

## Die Fortschritte in der organischen Chemie seit dem Jahre 1924.

Von Dr. ERICH LEHMANN, Berlin.

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule.

(Eingeg. 15. Mai 1929.)

(Fortsetzung aus Heft 32, S. 821.)

## A. Allgemeiner Teil.

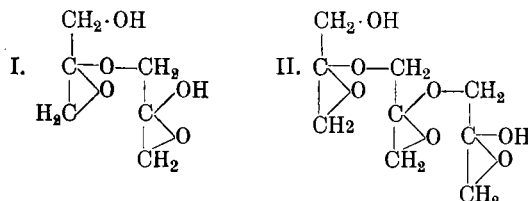
## Inhaltsübersicht:

III. Isomerieerscheinungen. 1. Polymerie. 2. Stellungsisomerie. 3. Tautomerie. 4. Umlagerungen.

## III. Isomerieerscheinungen.

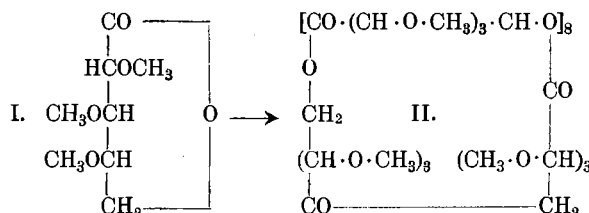
## 1. Polymerie.

Dem Studium von Polymerisationsvorgängen widmen sich seit kurzem P. A. L e v e n e und Mitarbeiter<sup>52)</sup>. Die Kondensation von Propylenoxyd liefert beim Erhitzen den Diäther des Propylenglykols. Glycid bildet je nach Bedingungen Glyceringlycidäther oder ein aus sechs Molekülen Glycid gebildetes viscoses Produkt. Aus Epichlorhydrin entstehen mit Kaliumacetat Acetylglycid, Diacetin, Diacetylglycerylglycid, Triacetyldiglycerylglycid und höhere Kondensationsprodukte. Dioxyacetone erfährt beim Stehen Autokondensation zu I. Ob II ebenfalls spontan entsteht oder erst bei der Vakuumdestillation, bleibt unentschieden. Glycidacetat gibt



nach Erhitzen und Stehenlassen Kondensations- und Polymerisationsprodukte, darunter ein dimeres und ein polymeres vom Mol.-Gew. 1450.

H. D. K. D e w und W. N. H a w o r t h <sup>53)</sup> gelang die Polymerisation von 2,3,4-Trimethyl-1-arabonsäurelacton I



in Gegenwart von Salzsäure und Acetylchlorid zu II. Daß die Polymerisation unter Betätigung von Nebenvalenzkräften der Sauerstoffbrücken geschehen sein könnte, halten die Autoren für unmöglich.

## 2. Stellungsisomerie.

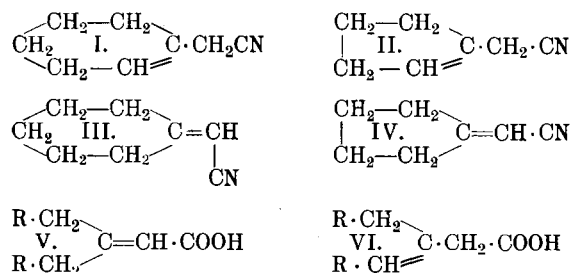
Die Löslichkeitsbeziehungen zwischen isomeren Verbindungen untersuchten D. H. A n d r e w s , G. T. K o h m a n n und Mitarbeiter<sup>54)</sup>. Die gegenseitige Löslichkeit der 3-Dinitrobenzole, der o-, p-, m-Nitroaniline, der o-, m-, p-Nitrochlorbenzole steht mit der nach dem Gesetz von der idealen Lösung in guter Übereinstimmung. Die Beobachtungen an ternären Systemen führen zur Aufstellung ternärer Löslichkeitsdiagramme, mit deren Hilfe Mischungen isomerer Substanzen analysiert werden können. — Die

<sup>52)</sup> Journ. biol. Chemistry 75, 325; 77, 685; 78, 23; 79, 363; Chem. Ztrbl. 28, I, 1382, II, 536, 1664; 29, I, 40.

<sup>53)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 776; Chem. Ztrbl. 27, II, 43.

<sup>54)</sup> Journ. physical Chem. 29, 914; Chem. Ztrbl. 25, II, 1879; Journ. physical Chem. 29, 1041; 39, 1048; Chem. Ztrbl. 26, I, 7; 26, I, 30, 70, 2770; Journ. physical Chem. 32, 593; Chem. Ztrbl. 28, I, 2690.

