

Beugungserscheinung am einzelnen Atom wird dann deutlich werden, wenn, ähnlich wie bei der Beugung von Sonnenlicht an Staubteilchen, die Wellenlänge von gleicher Größenordnung wie das abbeugende Partikel ist. Sollten die charakteristischen Erscheinungen der

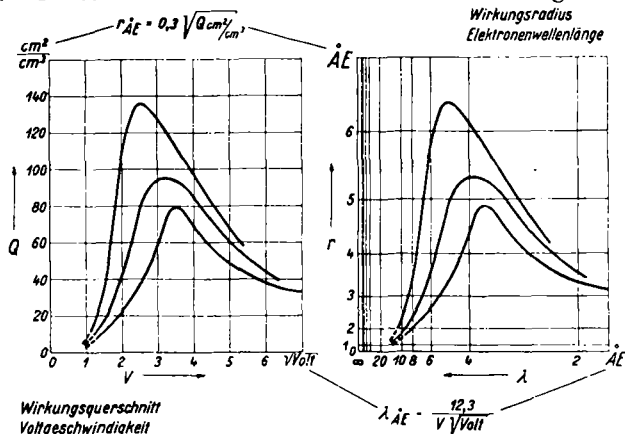


Abb. 19.

Wirkungsquerschnittskurven der Edelgase in verschiedener Auftragung.

Wirkungsquerschnittskurven etwa gerade in dem Gebiet liegen, in dem diese Bedingung von gleicher Größenordnung zwischen Molekeldurchmesser und Wellenlänge der Elektronenwelle erfüllt ist? Das ist nun tatsächlich der Fall, wie es Abb. 19 verdeutlicht.

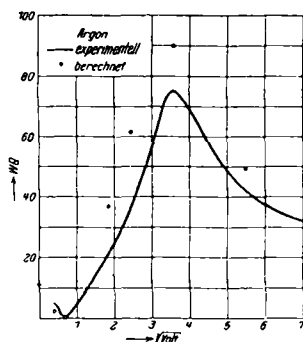


Abb. 20.

Wirkungsquerschnittskurve von Argon, experimentell und nach der Theorie von Holtsmark.

Man erkennt, daß der Ramsauer Effekt da deutlich ist, wo der Atomradius etwa gleich der Elektronenwellenlänge wird. Unsere Überlegung konnte uns nur plausibel machen, daß der eigenartige Effekt wohl mit der Wellennatur des Elektrons in Zusammenhang stehen wird, zu einer genauen Verfolgung

der Erscheinung gehört erheblicher mathematischer Aufwand. Holtsmark ist es ganz kürzlich gelungen, hier vorzudringen. Er hat die Wirkungsquerschnittskurve des Argons auf dem Hartreeschen Atomfeld quantitativ abgeleitet. Die Resultate seiner Rechnungen und ihre Übereinstimmung mit den Experimenten läßt Abb. 20 erkennen. Unter 1 Volt Elektronengeschwindigkeit ergibt die Theorie als Charakteristikum, daß nach Durchlaufung eines Minimums ein Wiederanstieg des Wirkungsquerschnitts auftritt. Gerade dieses Gebiet aber, das für das Verständnis des Vorganges von größter Wichtigkeit ist, ist experimentell nur außerordentlich schwer zugänglich. Elektronen von 1 Volt und darunter sind so langsam, daß auf sie die sonst vernachlässigbaren Einwirkungen kleiner magnetischer (Erdfeld) und elektrostatischer (Kontaktpotentiale) Felder von starkem Einfluß werden. Trotzdem erscheint ihre Geschwindigkeit von 600 km/sec — 600 km ist rund der Weg von Berlin bis Köln — gegenüber sonstigen Geschwindigkeiten noch recht groß. Aber auch die Überwindung der sehr großen experimentellen Schwierigkeiten ist jetzt gelungen. Nachdem bereits Rusch aus seinen Messungen entnehmen konnte, daß die Wirkungsquerschnittskurve des Argons wieder ansteigt, ist es ganz kürzlich Ramsauer und Kollath gelungen, die Kurven von Ar, Kr und X bis 0,16 Volt quantitativ festzulegen. Ihre Ergebnisse, die in Abb. 21 dargestellt sind, stellen der Theorie neue Aufgaben.

Man hat mich gefragt, welchen Zweck diese Untersuchungen haben und worin die praktische Anwendbarkeit zu sehen ist. Wer die Bedeutung der Frage „Welcher Natur ist Atom und Elektron“ nicht erkennt, und wer nicht weiß, wie oft wichtige praktische Fortschritte von „nur theoretisch interessanten“ Untersuchungen ausgegangen sind, den werden auch längere Erklärungen kaum befriedigen.

Es ist in diesem Falle am einfachsten und besten, die feine und bescheidene Antwort zu wiederholen, die ein bekannter Theoretiker einem, der nach dem Zweck und Sinn der Atomtheorie fragte, gegeben haben soll: „Es ist halt was fürs Herz.“ [A. 161.]

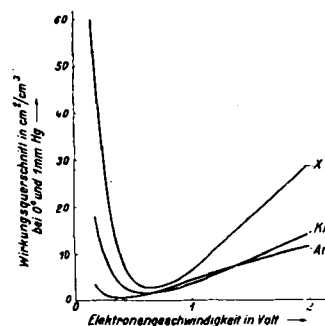


Abb. 21.

Wirkungsquerschnittskurven der Edelgase unter 2 Volt nach Ramsauer und Kollath.

## Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. II.)\*

Von Dr. ERICH LEHMANN, Berlin.

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule.

(Eingeg. 4. November 1929.)

### B. Spezieller Teil.

#### I. Aliphatische Reihe.

1. Kohlenwasserstoffe: a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe. b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. c) Allgemeines. d) Einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe. e) Mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe. f) Kautschuk. 2. Oxyverbindungen: a) Monoxyverbindungen. b) Dioxyverbindungen. c) Trioxyverbindungen. d) Tetra- und Polyoxyverbindungen. e) Oxyde. f) Äther. 3. Oxoverbindungen: a) Aldehyde. b) Ketone. c) Ketene. d) Oxime.

#### 1. Kohlenwasserstoffe.

##### a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

K. Yardley<sup>1)</sup> teilt die Resultate röntgenographischer Untersuchungen an Hexahalogen- und Dimethyltetrahalogenderivaten des Äthans mit. Von den einzelnen

\*) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 869 [1929]. <sup>1)</sup> Proceed. Roy. Soc., London, Serie A 118, 449—97; Chem. Ztrbl. 28, II, 2699.

