, radioaktive Strahlungen ein Zerfall der Kohlenwasserstoffe nach dem Schema:



eintritt. Hierdurch findet eine Reihe von Reaktionen (Oxydationen, Chlorierungen) eine verständliche Erklärung und auch die Acetaldehydbildung aus Kohlenoxyd und Methan stellt sich dann folgendermaßen dar:



Ausgehend vom Acetaldehyd läßt sich nun die Entstehung einer Reihe weiterer Bestandteile des Synthols erklären. Die unter Vermittlung von Alkali bewirkte Kondensation zu Aldol⁴⁵⁾ führt nach

⁴²⁾ Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D.R.P. 411 389, vgl. A. Mittasch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 18, 30 [1926].

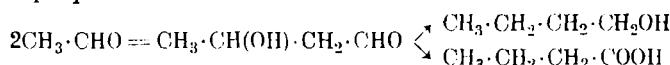
⁴³⁾ Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D.R.P. 293 787, 295 202, 415 686, 419 912; vgl. A. Mittasch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 30 [1926]; F. Fischer u. Tropsch, ebenda 56, 2428 [1923]; D.R.P. 411 216; Brennstoff-Chem. 4, 282; ebenda 5, 201; ebenda 6, 233; G. Patart, Compt. rend. Acad. Sciences 179, 1330 (Chem. Ztbl. 1925 I, 636); Franz. Pat. 593 648, 593 649 (Chem. Ztbl. 1926 II, 3015, 3016).

⁴⁴⁾ H. Meyer u. A. Hoffmann, Monatsh. Chem. 39, 107 [1918]; vgl. auch P. Walden, Chemie der freien Radikale, Leipzig 1924 (S. Hirzel), S. 278.

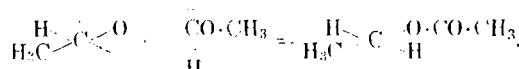
⁴⁵⁾ Bei der Aldolkondensation reagieren zwei auf verschiedene Weise in polare Spaltstücke dissozierte Aldehydmoleküle miteinander, und zwar das eine als dissoziertes Enol, das andere in der Ketoform (als Zwitterion); vgl. H. Scheibler u. H. Friese, LIEBIGS Ann. 445, 141 [1925].



vorausgegangener Wasserabspaltung und Hydrierung zu Butyraldehyd, der sich zu Butylalkohol und Buttersäure disproportionieren kann:

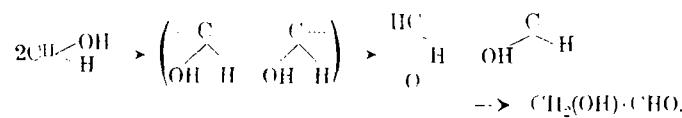


Gleichfalls durch Disproportionierung kann Acetaldehyd in Essigsäure-äthylester übergehen⁴⁶⁾), eine Reaktion, die zuerst unter Vermittlung von Aluminiumäthylat als Katalysator beobachtet wurde. Unter der Annahme, daß zwei miteinander reagierende Moleküle eine verschiedenartige Dissoziation in polare Spaltstücke erfahren, kann die Reaktion auch folgendermaßen gedeutet werden⁴⁷⁾:



Zur Essigsäure führen nun zwei Wege, entweder durch Verseifung von Essigester oder direkt aus Acetaldehyd durch Disproportionierung (neben Äthylalkohol).

Eine weitere Möglichkeit für die Bildung von Verbindungen mit zwei und mehreren Kohlenstoffatomen in kettenförmiger Anordnung ergibt sich aus den Beobachtungen von W. Loeb⁴⁸⁾), der die Entstehung von Glykolaldehyd feststellen konnte, als er ein Gasgemisch, bestehend aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf der dunklen elektrischen Entladung unterwarf. Wahrscheinlich entsteht Glykolaldehyd durch Polymerisation von Hydroxy-methylen:



In gleicher Weise könnte auch Polymerisation zu den entsprechenden Oxyaldehyden mit drei und mehr Kohlenstoffatomen eintreten.