Untersuchungen von T. M. L o w r y und Mitarbeitern<sup>55)</sup> über dynamische Isomerie beschäftigen sich mit dem Einfluß verschiedener Ionen auf die Mutarotation der Zucker. Da die Mutarotation durch inerte Lösungsmittel verhindert wird, ist zu schließen, daß bei der Mutarotation durch Einwirkung des Wassers die intermediäre Aldehydform gebildet wird. (Vgl. hierzu I n g o l d im Kap. Tautomerie). — Unter Komplexisomerie versteht E. H e r t e l <sup>56)</sup> die Erscheinung, daß zwei Stoffe einander auf zwei verschiedene Arten addieren, so daß zwei verschiedene Molekülverbindungen entstehen, die nicht derselben Klasse angehören. Diese Verhältnisse werden an Molekülverbindungen von Polynitrophenolen mit aromatischen Aminen erläutert. Es ergeben sich folgende zwei Gruppen: 1. die echten Nitrophenolate vom Typus  $(NO_2)_x Ar \cdot OH \dots N(R'R'')Ar'$  und 2. die Nitrophenolverbindungen zweiter Art vom Typus  $HO-Ar(NO_2)_x \dots Ar'NR'R''$ . Beim Typus 1 findet Anlagerung zwischen Hydroxylwasserstoff und Aminstickstoff statt, beim Typus 2 Absättigung des Restfeldes der  $NO_2$ -Gruppen gegen die Residualaffinitäten des Benzolkerns vom Amin. — In einer längeren Untersuchungsreihe beschäftigen sich R. P. L i n s t e a d , G. A. K o n und Mitarbeiter<sup>57)</sup> mit dem eine Doppelbindung enthaltenden System von drei Kohlenstoffatomen und dem in diesem System auftretenden Bindungswechsel zwischen  $\alpha,\beta$ - und  $\beta,\gamma$ -Doppelbindung. An den Nitrilen I und II, die  $\beta,\gamma$ -Struktur besitzen, wurde gefunden, daß sie gegenüber Cyanacetamid in der  $\alpha,\beta$ -Form III und IV reagieren.



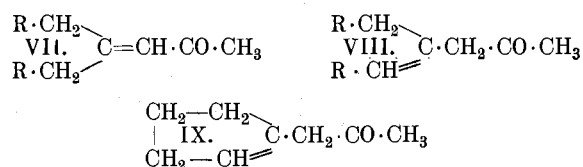
Offenkettige Säuren vom Typus V werden durch Alkali in diejenigen vom Typus VI übergeführt; derselbe Übergang findet auch bei den cyclischen Säuren statt, die den Nitrilen III und IV entsprechen. Bei der Umwandlung der Säuren V und VI in die Ketone VII und VIII bleibt die Lage der Doppelbindung erhalten; in der cyclischen Reihe dagegen entsteht aus den beiden  $\alpha,\beta$ - $\beta,\gamma$ -isomeren

<sup>55)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 1733, 2539, 2554; 1928, 1333, 3167; Chem. Ztrbl. 27, II, 1559; 28, I, 31; II, 764; 29, I, 995; Journ. physical Chem. 130, 125; Chem. Ztrbl. 28, I, 183; Chem. Reviews 4, 231; Chem. Ztrbl. 28, I, 465.

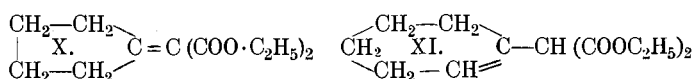
<sup>56)</sup> LIEBIGS Ann. 45, 179; Chem. Ztrbl. 27, I, 1465.

<sup>57)</sup> Journ. chem. Soc. London 123, 2440; 127, 616; 127, 815; 1926, 1792, 2128, 2727, 3101; 1927, 362; Chem. Ztrbl. 24, I, 311; 25, I, 2685, II, 27; 26, II, 2163, 2574; 27, I, 726/28, 1295, 2649; Journ. chem. Soc. London 1927, 1536, 1549, 2579, 2585, 2594; 1928, 1630, 2343, 2514; Chem. Ztrbl. 27, II, 1952; 28, I, 498, II, 1002, 2452.