Verbindungen werden die Ausmaße der Elementarkörper bestimmt. Die Zuordnung zu einer bestimmten Raumgruppe gelingt nicht in allen Fällen. Unter der Voraussetzung, daß der Wasserstoff als negatives Ion angesehen wird, berechnen J. H. de Boer und A. E. van Arkel<sup>2)</sup> das Methan- und das Silanmodell. Für den Abstand

<sup>2)</sup> Ztschr. Physik 41, 27; Chem. Ztrbl. 27, I, 2389.

C—H ergeben sich  $1,14 \cdot 10^{-8}$  cm, für die Tetrahalogenide die Abstände:  $\text{CF}_4$   $1,28 \cdot 10^{-8}$ ,  $\text{CCl}_4$   $157 \cdot 10^{-8}$  usw.; für  $\text{SiH}_4$   $1,54 \cdot 10^{-8}$ ,  $\text{SiF}_4$   $1,68 \cdot 10^{-8}$ ,  $\text{SiCl}_4$   $1,97 \cdot 10^{-8}$  usw.; für  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergeben sich nur ganz geringe Abweichungen vom Tetraeder. Das Spektrum des Methans untersucht V. Guillemin jr.<sup>3)</sup> Das Vorhandensein zweier verschiedener Linienabstände in den ultraroten Banden des Methans spricht für ein Pyramidenmodell. Aus zwei verschiedenen Ansätzen ergibt sich, daß das Pyramidenmodell stabiler ist als das Tetraedermodell. S. C. Lind und D. C. Bardwell<sup>4)</sup> berichten über die Einwirkung von Radiumemanation auf Kohlenwasserstoffe, wobei unter Wasserstoffentwicklung aus niederen höhere Glieder der Paraffinreihe entstehen, z. B. aus  $\text{C}_2\text{H}_6$   $\text{C}_6\text{H}_{18}$ .

F. Fischer und Mitarbeiter<sup>5)</sup> prüfen die Wirksamkeit verschiedener Metalle für die Reduktion von CO zu  $\text{CH}_4$ . Brauchbar waren Ru, Ir, Rh, Ni, Co, Os, Pt, Fe, Mo, Pd, Ag; unwirksam waren Cu, Au, W, Sb, Mo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Aus Wassergas wird mit Fe-Cu-Katalysator ein Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{70}\text{H}_{144}$  gewonnen<sup>6)</sup>. Da dieser Prozeß exotherm verläuft, wird auf eine gewisse Neigung zur Bildung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe geschlossen. K. Fuchs und E. Katscher<sup>7)</sup> erhalten bei der Einwirkung von  $\text{Cl-SO}_3\text{H}$  auf Paraformaldehyd Chlormethylschwefelsäurechlorid, Methylensulfat, symmetrischen Dichlordimethyläther, symmetrisches Dichlordimethylsulfat. Letzteres erhält V. Grignard<sup>8)</sup> aus  $\text{SO}_2$  und  $\alpha, \alpha'$ -Dichlordimethyläther.

#### b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

##### Allgemeines.

N. Demjanow und Mitarbeiter<sup>9)</sup> lassen stille elektrische Entladung auf Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe einwirken. Äthylen polymerisiert sich zu  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$ , Isobutylen zu  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  und  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ . J. F. Norris und Mitarbeiter<sup>10)</sup> studieren die Polymerisation von Amylenen mit Schwefelsäure. Die Isomeren mit zwei Radikalen am gesättigten C-Atom, Trimethyläthylen und unsym. Methyläthyläthylen, polymerisieren am schnellsten. Sie bilden keine Schwefelsäureester, wohl aber entstehen Ester bei Penten-1 und -2, wodurch die Polymerisation verlangsamt wird.

##### Einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Ch. Prévost<sup>11)</sup> ist im Verlaufe seiner Untersuchungen über ungesättigte Verbindungen dahin gelangt, die Verbindungen der Allylreihe,  $\text{R}'\cdot\text{CHX}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}''$  und  $\text{R}'\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHX}\cdot\text{R}''$  durch die gemeinsame ionisierte Formel (X) :  $(\text{R}'\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{R}'')$  darzustellen. Danach ist Tautomerie bedingt durch Auftreten eines gemeinsamen, in zwei isomeren Formen denkbaren

<sup>3)</sup> Ann. der Physik (4) 81, 173; Chem. Ztrbl. 26, II, 2383.

<sup>4)</sup> Science 60, 364; 62, 364; Chem. Ztrbl. 25, I, 635; 26, I, 1131.

<sup>5)</sup> Brennstoff-Chem. 6, 265; Chem. Ztrbl. 25, I, 9.

<sup>6)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1330; Chem. Ztrbl. 27, II, 1012.

<sup>7)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2288; Chem. Ztrbl. 28, I, 180.

<sup>8)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 43, 537; Chem. Ztrbl. 28, II, 336.

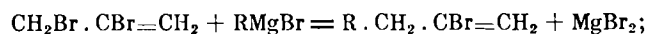
<sup>9)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 58, 462; Chem. Ztrbl. 27, I, 53.

<sup>10)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 49, 873; Chem. Ztrbl. 27, I, 2721.

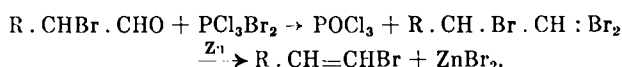
<sup>11)</sup> Ann. Chim. (10) 113, 356; Chem. Ztrbl. 29, I, 864; Compt. rend. Acad. Sciences 185, 1283; Chem. Ztrbl. 28, I, 672; Compt. rend. Acad. Sciences 185, 132; Chem. Ztrbl. 27, II, 1463; Compt. rend. Acad. Sciences 187, 946, 1052; Chem. Ztrbl. 29, I, 868.