Durch Abspaltung von Kohlendioxyd bzw. von Carbonaten kommt man von der Essigsäure und deren Salzen zu Aceton und dieses vermittelt die Bildung zahlreicher Verbindungen mit verzweigter Kette: Isopropylalkohol durch direkte Hydrierung, Isobutylalkohol, Isobutyraldehyd und Isobuttersäure, Isoamylalkohol, Isovaleraldehyd und Isovaleriansäure. Diese Reaktionsprodukte dürften über die Alkaliverbindung des enolisierten Acetons $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_3)\text{OMe}$ gebildet werden, die zu den verschiedensten Kondensationsreaktionen befähigt ist⁴⁹⁾.

Alle Stoffe des Reaktionsgemisches, die bewegliche Wasserstoffatome besitzen und infolgedessen in Anwesenheit alkalihaltiger Kontakt in der Enolform reagieren können, also außer Aceton noch Acetaldehyd, Essigsäureäthylester und die bereits gebildeten höheren Aldehyde, Ketone und Carbonsäureester sind befähigt, Kohlenoxyd anzulagern⁵⁰⁾. Diese Reaktion findet bereits bei Zimmertemperatur unter geringem Überdruck statt, dürfte daher unter den bei der Syntholbildung herrschenden Versuchsbedingungen (z. B. 400–450°

⁴⁶⁾ Tischtschenko, Chem. Ztbl. 1906 II, 1309 u. 1552.

⁴⁷⁾ Vgl. auch H. Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3643 [1922].

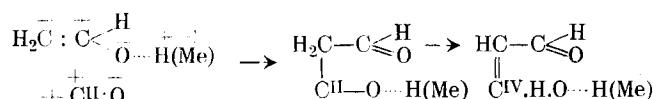
⁴⁸⁾ W. Loeb, Ztschr. Elektrochem. 12, 282 [1906].

⁴⁹⁾ Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., D.R.P. 280 770, 286 920, 288 271; vgl. auch H. Scheibler u. A. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2903 [1922].

⁵⁰⁾ H. Scheibler u. O. Schmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1189 [1925].

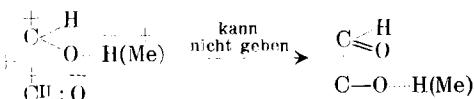
unter 150 Atm. Druck)⁵¹⁾ in weitgehendem Maße in Erscheinung treten.

Kohlenoxyd reagiert mit den Enolaten unter Be-tätigung der Restvalenzen der Carbonylgruppe⁵²⁾, dem-nach würde die Reaktion zwischen Acetaldehyd und Kohlenoxyd folgendermaßen zu formulieren sein:



Die Hydrierung des so gebildeten Oxymethylenacet-aldehyds führt zu n-Propanderivaten, von denen n-Pro-pylalkohol und Propionsäure als Bestandteile des Syn-thols festgestellt worden sind. In entsprechender Weise reagiert Kohlenoxyd mit allen Aldehyden, Ketonen und Carbonsäureestern, die durch Kondensationsprozesse be-reits vorher gebildet sind; es wird somit, ausgehend von diesen Verbindungen, die Synthese neuer um ein Kohlenstoffatom reicherer Stoffe bewirkt.

Kohlenoxyd kann dagegen nicht die hier geschilderte Kondensationsreaktion mit Oxymethylen-Verbin-dungen, also der Methylenform des Formaldehyds $\text{C}^{\text{II}}(\text{OH})\text{H}$, der Ameisensäure $\text{C}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ und des Ameisen-säureesters $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{(OH)}$ eingehen, da in diesen Fällen ein Valenzausgleich nicht eintreten kann, wie der Vergleich mit der Reaktion zwischen Acetaldehyd und Kohlenoxyd (s. o.) zeigt:



In Übereinstimmung hiermit steht die Beobachtung, daß (Natrium-oxy)-äthoxy-methylen mit Ameisensäure-ester kein Kondensationsprodukt liefert (s. o.)⁵³⁾.

Die der Acetessigester- und der Formylessigester-bildung (aus je 1 Mol. enolisiertem Essigester und 1 Mol. Essigester bzw. Ameisensäureester in der Ketoform) ana loge Kondensation des Ameisensäureesters zu „For-myameisensäureester“ ist also nicht möglich.