Säuren der Formen II und IV das gleiche Produkt IX. Einwirkung von Natrium-alkoholat



veranlaßt auch bei den acyclischen Ketonen Umlagerung, und zwar in die  $\beta, \gamma$ -Struktur. Die entsprechenden Benzoylverbindungen der acyclischen Reihe sind in  $\alpha, \beta$ - wie auch in  $\beta, \gamma$ -Struktur für sich beständig, können aber durch Natrium-alkoholat umgelagert werden; in der cyclischen Reihe dagegen sind  $\alpha, \beta$ - und  $\beta, \gamma$ -Phase im Gleichgewicht miteinander und nicht voneinander zu trennen. Bei der Kondensation von Cyclopentanon und -hexanon mit Malonester entsteht im Falle des Fünfrings der  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ester X, im Falle des Sechsrings der  $\beta, \gamma$ -ungesättigte XI, und die Methylierung ergibt in

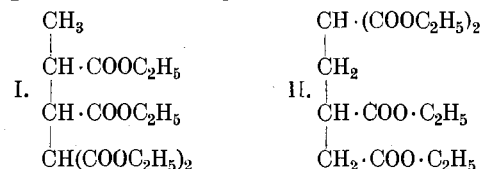


beiden Fällen  $\beta, \gamma$ -Methyl-derivate. Die Ausdehnung der Versuche auf cyclische Ketone zeigte, daß Cyclohexenyl-cyclohexanon, Cyclopentyliden-cyclopentanon, Isopropyliden-cyclopentanon, Campherphoron, Pulegon und Isopulegon sowohl in der  $\alpha, \beta$ - als auch in der  $\beta, \gamma$ -Form reagieren können. Säuren des Dreikohlenstoffsystems mit endständiger Phenylgruppe besitzen in der  $\beta, \gamma$ -Konfiguration größere Stabilität. Die  $\gamma$ -Phenylgruppe übt eine ausgesprochen stabilisierende Wirkung auf die  $\beta, \gamma$ -Doppelbindung aus. Diese Wirkung ist auch bei den  $\beta$ -Alkylzimtsäuren vorhanden.

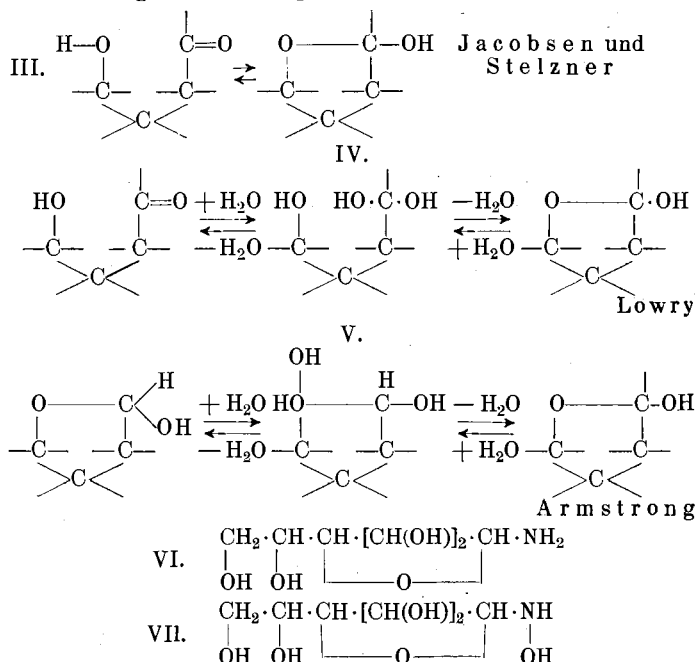
### 3. Tautomerie.

Für den Begriff der Tautomerie versucht A. Cornillot<sup>58)</sup>, aufbauend auf der von Laar<sup>59)</sup> vertretenen Annahme einer Schwingung einzelner Atome zwischen den Bindungssphären gewisser anderer Atome, eine atomistische Erklärung zu geben. — Den Verlauf einfacher Umsetzungen bei tautomeren Verbindungen, insbesondere die Bildung von C-Substituenten aus Salzen von Ketoenolen und Halogenalkylen diskutiert K. v. Auwers<sup>60)</sup> im Hinblick auf die drei bisher dafür aufgestellten Hypothesen: 1. Primäre Bildung von Additionsprodukten mit nachfolgender Spaltung; 2. primäre Bildung der normalen Sauerstoffderivate und Umlagerung in die Kohlenstoffderivate; 3. Ablösung des Metalls als Metallhalogenid, Auftreten freier Radikale, bei geringer Reaktionsfähigkeit des Alkyls teilweise oder völlige Umlagerung der Enol- in die Ketoradikale, schließlich Vereinigung der Radikale. Versuche an Oxyecumarilsäureestern und am 1-Cyan-cyclohexan-2-on haben gezeigt, daß gesättigte Halogenalkyle die Bildung von Sauerstoffderivaten, Alkyl- und Benzylhalogenide die von Kohlenstoffderivaten begünstigen. Diese Tatsachen lassen sich nach der Anlagerungshypothese (1.) gut erklären. Bei den Pyrazolen, Indazolen und Tetrahydroindazolen lassen sich dieselben Umsetzungen in verständlicher Weise erklären, wenn man sie teils als Substitutions-, teils als Additionsvorgänge ansieht. — Den Mechanismus des Tautomerie-austauschs und den Einfluß der Struktur auf Beweglichkeit und Gleichgewicht versuchen C. K. Ingold und