Ions. Dieses muß multipolar und die Gesamtladung muß gleich und entgegengesetzt derjenigen des beweglichen Substituenten sein. Diese Eigenschaft wird Synionie genannt. Sie zeigt sich stets, wenn ein bewegliches Atom oder Radikal an einem einer Doppelbindung benachbarten Atom haftet.  $\text{A}:\text{B}\cdot\text{CX}$  ionisiert

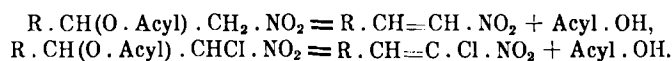
sich zu  $\overset{\pm}{\text{A}}:\overset{\mp}{\text{B}}\cdot\overset{\pm}{\text{C}}\cdot\overset{\mp}{\text{X}}$ , das auch die aktive Form von  $\text{XA}:\text{B}:\text{C}$  ist. Es werden je nach der Beweglichkeit von X 3 Fälle diskutiert. M. Lépingle<sup>12)</sup> beschäftigt sich mit der Darstellung der 1-Br-butene-(1) und 2-Br-butene-(2). A. Kirmann<sup>13)</sup> gewinnt substituierte Vinylbromide der Formel  $\text{R}\cdot\text{CBr}=\text{CH}_2$  nach der Gleichung:



die isomeren Bromide der Formel  $\text{R}\cdot\text{CH}=\text{CHBr}$  nach:

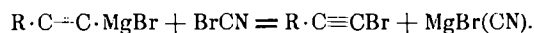


E. Schmidt und G. Rutz<sup>14)</sup> finden einen neuen Weg zur Darstellung von Nitro- und Chlornitroolefinen, indem sie von den Acetylderivaten der Nitro- und Chlornitroalkohole ausgehen und diese Alkohole mit Kaliumbicarbonat spalten:

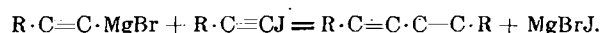


##### Mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe:

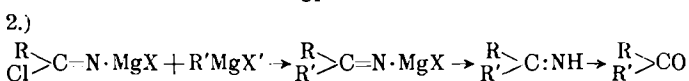
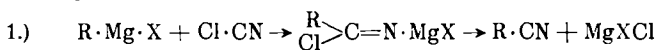
E. Ott und R. Schröter<sup>15)</sup> stellen bei der Halbydrierung von Acetylenbindungen fest, daß die geometrische Konfiguration der entstehenden Verbindung von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt, und zwar entsteht bei großer Reaktionsgeschwindigkeit die energiereichste, labilste Form, unabhängig von deren Konfiguration. J. R. Johnson und W. L. M. Ewen<sup>16)</sup> geben eine allgemeine Methode an zur Identifizierung von monosubstituierten Acetylenen mit Hilfe von Mercurijodid. Es bilden sich Derivate des Diäthynyl-Quecksilbers,  $(\text{R}\cdot\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ . V. Grignard und H. Perrichon<sup>17)</sup> stellen 1-Halogenacetylene nach der Gleichung dar:



Dies gilt für Br-Verbindungen; für Jodverbindungen wird ätherische Jodlösung zugegeben, wobei für  $\frac{1}{2}$  Mol. J folgende Reaktion eintritt:



Es entstehen Diacetylene. Die Mg-Hal-Acetylene werden mit Chlorcyan zu Nitrilen und Ketonen umgesetzt nach dem Schema:



Diacetylene stellt F. Straus<sup>18)</sup> aus den Kupferverbindungen

<sup>12)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 39, 741, 864; Chem. Ztrbl. 26, II, 737, 1399.

<sup>13)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 41, 316; Chem. Ztrbl. 26, I, 3063.

<sup>14)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2142; Chem. Ztrbl. 28, II, 2232.

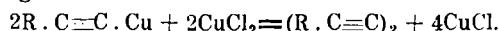
<sup>15)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 624; Chem. Ztrbl. 27, I, 2056.

<sup>16)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 469; Chem. Ztrbl. 26, I, 3046.

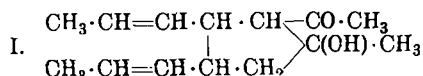
<sup>17)</sup> Ann. Chim. (10) 5, 5; Chem. Ztrbl. 26, I, 2912.

<sup>18)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1664; Chem. Ztrbl. 26, II, 2685.

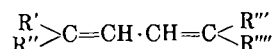
dungen monosubstituierter Acetylene dar nach der Gleichung:



Nach R. Lespieau<sup>19)</sup> entstehen echte Diacetylenkohlenwasserstoffe aus Halogenverbindungen, die zweimal die Gruppe  $-CBr=CH_2$  enthalten, mit Kali. Diese können wiederum 1. aus Dibrompropylen und Organomagnesiumverbindungen, in denen die gewünschte Gruppe einmal vorkommt, 2. aus Dimagnesiumverbindungen der Form  $Br \cdot Mg \cdot R'' \cdot MgBr$  hergestellt werden. Aus dem Bromid  $CH_2=CBr(CH_2)_7 \cdot CBr=CH_2$  bildet sich Undecadiin,  $CH \equiv C \cdot (CH_2)_7 \cdot C \equiv CH$ . Acetylen-glykole und Alkohole<sup>20)</sup> der Form  $CH_2 \cdot Cl \cdot CH(OH) \cdot C \equiv C \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$  und  $CH \equiv C \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$  sind aus Acetylen-dimagnesiumbromid und Chloraldehyden gewinnbar. Aus Heptamethylenbromid bilden sich<sup>21)</sup> mit Mg und 2,3-Dibrompropan und nachfolgender HBr-Entziehung die echten linearen Acetylenkohlenwasserstoffe  $CH \equiv C \cdot (CH_2)_9 \cdot C \equiv CH$  und  $CH \equiv C \cdot (CH_2)_{16} \cdot C \equiv CH$ ; aus 2,7-Dibromoctadien-(1,7) Octadiin  $CH \equiv C \cdot (CH_2)_4 \cdot C \equiv CH$ . Über das Dodecandiol-1,12 gelangt derselbe Autor<sup>22)</sup> zu dem linearen Diacetylen  $C_{13}H_{20}$ . E. H. Farmer, J. F. Thorpe und Mitarbeiter<sup>23)</sup> stellen aus Divinylglykol Hexatrien her, bei dem cis-trans-Isomerie gefunden wird. Aus dem Dibromadditionsprodukt werden stereoisomere Monobromhexatriene sowie das Divinylacetylen erhalten. Butadien liefert ein Gemisch von 2 Dibromiden, von denen jedes für sich beim Erhitzen ein Bromid (1,4 und 1,2) liefert<sup>24)</sup>. Ch. Prévost<sup>25)</sup> kommt zu dem gleichen Resultat. Die Hydrierung von Crotylidenaceton mit Aluminiumamalgam führt zu I, diejenige von Sorbinsäure zu  $\Delta\beta$ - und  $\Delta\gamma$ -Dihydrosorbinsäure.