4. Unter den Reaktionsbedingungen, die bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds zu dem Syn-thol genannten Gemisch der verschiedensten sauerstoff-haltigen Verbindungen führen, entstehen auch erheb-liehe Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe. Man kann sich deren Bildung natürlich durch eine weiter fortschreitende Hydrierung der Alkohole er-klären, doch scheinen auch noch prinzipiell andere Reaktionsprozesse eine Rolle zu spielen, da ja nach der Wahl des Katalysators die Hydrierung so gelenkt werden kann, daß entweder hauptsächlich die sauer-stoffhaltigen Verbindungen oder hauptsächlich Kohlen-wasserstoffe entstehen.

So haben F. Fischer und Tropsch⁵⁴⁾ die Bildung von flüssigen und festen Paraffin-Kohlenwasser-stoffen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (160° mit Nickel-, 280° mit Kobalt-, 300° mit Eisen-Katalysator) ohne Überdruck erreichen können. Bei höheren Tem-peraturen oder höheren Drucken tritt dagegen Methan auf. Wahrscheinlich reagiert hier das aus Kohlenoxyd und Wasserstoff zunächst gebildete Hydroxy-methylen, die Methylen-Form des Formaldehyds, mit den Metall-

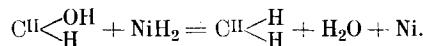
⁵¹⁾ F. Fischer u. Tropsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2430 [1923].

⁵²⁾ H. Scheibler und O. Schmidt, ebenda **58**, 1191 [1925].

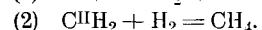
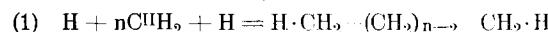
⁵³⁾ H. Scheibler, ebenda **59**, 1024 [1926].

⁵⁴⁾ F. Fischer u. Tropsch, ebenda **59**, 830 u. 832 [1926]; ebenda **60**, 1330 [1927].

hydriden⁵⁵⁾ in folgender Weise unter Bildung von Methylen:



Wenn sich nun bei verhältnismäßig niedriger Tem-peratur die Polymerisation des Methylen schneller voll-zieht als die Anlagerung von Wasserstoff, kommt es zur Bildung von Benzin-Kohlenwasserstoffen (1), unter anderen Bedingungen (höhere Temperatur oder höherer Druck) entsteht Methan (2).



Eine analoge Polymerisation unter gleichzeitiger Hydrierung, die zur Bildung petroleumartiger Kohlen-wasserstoffe bereits bei Zimmertemperatur führt, ist bei der Einwirkung von Kalium auf eine ätherische Lösung von Essigester beobachtet worden⁵⁶⁾. Be-merkenswert ist, daß die Wahl des Kondensa-tionsmittels, das hier auch die Wasserstoffentwicklung be-wirkt, von ausschlaggebender Bedeutung ist, denn nur in Gegenwart von metallischem Kalium wurden Kohlen-wasserstoffe erhalten, während metallisches Natrium zur Bildung des nicht hydrierten Kondensationsproduktes: Natrium-acetessigester bzw. des Zwischenproduktes der Kondensation⁵⁷⁾ oder des niedrigmolekularen hydrierten Produktes: Natriumverbindung des Acetoins führt⁵⁸⁾. Das verschiedene Verhalten beider Metalle erklärt sich dadurch, daß die bei der Umsetzung von Kalium mit Essigester entwickelten Wasserstoffionen unter einem größeren osmotischen Druck stehen als bei der ent-sprechenden Umsetzung mit Natrium⁵⁹⁾.

Bekanntlich hat vor allem die I. G. Farben-indus-trie Aktiengesellschaft (Badische Anilin- und Soda-fabrik) durch systematische Arbeiten auf dem Gebiet der Verwendung von Mischkatalysatoren große Erfolge erzielt. Ehe man zu einem voll-ständigen Überblick über die vielen Einzelbeobachtungen kommen wird, oder gar die sich bei der Katalyse mit Mehrstoffkatalysatoren abspielenden Reaktionen nach der physikalischen Seite beherrschen wird, ist es nötig, sich über die verschiedenen chemischen Reaktionen, die sich in einem solchen Falle abspielen können, klare Vor-stellungen zu bilden.

Metall-carbonyle und gemischte Carbonyle.