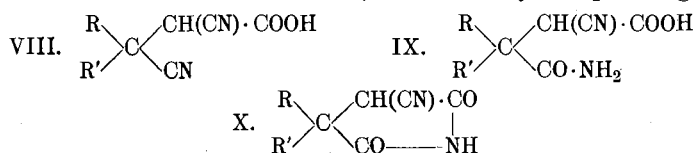
J. F. Thorpe<sup>61)</sup> an den Beispielen der ein bewegliches Dreikohlenstoffsystem enthaltenden Glutacon-, Citracon- und Itaconsäureester zu klären. Die beim Glutaconester ihr Maximum erreichende Beweglichkeit zeigt sich auch bei den beiden andern. Bei der Addition von Natrium-Malonester an Citraconester entstehen die beiden Ester I und II. Die beiden genannten Autoren und J. W. Baker und Mitarbeiter<sup>62)</sup> beschäftigen sich in ausgedehnten Untersuchungen über Ringkettenautomerie auch mit der Mutarotation der Zucker. Auf Grund kinetischer Betrachtungen kommen die genannten Untersucher zu dem



Schluß, daß die Ansichten von Lowry und Armstrong IV und V unmöglich zutreffen können. Nach der Theorie von Lowry IV dürften das Glucoseimin VI wie auch das Glucoseoxim VII keine Mutarotation zeigen, denn diese Theorie erfordert das Vorhandensein einer OH-Gruppe an dem Kohlenstoffatom, an dem die Umlagerung stattfindet. Die Theorie von Armstrong erfordert ein Wasserstoffatom an diesem Kohlenstoffatom, wonach Fructose keine Mutarotation zeigen dürfte. Verbindungen vom Typus VIII, worin RR'-Dimethyl,



Cyclohexan oder Cycloheptan bedeuten, bilden unter dem Einfluß von Säuren Säureamide IX und Imide X. Im Falle der Dimethylverbindung entstehen beide (IX und X); im Falle des Cycloheptanringes nur Amid, im Falle des Cyclohexanringes nur Imid. Dieses verschiedene Verhalten deutet darauf hin, daß der Cycloheptanring



<sup>61)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 1477; Chem. Ztrbl. 26, II, 1403.

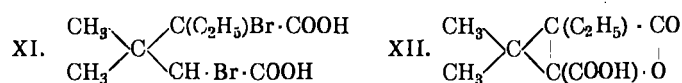
<sup>62)</sup> Journ. chem. Soc. London 125, 268; 125, 1830; 127, 567; 127, 985; 1927, 531; 127, 1027; 125, 2524; 1926, 1132; 79, 729; 123, 3303; 1926, 663; 1926, 1836; 1928, 365; Chem. Ztrbl. 24, I, 2242, II, 2464; 25, I, 2623, II, 805; 27, I, 2643; 25, II, 806; 25, I, 842; 26, II, 889; 01, II, 109; 24, I, 644; 26, I, 3320; 26, II, 2162; 28, I, 2597.

<sup>58)</sup> Ann. Chim. (10) 7, 227; Chem. Ztrbl. 27, II, 236.

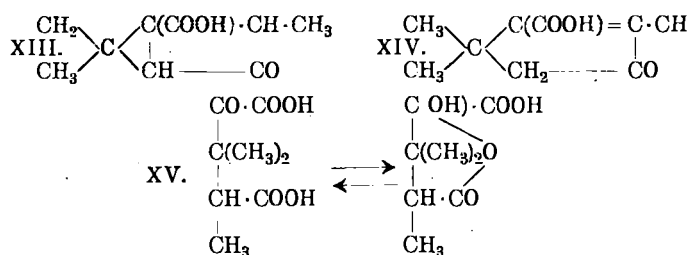
<sup>59)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 648 [1885].