Ferner stellt Prévost<sup>26)</sup> Erythrenkohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel



dar, worin  $R=H$ , Alkyl oder Aryl sein kann, und untersucht insbesondere die Isomerieverhältnisse und die Additionsreaktionen dieser Verbindungen. Nach M. Bouis<sup>27)</sup> addiert Äthylallen  $HBr$  zu  $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr=CH_2$  und  $C_2H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH_3$ . J. M. Heilbronn

<sup>19)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 180, 1347; Chem. Ztrbl. 25, II, 390; Bull. Soc. chim. France (4) 37, 421, 704; Chem. Ztrbl. 25, II, 276, 1594.

<sup>20)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 179, 1606; 180, 442; Chem. Ztrbl. 25, I, 947, 1861.

<sup>21)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 183, 889; Chem. Ztrbl. 27, I, 260; Compt. rend. Acad. Sciences 184, 458; Chem. Ztrbl. 27, II, 2187.

<sup>22)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 187, 605; Chem. Ztrbl. 28, II, 2639; Bull. Soc. chim. France (4) 43, 1189; Chem. Ztrbl. 29, I, 739.

<sup>23)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 2937; Chem. Ztrbl. 28, I, 1380.

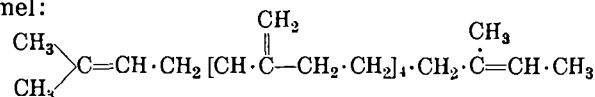
<sup>24)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 729; Chem. Ztrbl. 28, I, 2703.

<sup>25)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 186, 1209; Chem. Ztrbl. 28, I, 3047.

<sup>26)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 43, 996; Chem. Ztrbl. 28, II, 2450.

<sup>27)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 184, 1563; Chem. Ztrbl. 27, II, 911; Bull. Soc. chim. France (4) 41, 1160; Chem. Ztrbl. 27, II, 2597; Ann. Chim., Phys. (10) 9, 402; Chem. Ztrbl. 28, II, 977.

und Mitarbeiter<sup>28)</sup> hydrieren Squalen, einen unverseifbaren Stoff aus Fischöl der Unterklasse Elasmobranchii. Die 6 Äthylenbindungen des Squalens werden nacheinander hydriert. Es ergibt sich folgende vorläufige Formel:

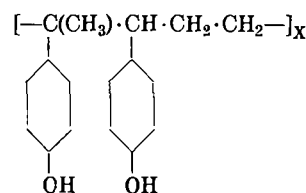


Die Dehydrierung des Tetracyclosqualens<sup>29)</sup> mit Schwefel gibt m- oder p-Cumol und ein Naphthalinderivat  $C_{13}H_{14}$ .

### c) Kautschuk.

J. R. Katz und Mitarbeiter<sup>30)</sup> haben ihre röntgenographischen Beobachtungen an Kautschuk vor einigen Jahren in dieser Zeitschrift mitgeteilt. H. Feuchter<sup>30)</sup> entwickelt eine Theorie der Spezialstruktur und der Schalenaggregate des Kautschuks. Einzelheiten im Original. E. Ott<sup>31)</sup> erhält an Kautschuk Kristallinterferenzen ohne „amorphen Ring“. Aus den Röntgendiagrammen wird die maximale Formel  $(C_5H_8)_6$ , für Guttapercha  $(C_5H_8)_{12}$  berechnet. Die Annahme eines enorm hohen Polymerisationsgrades für Kautschuk wird für unhaltbar erklärt. H. Staudinger<sup>32)</sup> hat seine Auffassung der Konstitution des Kautschuks, des Hydro- und Cyclokautschuks in dieser Zeitschrift vor einiger Zeit niedergelegt. Ebenfalls in dieser Zeitschrift haben F. Emden<sup>33)</sup> und R. Pummerer<sup>34)</sup> zusammenfassende Aufsätze über die Industrie und die Konstitution des Kautschuks veröffentlicht.

E. Geiger<sup>35)</sup> kondensiert Kautschuk und Guttaperchadibromid mit Phenol, o-, m-, p-Kresol und Phenoläthern unter Mitwirkung von Eisenchlorid. Die alkali-



löslichen Kondensationsprodukte lassen sich zu alkalilöslichen benzoylieren. Auch Kautschukhydrobromid ist dieser Reaktion zugänglich, nur sind die Produkte alkalilöslich. Die erhaltenen Stoffe, Dioxy- und Tetraoxy-diphenylhydro-kautschuk, kuppeln mit Diazoniumverbindungen zu hochmolekularen Diazoverbindungen. J. M. G. Robertson und Mitarbeiter<sup>36)</sup> oxydieren Kautschuk mit  $KMnO_4$ . Sie fassen den Oxydationsvorgang als Hydroxylierung auf. Durch Oxydation von Kautschuk in Eisessig mit  $H_2O_2$  wird ein Stoff mit Alkoholeigenschaften gewonnen von der Formel  $C_{56}H_{102}O_{16}$ , der bei weiterer Oxydation einen Aldehyd und eine Säure liefert. Mit Chromylchlorid entsteht aus Kautschuk ein lösliches Harz mit Aldehydcharakter.

<sup>28)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 1630, 3131—3140; Chem. Ztrbl. 26, II, 1537; 27, I, 1283.

<sup>29)</sup> Ztschr. angew. Chem. 38, 439, 545 [1925].

<sup>30)</sup> Kautschuk 1926, 231; 1927, 98, 122, 149; Chem. Ztrbl. 27, II, 875/76, 1023.

<sup>31)</sup> Naturwiss. 14, 320; Chem. Ztrbl. 26, I, 3400.

<sup>32)</sup> Helv. chim. Acta 9, 529, 549; Chem. Ztrbl. 26, II, 1026 ff.; Ztschr. angew. Chem. 38, 226 [1925]; Kautschuk 1927, 63; Chem. Ztrbl. 27, II, 2482.

<sup>33)</sup> Ind. Engin. Chem. 18, 381; Chem. Ztrbl. 26, I, 3433; Ztschr. angew. Chem. 40, 423, 455.

<sup>34)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 1168 [1927].