Bei den bisher besprochenen Reaktionen des Kohlenoxyds haben diejenigen noch keine Erwähnung gefunden, die zu Verbindungen mit gewissen Metallen sowie mit Metallsalzen führen. Es sind dies zunächst die Verbindungen mit den Metallen Nickel, Kobalt und Eisen, die Metallcarbonyle. Am bekanntesten ist das Nickelcarbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ⁶⁰⁾, eine bereits unter 100° entstehende flüchtige Verbindung, die zur Reindar-

⁵⁵⁾ W. Schlenk u. T. Weichselfelder, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2230 [1923]; T. Weichselfelder u. B. Thiede, LIEBIGS Ann. **447**, 64 [1926].

⁵⁶⁾ H. Scheibler, H. Ziegner u. E. Peffer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3921 [1922].

⁵⁷⁾ H. Scheibler u. H. Ziegner, ebenda **55**, 789 [1922]; H. Scheibler, Ztschr. angew. Chem. **36**, 6 [1923].

⁵⁸⁾ H. Scheibler u. F. Emden, LIEBIGS Ann. **434**, 265 [1923].

⁵⁹⁾ Vgl. Nernst, Theor. Chemie, 8.—10. Aufl., S. 852.

⁶⁰⁾ L. Mond u. C. Langer, Chem. Trade Journ. **6**, 412 [1890]; L. Mond, C. Langer u. F. Quincke, Chem. News **62**, 97 [1890].

stellung des Nickels dient. Ferner sind erhalten worden: Kobaltcarbonyl $\text{Co}(\text{CO})_4$ und drei Verbindungen des Kohlenoxyds mit Eisen: Eisentetracarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_4^{61}$, Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5^{62}$ und Eisen-nonacarbonyl $\text{Fe}_3(\text{CO})_9^{63}$. Eisenpentacarbonyl hat als „Antiklopfmittel“ (Motalin der I. G. Farbenindustrie A.-G.)⁶⁴) technische Verwendung gefunden. — Eine eingehende Untersuchung der Verbindungen mit Metallsalzen verdanken wir W. Manchot. Er konnte feststellen, daß nicht nur sämtliche Metalle der achten Gruppe des periodischen Systems Metall-Kohlenoxydsalze liefern, sondern auch Kupfer, Gold, Silber und Quecksilber⁶⁵). Ferner gelang es ihm, die Entstehung von Nickelcarbonyl aus einem Metall-Kohlenoxydsalz, einem „gemischten Carbonyl“, zu bewirken und so den Zusammenhang beider Verbindungsreihen aufzudecken. Nach Manchot⁶⁶) erscheint das Kohlenoxyd in seinen Metallverbindungen, den „Carbonylen“, und in den „gemischten Carbonylen“ als eine Gruppe, die als Neutralteil in Komplexe eintritt, also nicht ionogen ist wie die Halogenatome oder die Cyangruppe, mit denen es eine gewisse Ähnlichkeit hat. Am meisten gleicht es dem Stickoxyd, wie ja auch daraus zu erkennen ist, daß die formal zweiwertige CO-Gruppe und die einwertige NO-Gruppe sich gegenseitig, 1 Molekül für 1 Molekül, in Komplexen vertreten können.

Zu den gemischten Carbonylen wird man wohl auch die Verbindung rechnen können, die Kohlenoxyd mit dem Hämoglobin des Blutes eingeht und letzteres so zur Sauerstoffaufnahme unfähig macht; hierauf beruht bekanntlich die Giftwirkung des Kohlenoxyds.

Die Konstitution des Kohlenoxyds.

Zusammenfassend läßt sich über die chemische Natur des Kohlenoxyds etwa folgendes aussagen: Außer freien Valenzbeträgen, die unmittelbar vom Kohlenstoffatom ausgehen, müssen wir auch noch solche an der ungesättigten Carbonylbindung annehmen:



Nach dieser Formulierung sollte man annehmen, daß sich Kohlenoxyd wie eine stark ungesättigte Verbindung verhalten würde. Dies trifft jedoch nur in beschränktem Maße zu, denn Kohlenoxyd ist verhältnismäßig reaktionsträge. So sind die ungesättigten Eigenschaften weniger stark ausgeprägt als in Fällen, die man zum Vergleich heranziehen könnte, einerseits die Anlagerung von Halogen oder von Wasserstoff an Äthylenverbindungen, andererseits die vielen Additionsreaktionen der typischen Carbonylverbindungen, also der Aldehyde und Ketone. Man kann sich die relative chemische Indifferenz sowie die Existenzfähigkeit des monomole-

⁶¹⁾ L. Mond u. F. Quincke, Chem. News 63, 301 [1891]; M. Berthelot, C. r. 112, 1343 [1891].