<sup>60)</sup> Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwiss., Marburg 1925; Chem. Ztrbl. 26, I, 2347.

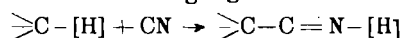
nicht in einer Ebene liegt. (Vgl. Kap. Ringsysteme.) Das Dibromderivat der  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -äthylglutarsäure XI zeigt große Neigung zur Lactonringbildung unter Eli-



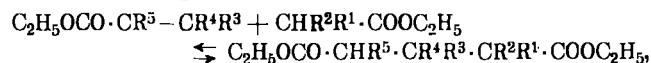
minierung des Halogens. Mit Alkali tritt je nach den Bedingungen Abspaltung von Oxalsäure, einfache Lactonbildung oder Lacton- und gleichzeitig Trimethyrlingschluß (XII) ein. Die auf Tautomerie beruhende Bildung des Dreikohlenstoffringes tritt auch bei Cyclohexan- und Phoronderivaten auf. Der entgegengesetzte Vorgang, Tautomerisierung unter Öffnung des Dreiringes, vollzieht sich an der bicyclischen Verbindung XIII, die in den Monocyclus XIV übergeht. Daß Ketosäuren auch in der tautomeren Form des Oxylactontypus existieren, konnte an der  $\alpha$ -Keto- $\beta,\beta,\gamma,\gamma$ -tetramethylglutarsäure und an der Balbianoschen Säure XV<sup>63a</sup>), deren Struktur damit endgültig festgelegt ist, bewiesen werden. — Auf Ringketten-



tautomerie wird auch der Übergang der farblosen Base in das gefärbte Salz bei den Fluoresceinen und Rhodaminen zurückgeführt. — Tautomere Umwandlungen und deren Zusammenhang mit Additionsreaktionen studierten Ingold und Mitarbeiter<sup>63</sup>) zunächst am Cyaniminadditionsprozeß. Der Vorgang

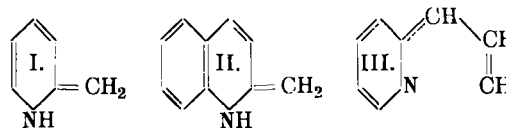


ist umkehrbar, denn  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -o-tolyläthan,  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{N}[\text{H}]) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ , spaltet sich leicht in Phenylacetonitril und o-Tolunitril;  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan- $\beta$ -phenylpropionsäureäthylester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N}[\text{H}])\text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , in Cyanessigester und Benzonitril. In beiden Fällen bestehen Gleichgewichte. Dieser Sonderfall findet eine Erweiterung in der Michaelreaktion:



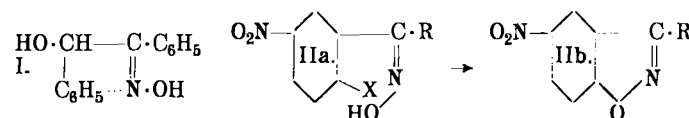
in der der Einfluß der Struktur auf Beweglichkeit und Gleichgewicht folgendermaßen formuliert werden kann: a) Gruppen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ . „Negative“ Gruppen, wie CN und  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ , erleichtern sowohl den direkten als auch den rückläufigen Prozeß. Alkylgruppen verhindern Addition; die Wirksamkeit steigt mit dem Molekulargewicht; b) Gruppen  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$ . Gegenwart einer oder zweier  $\beta$ -Substituenten in den Alkylestern verringert die Tendenz zur Addition; c) Gruppe  $\text{R}^5$ . Ein  $\alpha$ -Substituent verhindert die Addition je nach Größe und polarem Charakter. — Im Pyridin und im Chinolinring prägen sich die tautomeren Eigenschaften besonders deutlich aus. Dies demonstriert A. Tschitschibabin<sup>64</sup>) an Picolin und am Chinaldin. Beide lassen sich in Mono- und Dibenzoylprodukte umsetzen, aus denen man auf die Existenz der tautomeren Formen I und II schließen muß. Ringschlüsse durch Umsetzung von I mit Halogen-

aldehyden oder -ketonen geben das Ringsystem III, das mit Indolizin bezeichnet wird.