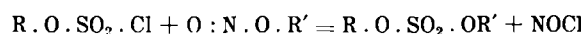
<sup>35)</sup> Helv. chim. Acta 10, 530, 539; Chem. Ztrbl. 27, II, 1023/24. Vgl. Fischer, Gray u. McCollm, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1309. Chem. Ztrbl. 26, II, 402.

<sup>36)</sup> Journ. Soc. chim. Ind. 46, T 41; Chem. Ztrbl. 27, I, 2483.

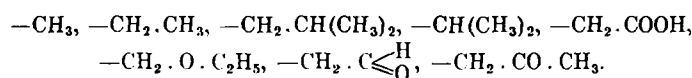
## 2. Oxyverbindungen.

## a) Monoxyverbindungen.

B. H. Nicolet und J. Sacks<sup>37)</sup> finden im 3-Nitrophthalsäureanhydrid ein Reagens zur Identifizierung von Alkoholen. Es bilden sich saure Ester, die sich leicht titrieren lassen. — T. Reichstein<sup>38)</sup> gibt als scharfes Reagens auf Alkohole 3,5-Dinitrobenzoylchlorid an. Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäure eignet sich zum Nachweis höherer aliphatischer Alkohole, jedoch nicht für tertiäre. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik<sup>39)</sup> synthetisiert Methanol aus CO und 3–4 Mol.  $H_2$  bei 300–600° und verschiedenen hohen Drucken je nach der Art des verwendeten Katalysators. — A. Terentjew<sup>40)</sup> stellt höhere Alkohole aus Alkoholaten und einem zweiten Alkohol dar. n-Amylalkohol entsteht so aus Mg-Propylat und Äthylalkohol; sekundärer Hexylalkohol,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ , aus Mg-Propylat und i-Prozylalkohol<sup>41)</sup>. Bei der Vergärung von Maismehl erhält D. H. Killeffer<sup>42)</sup> unter gewissen Bedingungen Butanol und Aceton. F. Swarts<sup>43)</sup> stellt trifluorierte Alkohole aus Trifluoressigsäure-isoamylester durch Umsetzung mit Mg-Hal-Alkyl dar. — E. Schmidt und Mitarbeiter<sup>44)</sup> reduzieren aliphatische Nitroalkohole zu den Hydroxylaminen katalytisch mit  $H_2$ . — R. Delaby und J. M. Dumoulin<sup>45)</sup> isomerisieren Vinylalkylcarbinole,  $CH_2 = CH \cdot CHOH \cdot R$ , mit Nickel- oder Kupferkatalysator zu Äthylalkylketonen  $C_2H_5 \cdot CO \cdot R$ . — B. T. Brooks<sup>46)</sup> beschreibt die Gewinnung aus Olefinen und Petroleum bzw. gecracktem Petroleum durch katalytische Hydratisierung. — Neutrale Schwefelsäureester lassen sich nach R. Levailant<sup>47)</sup> gemäß der Gleichung gewinnen:



V. Grignard und F. Chambret<sup>48)</sup> untersuchen eine Anzahl gesättigter und  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -ungesättigter Alkohole auf ihre Fähigkeit zur Ketonspaltung. Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt meist Dehydratisierung ein; unter gutem Vakuum erfolgt jedoch meist glatte Ketonspaltung. — Nach W. Chalmers<sup>49)</sup> ordnen sich die meisten Fälle der durch Wasserabspaltung aus substituierten Alkoholen entstehenden Isomeren gut in das Schema ein:



Zwei Gruppen, die in dieser Reihe eng beieinander liegen, bilden beide Isomere; liegen sie weit auseinander, so entsteht nur ein Isomeres, und zwar das-

<sup>37)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2348; Chem. Ztrbl. 26, I, 181.

<sup>38)</sup> Helv. chim. Acta 9, 799; Chem. Ztrbl. 26, II, 2988.

<sup>39)</sup> Engl. Pat. 229 714 u. 228 959; Chem. Ztrbl. 26, I, 2508 f.; Engl. Pat. 240 955, 227 147, 229 715; Chem. Ztrbl. 26, I, 2147 ff, 2241.

<sup>40)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 39, 44; Chem. Ztrbl. 26, I, 2664.

<sup>41)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 37, 1553; Chem. Ztrbl. 26, I, 1960.

<sup>42)</sup> Ind. Engin. Chem. 19, 46; Chem. Ztrbl. 27, II, 1103.

<sup>43)</sup> Bull. Soc. chim. Belg. 36, 191; Chem. Ztrbl. 26, I, 2978.

<sup>44)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2430, Chem. Ztrbl. 26, I, 617.

<sup>45)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 39, 1578; Chem. Ztrbl. 25, II, 154; 27, I, 878.

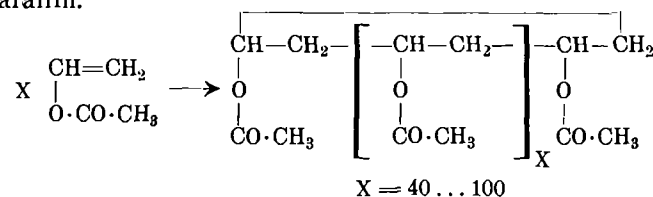
<sup>46)</sup> Chem. Reviews 2, 369; Chem. Ztrbl. 26, II, 1007.

<sup>47)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 187, 234, 730; Chem. Ztrbl. 28, II, 1199; 29, I, 37.

<sup>48)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 182, 299; Chem. Ztrbl. 26, I, 2685.

<sup>49)</sup> Trans. Roy. Soc. Canada (3) 22, Sect. III, 69; Chem. Ztrbl. 29, I, 631.