⁶²⁾ L. Mond u. C. Langer, Chem. News 64, 249 [1891]; H. Freundlich u. E. J. Cuy, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2264 [1923]; H. Freundlich u. W. Malchow, Ztschr. angew. Chem. 141, 317 [1925].

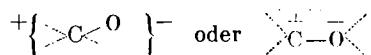
⁶³⁾ Dewar u. H. O. James, Proc. Roy. Soc., London, Serie A 76, 558 [1905]; ebenda 79, 66 [1907].

⁶⁴⁾ W. Ostwald, Chem. Ztrbl. 1926 I, 3194.

⁶⁵⁾ Kohlensuboxyd als ein Carbonyl des Kohlenstoffs aufzufassen (vgl. O. Diels, Ztschr. angew. Chem. 39, 1026 [1926]), scheint nicht berechtigt zu sein, da es nicht den Charakter einer Komplexverbindung hat. Die chemischen Eigenschaften des Kohlensuboxyds lassen dieses vielmehr als zweiwertiges Keten erscheinen.

⁶⁶⁾ W. Manchot u. H. Gall, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1060 [1926]; vgl. auch die früheren Mitteilungen von W. Manchot über Metall-Kohlenoxyd-Salze.

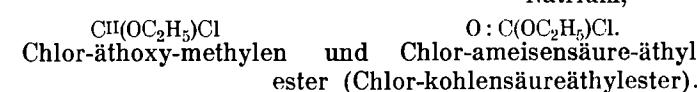
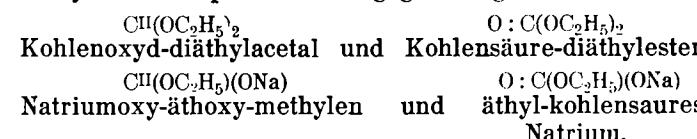
kularen Kohlenoxyds vielleicht durch die Annahme verständlich machen, daß hier die ungesättigten Valenzbeträge, und zwar die direkt von Kohlenstoffatom ausgehenden und diejenigen der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung zueinander in einem polaren Gegensatz stehen und sich dadurch bis zu einem gewissen Grade gegenseitig absättigen:



Diese „Konstitutionsformel des Kohlenoxyds“ bringt die auffallende Tatsache zum Ausdruck, daß Kohlenoxyd eine so beständige Verbindung ist.

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht auch die Feststellung W. Manchots, daß Kohlenoxyd nicht ionogen ist, sondern als Neutralteil in Komplexe eintritt.

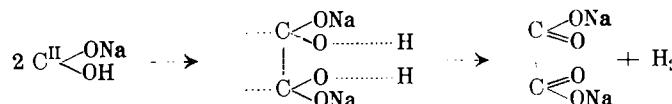
Diese Betrachtungen liefern einen weiteren Beitrag für die eingangs erwähnte Sonderstellung, die Kohlenoxyd unter allen Kohlenstoffverbindungen einnimmt. Unsere Kenntnis dieses wichtigen Ausgangsstoffes für theoretisch hochbedeutsame und technisch sehr wertvolle Synthesen wird durch ein weiteres Studium der Oxymethylen-Verbindungen wesentlich gefördert werden. Denn diese stehen zum Kohlenoxyd in demselben Verhältnis wie die Derivate der Kohlensäure zum Kohlendioxyd. So entsprechen sich gegenseitig:



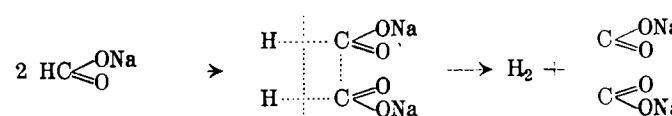
Methylenverbindungen als Zwischenprodukte bei verschiedenen Reaktionen.

Aber darüber hinausgehend ist die Chemie der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs vielleicht noch zu berufen, manche bisher schwer verständliche Reaktionen aufzuklären. So läßt sich das Verhalten der Ameisensäure und vieler ihrer Derivate oftmals weit besser erklären, wenn man statt der bisher üblichen Schreibweise mit vierwertigem Kohlenstoffatom diese Verbindung vom Oxymethylen ableitet, z. B. Formamid als Amino-oxy-methylen $\text{C}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{NH}_2)$ und Natriumformiat als (Natriumoxo)-oxymethylen $\text{C}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{ONa})$ formuliert.