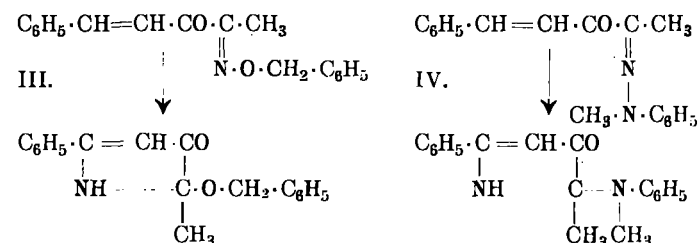


#### 4. Umlagerungen.

Die Untersuchungen über Umlagerungen erstrecken sich hauptsächlich auf die Beckmannsche Umlagerung und die Pinakolinumlagerung. Auf Grund von Literaturbeispielen und eigenen Studien kommen J. Meisenheimer und Mitarbeiter<sup>65</sup>) zu dem Schluß, daß die Beckmannsche Umlagerung sich in einer der bisher üblichen Ansicht gerade entgegengesetzten Weise abspielt, denn die Umwandlung von  $\alpha$ -Benzoinoxim führt nicht zu  $\alpha$ -Phenylindoxyl, sondern zu N-Oxy- $\alpha$ -phenylindol. Die Wasserabspaltung muß sich demnach so vollziehen, daß zunächst eine Anlagerung des einen Benzolkerns an den Oximido-Stickstoff, dessen Hydroxyl ihm abgekehrt ist, erfolgt. Demnach ergeben sich für die Benzoinoxime gerade die entgegengesetzten Raumformeln, wie sie bisher üblich waren, also für das  $\alpha$ -Oxim die Struktur I. — Die Konfiguration der Benzophenon-, Acetophenon- und Benzaloxime legt Meisenheimer<sup>66</sup>) dadurch fest, daß er von den 6-Halogen-3-Nitroverbindungen IIa ausgeht.



Die Nitrogruppe macht das Halogen so beweglich, daß bei der anti-Form mit Alkali sofort Ringschluß zu IIb eintritt. Die syn-Oxime werden nur langsam angegriffen. Daraus folgt wiederum, daß die Raumformeln der Ketoxime und die von Hantzsch aufgestellte Skala für die Wirkung der Radikale auf das Oximhydroxyl in umgekehrtem Sinne abzuändern sind. — Einen weiteren Beitrag zur Beckmannschen Umlagerung bringt O. Diels<sup>67</sup>) mit der Umlagerung, die bei der Hydrolyse des Benzylätherperchlorats vom Benzylidiacetylmonoxim III und vom Benzalidiacetyl-methyl-phenylhydrazon IV vor sich geht. Unter Stellungswechsel des Benzyläther- bzw. des Methylanilinrestes tritt Bildung von Fünfringsystemen ein. Beckmannsche Umlagerung



mit optisch aktiven Radikalen nehmen L. W. Jones und E. S. Wallis<sup>68</sup>) vor. Von den drei Möglichkeiten: 1. daß das Radikal sich racemisiert, 2. daß es aktiv bleibt und seine Konfiguration behält, oder 3. daß es aktiv bleibt und Waldensche Umkehrung erfährt, verwirklichen sich nur die erste und zweite. — Die Vorgänge bei der Umlagerung aromatischer Glykole und Aldehyde, insbesondere

<sup>63</sup>) Journ. chem. Soc. London 125, 1319; 127, 469; 1926, 1868; Chem. Ztrbl. 24, II, 834; 25, II, 539; 26, II, 2555.

<sup>63a</sup>) Vgl. Bardhan, Journ. chem. Soc. London 1928, 2397, 2604; Chem. Ztrbl. 28, II, 2348/49.

<sup>64</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1607; Chem. Ztrbl. 27, II, 1031.

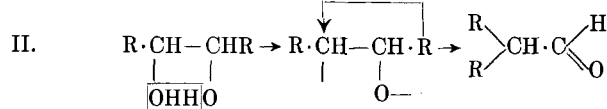
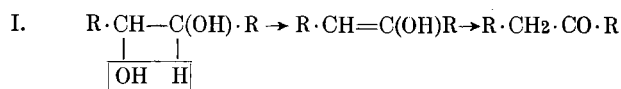
<sup>65</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 289; Chem. Ztrbl. 24, I, 1784.

<sup>66</sup>) Liebigs Ann. 446, 205; 444, 94; Chem. Ztrbl. 26, I, 1992; 25, II, 1435.

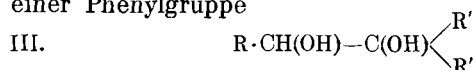
<sup>67</sup>) Liebigs Ann. 451, 225; Chem. Ztrbl. 27, I, 1462.