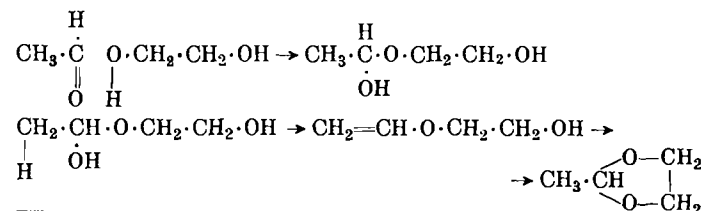
jenige, bei dessen Bildung der Wasserstoff aus der in der Reihe später stehenden Gruppe genommen wird. — W. Wassiliow<sup>50)</sup> gelingt die Umlagerung von Methyl-trimethyl-acetylcarbinol in tert. Butylacetylcarbinol. — A. Umnow<sup>51)</sup> lagert Dimethylisobutyrylcarbinol in Methylisopropylcarbinol, Octenoloxyd in Methyl-tert-butylacetylcarbinol um. E. Kotschergin<sup>52)</sup> führt Methylbenzoylcarbinol unter den Bedingungen der Gärung in Phenylacetylcarbinol über. E. Vénus-Danilowa<sup>53)</sup> beschreibt die Umlagerung von Äthylbutyrylcarbinol in Propylpropionylcarbinol und von Methylpropionylcarbinol in Äthylacetylcarbinol. — H. Staudinger und Mitarbeiter<sup>54)</sup> polymerisieren Vinylacetat und erhalten ein Harz, das in organischen Lösungsmitteln kolloid löslich ist. Es läßt sich zu Polyvinylalkohol verseifen, der zwar in Wasser und Formamid kolloid löslich ist, nicht aber in organischen Lösungsmitteln. Die Reduktion des Poly-Alkohols gibt einen teerigen Kohlenwasserstoff, der keinen einfachen Paraffinkohlenwasserstoff darstellt; die Reduktion des Polyvinylbromids dagegen liefert ein hochmolekulares Paraffin.



Über polymeren Formaldehyd als Modell der Cellulose hat H. Staudinger vor kurzem in dieser Zeitschrift berichtet<sup>55)</sup>. —

## b) Dioxyverbindungen:

W. Schoeller und H. Schotte<sup>56)</sup> ließen ein Verfahren zur Darstellung von substituierten Glykolmonoäthern patentieren, dadurch gekennzeichnet, daß man ungesättigte Alkohole mit  $Hg^{II}$ -Salzen behandelt, die entstandenen Ätherderivate in die entsprechenden Halogenderivate überführt und das Halogen gegen Ammoniak oder Amin austauscht. — H. S. Hill und Mitarbeiter<sup>57)</sup> beschreiben das eigenartige Verhalten des Oxyäthylvinyläthers,  $CH_2 : CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ , der mit Spuren halbkonzentrierter Schwefelsäure explosionsartig in das Acetal Äthylidenglykol übergeht. Die Reaktion zwischen Acetaldehyd und Äthylenglykol, die zu Äthylidenglykol führt, wird so gedeutet:



<sup>50)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 43, 563; Chem. Ztrbl. 28, II, 343.

<sup>51)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 43, 568/71; Chem. Ztrbl. 28, II, 344.

<sup>52)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 43, 571; Chem. Ztrbl. 28, II, 344.

<sup>53)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 43, 575, 582; Chem. Ztrbl. 28, II, 345.

<sup>54)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1782; Chem. Ztrbl. 27, II, 2174.

<sup>55)</sup> Vgl. Ztschr. physikal. Chem. 126, 425; Chem. Ztrbl. 27, II, 2662. Vgl. dazu W. O. Herrmann u. W. Haehnel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1658; Chem. Ztrbl. 27, II, 911.

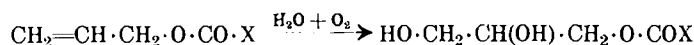
<sup>56)</sup> D. R. P. 446 324; Chem. Ztrbl. 27, II, 863.

<sup>57)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2718, 2725; Chem. Ztrbl. 28, II, 2640.

Auch Oxypropylvinyläther lagert sich in das entsprechende Äthylidenpropylenglykol um. Es wird versucht, diese Reaktion auf die Glykosid- und Disaccharidbildung zu übertragen. — Nach A. Fairbourn und Mitarbeitern<sup>56)</sup> liefert die Na-Verbindung des Trimethylenglykols mit Cl-Dinitrobenzol Mono- und Diester. Die Mono-Na-Verbindung des Glycerins ergibt mit Benzolsulfochlorid wie auch mit Benzoylchlorid nur Triester. — J. Salkind und Mitarbeiter<sup>57)</sup> erhalten durch Einwirkung von HBr und HJ auf Tetramethylbutindiol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , die entsprechenden Halogenverbindungen. Aus der Jodverbindung entsteht mit Zink der Kohlenwasserstoff  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , wie die Spaltung durch Permanganat zu Oxalsäure und Aceton beweist.

### c) Trioxöverbindungen:

B. Höflicher und Mitarbeiter<sup>58)</sup> beschreiben die Darstellung partiell acylierter Glyceride durch Benzoylierung der Mono- und Ditrityläther des Glycerins. Bei der Wiederabspaltung des Tritylrestes läßt sich die Acylwanderung hintanhaltend. — Ad. Grün und R. Limpacher<sup>61)</sup> gewinnen aus Glycerin- $\alpha$ -monoiodhydrin und Kaliumstearat  $\alpha$ -Monostearin. —  $\alpha,\beta$ -Distearoylglycerinschwefelsäure und -phosphorsäure<sup>62)</sup> lassen sich in die optisch aktiven Komponenten spalten. — Partielle Veresterung des Glycerins erreichen A. Fairbourn und G. E. Foster<sup>63)</sup> über Allyl-p-nitrobenzoat und 3,5-dinitrobenzoat, die sich nach:

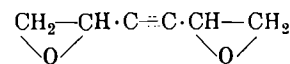


mit Permanganat zu  $\alpha$ -Monoglyceriden oxydieren lassen. R. Delaby und G. Morel<sup>64)</sup> stellen Methylalkylglycerine aus Propenylalkylcarbinolen durch Br-Anlagerung und Verseifung dar. —

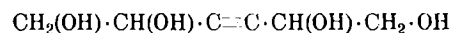
### d) Tetra- und Polyoxyverbindungen.