So stellt sich nun die beim Erhitzen von Natriumformiat unter Wasserstoffentwicklung eintretende Bildung von Natriumoxalat folgendermaßen dar:



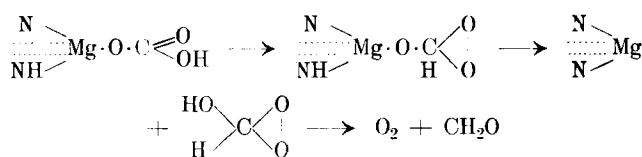
Nach der bisherigen Anschaugung nahm man folgenden Reaktionsverlauf an:



Nach dieser Formulierung ist nicht einzusehen, weshalb eine der Wasserstoffabspaltung aus den Formiaten analoge Bildung von Kohlenwasserstoffen bei den übrigen fettsauren Salzen nicht auch eintreten sollte. Nur die Methylen-Formel der Ameisensäure bringt ihre Ausnahmestellung gegenüber den anderen Fettsäuren klar zum Ausdruck.

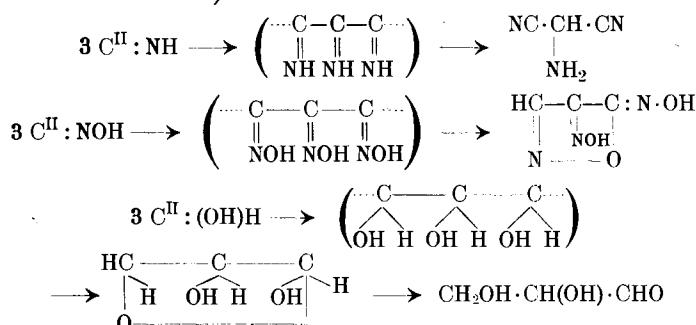
Schließlich dürften die Betrachtungen auch für das Verständnis der während der Kohlensäure-Assimilation in der Pflanze sich abspielenden Reaktionen von Bedeutung sein. Willstätter und Stoll⁶⁷⁾ haben festgestellt, daß auf 1 Mol aufgenommene Kohlensäure genau 1 Mol Sauerstoff abgegeben wird. Sie schließen hieraus, daß die Reaktion unter Überspringen der Oxydationsstufe der Ameisensäure vom Hydrat der Kohlensäure sofort bis zu der niedrigsten Oxydationsstufe, derjenigen des Formaldehyds, verläuft.

Nach der Theorie von Willstätter und Stoll tritt Kohlensäure mit Chlorophyll in Reaktion unter Bildung einer dissoziierbaren Anlagerungsverbindung. Die bei der Lichtabsorption aufgenommene Energie wirkt im Molekül des Additionsproduktes umlagernd auf den Kohlensäurerest, der unter Energieaufnahme zu einem Peroxyd umgeformt wird, das dann weiter unter dem Einfluß eines im Protoplasma enthaltenen Enzyms Sauerstoff abspaltet. Für die Umlagerung und die dann eintretende Spaltung des Moleküls wird folgendes Reaktionsschema aufgestellt:



⁶⁷⁾ Willstätter u. Stoll, Die Assimilation der Kohlensäure.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß es gar nicht erst zur Bildung von Formaldehyd kommt, sondern daß der Rest C₂OH (Hydroxy-methylen), der vielleicht zunächst noch in lockerer Verbindung mit dem Chlorophyllkomplex bleibt, sofort, nachdem Sauerstoff abgespalten ist, eine Polymerisation erfährt. Diese dürfte sich in entsprechender Weise wie bei der Blausäure⁶⁸⁾ und bei der Knallsäure⁶⁹⁾ vollziehen.



Neben der Polymerisation zu Glycerinaldehyd kann auch Hydroxy-methylen durch Zusammenschluß zweier Moleküle Glykolaldehyd liefern, und von diesen beiden Oxyaldehyden ausgehend, ist die im Pflanzenorganismus sich vollziehende Synthese von Hexosen und Pentosen leicht verständlich.

[A. 76.]