<sup>68</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. 48, 169; Chem. Ztrbl. 26, I, 2575.

die Hydrobenzoin- und die Semipinakolinumlagerung, haben M. Tiffeneau, A. Orehow und J. Lévy<sup>69)</sup> eingehend durchgeprüft. Die Dehydratation substituierter Glykole kann allgemein im Sinne folgender Schemata verlaufen:



Bei der Vinyldehydratation, die in der aliphatischen Reihe die Regel ist, entsteht ohne Umlagerung ein Keton, bei der Pinakolindehydratation II unter Hydrobenzoinumlagerung ein Aldehyd<sup>70)</sup>. Für das Zustandekommen der Semipinakolinumlagerung ist das Vorhandensein einer Phenylgruppe



<sup>69)</sup> Chem. Reviews 182, 67; Chem. Ztrbl. 26, I, 1984; Bull. Soc. chim. France 33, 1832; Chem. Ztrbl. 24, I, 1515.

<sup>70)</sup> Bull. Soc. chim. France 37, 1410; 39, 67; Chem. Ztrbl. 26, I, 1165, 2684.

## Über die Ernährung von Preßhefe mit anorganischen Ammoniumverbindungen.

Dr.-Ing. Werner Stach.

Als man in der Hefefabrikation daranging, in den Nährflüssigkeiten den organisch gebundenen Stickstoff durch anorganisch gebundenen Stickstoff zu ersetzen, tauchte die Frage auf, ob dieser Ersatz für die Hefe nicht von schlechtem Einfluß ist. Man hatte zuerst das Empfinden, daß organisch gebundener Stickstoff, also in Form von Eiweiß und seinen Abbauprodukten in den Maischen, für die Hefe wesentlich bekömmlicher sein müßte, und man konnte sich des Eindrucks nicht erwehren, daß die anorganische Bindung des Stickstoffs an die schädliche Schwefelsäure doch für die Hefe unvorteilhaft ist. Man dachte dabei wohl auch an die Säuerung des Ackerbodens, wenn man ihn längere Zeit mit Ammoniumsulfat künstlich düngt.

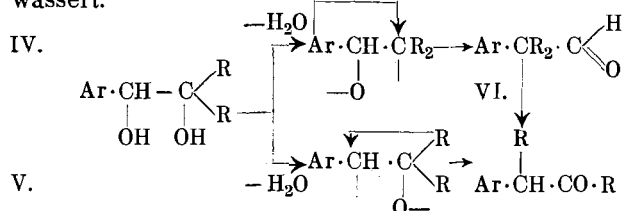
Die praktischen Versuche jedoch zeigten, daß man in der Lufthefefabrikation einen Teil des organischen Stickstoffs ohne Bedenken durch anorganisch gebundenen Stickstoff (Ammoniumsulfat und Ammoniak) ersetzen kann. Vergleicht man in diesem Zusammenhang wieder die Verhältnisse in der Landwirtschaft, so konnte dies eigentlich nicht wundernehmen. Denn der Mehrzahl aller Pflanzen steht der Stickstoff nur in Form des Nitrates zur Verfügung, und es bedarf erst der reduktiven Überführung in die Ammoniumverbindung, um den Stickstoff überhaupt assimilationsfähig zu machen. Die Pflanze kann also auch den direkt nicht zu verwendenden Stickstoff für die Ernährung geeignet machen.

Die praktischen Erfahrungen über die Verwendung von Ammoniumverbindungen zur Ernährung der Hefe ohne Schädigung ihrerseits sind dann auch durch wissenschaftliche Arbeiten von Wohl und Scherdel<sup>1)</sup> ergänzt. In Lüftungsversuchen konnten sie feststellen, daß man den Stickstoff des Malzkeimauszuges bis zu 50% durch Ammoniumstickstoff ersetzen kann. Dabei soll weder die Hefeausschüttung leiden, noch ihr Stickstoffgehalt sich ändern.

In einer vorjährigen Veröffentlichung bezweifelt nun Herr H. Claassen<sup>2)</sup> diese Ergebnisse und erklärt, daß den Versuchen von Wohl und Scherdel die richtige Grundlage fehlt. Somit ist das Stickstoffersatzproblem wieder akut geworden.