⁶⁸⁾ R. Wippermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7, 767 [1874]; ebenda 12, 2162 [1879]; vgl. auch Nef, LIEBIGS Ann. 287, 347 [1895].

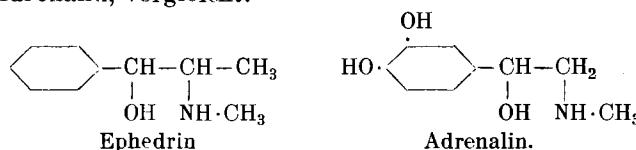
⁶⁹⁾ H. Wieland u. H. Heß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1351 [1909].

Über die Alkaloide des Tierreichs.

Von Prof. Dr. M. SCHENCK, Leipzig.

(Eingeg. am 23. März 1927.)

Unter Alkaloiden verstand man früher ausschließlich die im Pflanzenreich in weiter Verbreitung vorkommenden, mehr oder minder kompliziert aufgebauten, basischen Verbindungen, die vielfach durch starke pharmakologische Wirkungen ausgezeichnet sind und aus diesem Grunde in großem Umfang arzneiliche Anwendung finden. Die Fortschritte der Tierchemie nötigten dazu, den Begriff der Alkaloide zu erweitern und ihm auch die im Tierkörper aufgefundenen basischen Stoffe zu subsumieren. Die Berechtigung einer solchen Auffassung leuchtet ohne weiteres ein, wenn man beispielsweise ein typisches Pflanzenalkaloid, das Ephedrin, hinsichtlich seiner Konstitutionsformel mit einem typischen basischen Produkt des Tierkörpers, dem Adrenalin, vergleicht:



Der chemischen Analogie entspricht eine Ähnlichkeit im pharmakologischen Verhalten¹⁾. Was die Entstehungsweise der Alkaloide in den Pflanzen anbetrifft, so können nach einer einleuchtenden Theorie mit großer Wahrscheinlichkeit genetische Beziehungen zu den stickstoffhaltigen Bestandteilen der Protoplasma- und Zellkernstoffe (Proteine, Phosphatide, Nucleinsäuren usw.) angenommen werden. Wenn dem so ist, wäre auch nicht einzusehen, weshalb nicht die tierische Zelle ebenso wie

¹⁾ Ephedrin kommt neuerdings als Adrenalin-Ersatzmittel in den Handel (Ephetonin - Merck).

die pflanzliche zur Produktion von Alkaloiden befähigt sein sollte, wenn auch die Bildung der besonders kompliziert aufgebauten Basen, wie des Morphins und vieler anderer, dem Pflanzenreich vorbehalten zu sein scheint.

Im folgenden soll eine kurze Übersicht über die tierischen Alkaloide, deren Kenntnis namentlich in den letzten zwei Dezennien manche wertvolle Bereicherung erfahren hat, gegeben werden²⁾. Vorausgeschickt sei, daß es nicht immer leicht ist, zu entscheiden, ob ein in tierischen Materialien aufgefundenes Produkt wirklich dem Stoffwechsel der Tierzelle entstammt, oder aber seine Entstehung auf Fäulnisprozesse oder andere bakterielle Vorgänge zurückzuführen ist³⁾.

Um mit den einfachsten aliphatischen Aminen zu beginnen, so sind Methylamin in der Heringslake und im Blut von Crustaceen, Dimethyl- und Trimethylamin ebenfalls in der Heringslake, das letztere auch im Lebertran sowie im Blut und Harn aufgefunden worden. Als Muttersubstanzen für diese Amine kommen Glykokoll, Cholin, Betain, Trimethylaminoxyd u. a. in Betracht, wenn man nicht an eine Methylierung von Ammoniak denken will. Trimethylaminoxyd, $(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{O}$ wurde von Suwa in den Muskelextrakten des Dornhaies aufgefunden, von Henze später auch aus den Muskeln der Cephalo-

²⁾ Hier sind vor allem die Untersuchungen von F. Kutscher und D. Ackermann und ihren Mitarbeitern zu nennen, eine Zusammenfassung ihrer Arbeiten geben K. u. A. in der Ztschr. Biol. 84, 181 [1926].

³⁾ Bezuglich der Literatur sei, wo nicht besondere Angaben gemacht sind, auf die einschlägigen Lehr- und Handbücher der Biochemie verwiesen.