Wohl und Scherdel arbeiteten nämlich so, daß sie, wenn der Stickstoff des Malzkeimauszuges z. B. zu 50% durch anorganischen Stickstoff ersetzt werden sollte, auch 50% des im Auszug gelösten Stickstoffs in Rechnung setzten. Nach den Untersuchungen von Claassen<sup>3)</sup> ist dies jedoch falsch, da nicht aller gelöster Stickstoff assimilationsfähig ist. Weiter macht Claassen die Einwendung, daß die Arbeiten von

an der CH(OH)-Gruppe in III notwendige Bedingung, und zwar werden Aryldialkylglykole mit verdünnter Schwefelsäure nach IV (Semipinakolinumlagerung) entwässert.



Phenyl- und Anisylbenzylglykol werden von Schwefelsäure jeder Konzentration nach V umgewandelt, denn ein intermediär nach IV gebildeter Aldehyd könnte nur durch konzentrierte Säure zum Keton umgelagert werden. Phenyl-methyl-äthyl-glykol wird von konzentrierter Schwefelsäure nur nach V unter Platzwechsel der Äthylgruppe zu 3-Phenyl-pentan-2-on, von verdünnter Säure nur nach IV zu Phenyl-äthyl-propanal dehydratisiert. Da der Aldehyd nur durch konzentrierte Schwefelsäure nach VI zum Keton isomerisiert wird, so muß das mit verdünnter Schwefelsäure gebildete Keton direkt nach V aus dem Glykol entstanden sein.

(Fortsetzung folgt)

Wohl und Scherdel auf die Praxis nicht direkt übertragbar sind, weil man hier mit einer wesentlich höheren Stickstoffkonzentration als in den Wohlschen Versuchen arbeitet und dann die Hefe in erster Linie den Ammonstickstoff bevorzugt.

Aus diesen Gründen sah sich Claassen veranlaßt, die Versuche zu wiederholen und ihnen die dreifache Stickstoffkonzentration zugrunde zu legen. In der Zeitschrift für angewandte Chemie 41, 1161 [1928] führt er seine Ergebnisse an, und er will bewiesen haben, daß die Wohlsche Arbeitsregel, ohne Gefahr 10–50% des organischen Stickstoffs ersetzen zu können, nur für eine gewisse Stickstoffkonzentration gilt. Bei der Arbeit mit der erhöhten Konzentration jedoch soll nach seinen Versuchen die Hefeernte um 26,5% zurückgehen, wenn man z. B. 40% organischen Stickstoff durch Ammoniumverbindungen ersetzt. Auch die Qualität, Haltbarkeit und Triebkraft sollen dabei nachlassen und der Stickstoffgehalt in der Erntehefe zunehmen. Damit will Claassen bewiesen haben, „daß die von Wohl aufgestellte Arbeitsregel für den praktischen Betrieb der Hefeherstellung nicht brauchbar ist, weil dabei die Hefeernte so stark vermindert werden, daß ein wirtschaftlicher Betrieb ausgeschlossen ist und auch die Eigenschaften der Hefe derart beeinflußt werden, daß sie nur eine minderwertige Bäckereihefe ist.“ So drückt sich Herr Claassen wörtlich aus.

Bei der Bedeutung dieser Tatsache ist es unbedingt erforderlich, die Analysen und Ergebnisse von Claassen einer genauen Betrachtung zu unterziehen.

Die zweite vertikale Reihe gibt dabei an, wieviel Prozent des organischen Stickstoffs in den einzelnen Versuchen durch Ammoniumstickstoff ersetzt wurden. Die nächste Rubrik zeigt, wie durch den Ersatz der Stickstoffgehalt der Erntehefe langsam, aber stetig ansteigt und bei 100% das Maximum erreicht. Dieses Ergebnis ist möglich und soll nicht angefochten werden. Es zeigt zugleich, wie der Einfluß des Stickstoffersatzes schon bei 10, 20 und 30% deutlich ist und wie sich dieser Einfluß in steigendem Maße geltend macht, je mehr organischer Stickstoff ersetzt wird.

Eigenartigerweise soll dieses Prinzip für die Triebkraft und Haltbarkeit der Erntehefe nicht mehr zutreffen.

Während die Hefe bei 0 und 10% anorganischem Stickstoff eine Triebkraft von 67 bzw. 64 Minuten aufweist, wird sie bei 20–40% deutlich schlechter und steigt bis auf 76 Minuten. Daraus muß man also schließen, daß entweder die Ammoniumverbindungen ungeeignet sind oder die Verminderung an organischem Stickstoff schädlich ist. Jedenfalls müßte sich dieser deutlich schädliche Einfluß des Stickstoffersatzes bei weiterer Steigerung bis auf 60, 80 und 100% noch deutlicher