Durch Kondensation des Pentaerythrits mit Aldehyden bzw. Ketonen erhalten J. Boeseken und Mitarbeiter<sup>65)</sup> Verbindungen des Typus  $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 > \text{CRR}_1)_2$ . Bei tetraedrischer Konfiguration des Pentaerythrits muß das Produkt spaltbar sein, bei pyramidalen müssen cis-trans-Isomere auftreten. Nur im Falle des Dibrenztraubensäurepentaerythrits tritt Spaltung in optisch aktive Komponenten ein, eine Tatsache, die auf ein sehr bewegliches System im Pentaerythrit schließen läßt. — H. Bincer und K. Hess<sup>66)</sup> bringen den Beweis für die Richtigkeit der von Tollens und Wigand<sup>67)</sup> auf-

gestellten Formel für den Pentaerythrit durch Überführung in 2,2 Dimethylpropandiol-1,3. — R. Lespieau<sup>68)</sup> stellt aus dem Acetylendioxyd I



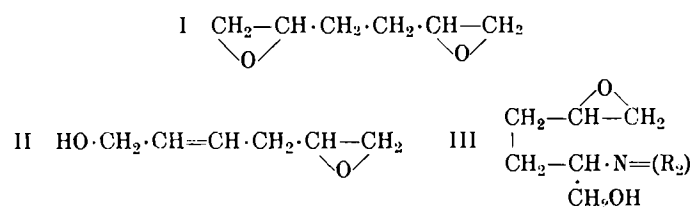
den Acetylenerythrit II



und daraus Dimethylin und Chlormethylin her. — Bei der Einwirkung der gemischten Di-Mg-Verbindung des Acetylens auf Acrolein entstehen Pentinol,  $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$  und die Verbindung  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}:\text{CH}_2$ <sup>69)</sup>.

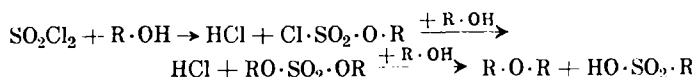
### e) Oxyde:

M. Tiffeneau und J. Lévy<sup>70)</sup> nehmen eingehende Untersuchungen vor über die Isomerisierung der Äthylenoxyde. Die dabei eintretenden Umlagerungen sind geeignet zur Ermittlung des Affinitätsgehaltes und der Wanderungsfähigkeit cyclischer und acyclischer Radikale. (Näheres vgl. Teil A.) J. v. Braun und Mitarbeiter<sup>71)</sup> gewinnen  $\alpha$ -Oxyde aus den Dicarbonsäuren,  $(\text{CH}_2)_x(\text{COOH})_2$ , entsprechenden Cholin [HO.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].  $\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\cdot[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}]$ . Aus Adipinsäure entsteht wenig Dioxyd I; es bilden sich vorzugsweise die unsymmetrischen Produkte II und III.



### f) Äther:

Durch Erhitzen der Alkohole  $\text{CH}_2\text{X}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{X}'$  und  $\text{CH}_2\text{X}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{R}$  mit Sulfurylchlorid erhält L. Blanchard<sup>72)</sup> symmetrische Äther:



Die halogenierten Alkohole<sup>73)</sup>  $\text{CH}_2\text{X}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{X}'$  und  $\text{CH}_2\text{X}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$  lassen sich nach dem früher<sup>74)</sup> beschriebenen Verätherungs-Verfahren nicht methylieren, wohl aber mit p-Toluolsulfonsäuremethylester. —

## 3. Oxoverbindungen.

### a) Aldehyde:

M. Bazlen<sup>75)</sup> stimmt der Ansicht Raschigs bei, wonach die Aldehydverbindungen der schwefligen

<sup>58)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 184, 1329; Chem. Ztrbl. 27, II, 553.

<sup>59)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 179, 1606; 182, 637; Chem. Ztrbl. 25, I, 947; 26, I, 3019; Bull. Soc. chim. France (4) 39, 991; Chem. Ztrbl. 26, II, 1400.

<sup>70)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 39, 763; Chem. Ztrbl. 26, II, 754.

<sup>71)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1941 ff.; Chem. Ztrbl. 26, II, 2587.

<sup>72)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 43, 1194; Chem. Ztrbl. 29, I, 740.

<sup>73)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 43, 824; Chem. Ztrbl. 27, II, 1239.

<sup>74)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 39, 1119; Chem. Ztrbl. 26, II, 2288.

<sup>75)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1470; Chem. Ztrbl. 27, II, 1013. Vgl. G. Schroeter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1616; Chem. Ztrbl. 28, II, 1869; F. Raschig, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 179; Chem. Ztrbl. 28, I, 1017.

<sup>56)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2759; Chem. Ztrbl. 26, I, 1970.

<sup>57)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 58, 1039 ff.; Chem. Ztrbl. 27, I, 2058/59.

<sup>60)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 170, 31; 175, 311; Chem. Ztrbl. 28, I, 194, 2717.

<sup>61)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 690 ff.; Chem. Ztrbl. 26, I, 3459 f.

<sup>62)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 255—272; Chem. Ztrbl. 27, I, 1284/85.

<sup>63)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 3146; Chem. Ztrbl. 27, I, 1443.

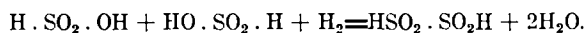
<sup>64)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 176, 1898; 180, 1408; 181, 1146; Bull. Soc. chim. France (4) 39, 220; Chem. Ztrbl. 24, I, 32; 25, II, 390; 26, I, 2687, 2900.

<sup>65)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 787, 1855; Chem. Ztrbl. 28, I, 2371; II, 2451.

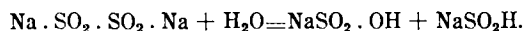
<sup>66)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 537; Chem. Ztrbl. 28, I, 1946. Vgl. Weißenberg, Naturwiss. 15, 995; Schleede, ebenda 15, 970; Chem. Ztrbl. 28, I, 637, 787.

<sup>67)</sup> Liebigs Ann. 265, 316.

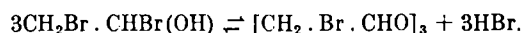
Säure Sulfonsäuren, die der Sulfoxylsäure jedoch Sulfinsäuren seien. Die hydroschweflige Säure muß als Disulfinsäure aufgefaßt werden. Ihre Entstehung aus schwefliger Säure und Zink läßt sich folgendermaßen erklären:



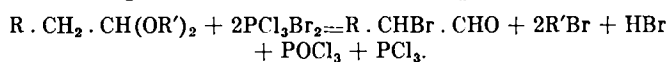
Die Salze der Disulfinsäure werden durch Aldehyde und Ketone gleichfalls unter Wasseraufnahme zerlegt:



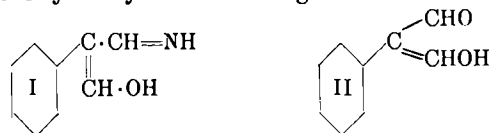
Mit Formaldehyd vereinigen sich die Spaltstücke zu oxymethansulfonsaurem Natrium,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Na}$ , und oxymethylensulfinsaurem Natrium,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Na}$ . H. Stephen<sup>76)</sup> teilt ein neues Verfahren zur Synthese von Aldehyden aus Nitrilen mit, das darin besteht, daß man die Nitrile in ätherischer Lösung mit wasserfreiem Zinnchlorür und Chlorwasserstoff behandelt. Das entstehende Doppelsalz des Aldimins,  $(\text{R} \cdot \text{CH}=\text{NH} \cdot \text{HCl})_2\text{SnCl}_2$ , ist mit Wasser leicht zum Aldehyd verseifbar. J. v. Braun und Mitarbeiter<sup>77)</sup> stellen Aldehyde und Ketone aus Halogenverbindungen mit Hilfe von Trimethylamin und Ozonisieren der so entstehenden, ungesättigten Verbindungen dar. A. Stepanow und Mitarbeiter<sup>78)</sup> erhalten bei der Bromierung von Paraldehyd je nach Menge und Einwirkungsdauer des Broms Mono-, Di-, Tri- und Tetrabrombutyraldehyd. Als Zwischenprodukt kann  $\alpha, \beta$ -Dibromäthylalkohol,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr}(\text{OH})$ , gefaßt werden, aus dessen Bildung der Vorgang folgendermaßen erklärt wird:



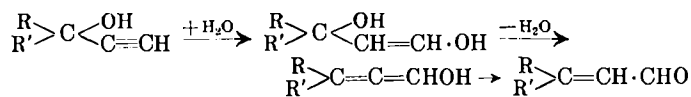
Nach A. Kirmann<sup>79)</sup> entstehen  $\alpha$ -Br-Aldehyde durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3\text{Br}_2$  auf das entsprechende Acetal:



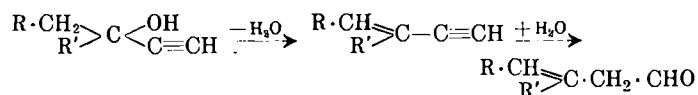
H. Rupe und Mitarbeiter<sup>80)</sup> erhalten durch Hydrierung von Oxymethylenbenzylcyanid das Aldim (I), das leicht in den Oxymethylenphenylacetaldehyd (II) übergeführt werden kann. Dieser reagiert nicht als Dialdehyd, sondern als Oxymethylenverbindung.



Die Umlagerung von Acetylen-carbinolen<sup>81)</sup> zu ungesättigten Aldehyden verläuft nach folgendem Schema:



Für die Entstehung von  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Aldehyden wird folgende Erklärung gegeben:



Über neuartige Aldehydsynthesen mit Diazomethan

<sup>76)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 1874; Chem. Ztrbl. 26, I, 651.

<sup>77)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 235; Chem. Ztrbl. 29, I, 986.

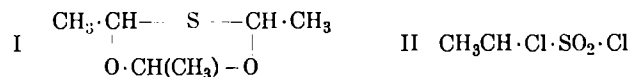
<sup>78)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2533; Chem. Ztrbl. 27, I, 262; Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1718; Chem. Ztrbl. 25, II, 2311.

<sup>79)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 184, 525; Chem. Ztrbl. 27, I, 2405.

<sup>80)</sup> Helv. chim. Acta 10, 299; Chem. Ztrbl. 27, II, 79.

<sup>81)</sup> Helv. chim. Acta 11, 449, 656, 965; Chem. Ztrbl. 28, I, 2811; II, 746, 2343.

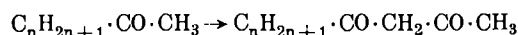
vgl. den Aufsatz von F. Arndt<sup>82)</sup> in dieser Zeitschrift. E. Fromm und Mitarbeiter<sup>83)</sup> berichten über die verschiedenen Formen des Trithioacetaldehyds und über den Mechanismus seiner Umlagerung. — Durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die salzsaure Lösung von Acetaldehyd erhalten E. Müller und Mitarbeiter<sup>84)</sup> Monothioparaldehyd (I); aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd durch Einleiten von  $\text{Cl}_2$   $\alpha$ -Chloräthansulfochlorid (II). —



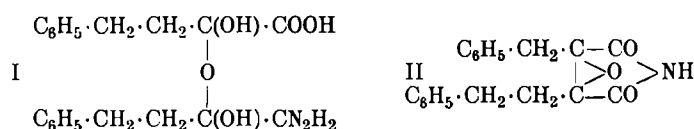
Da die Oxotetrazine, Derivate des Glyoxals, erwartungsgemäß kristallin-flüssige Eigenschaften zeigen, muß nach D. Vorländer und Mitarbeiter<sup>85)</sup> für diese Verbindungen die lineare Azofornel zutreffen. —

### b) Ketone:

G. T. Morgan und E. Holmes<sup>86)</sup> stellen 1,3-Diketone nach der Claisen'schen Reaktion her



wobei  $n = 7$  bis  $n = 19$  ist. V. Grignard und Mitarbeiter<sup>87)</sup> kondensieren Aldehyde und Ketone mit gemischten Mg-Alkoholaten,  $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{X}$ . Die Aldehyde erleiden Aldol- oder Esterkondensation:  $2\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array} = \text{R} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ , die Ketone ergeben Ketole. — S. Skraup und Mitarbeiter<sup>88)</sup> prüfen das Verhalten von Mono- und Diketonen bei Überhitzung. Fettaromatische Monoketone zeigen sich bis über  $300^\circ$  beständig. Von Diketonen werden solche mit 1,4-, 1,5-, 1,6- und 1,7-Stellung untersucht, von denen die mit endständigem Aryl gut definierte Zersetzungsprodukte liefern. Es treten häufig Ringschlüsse ein. — Aus Phenylloxycarbonsäureamid und Natronlauge hat J. Bougault<sup>89)</sup> eine Verbindung erhalten<sup>90)</sup>, der er die Formel I eines Ketonhydratoxydes erteilte. Neuere Untersuchungen bestätigen die Formel:



Dem mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure erhaltenen Imid wird die Formel II erteilt. Über die weiteren Umwandlungen dieses Stoffes vgl. Original. — A. Faworski<sup>91)</sup> berichtet über molekulare Umlagerungen von  $\alpha$ -Ketonalkoholen. Äthylbutyrylcarbinol,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , ergibt Propylpropionylcarbinol; Methylpropionylcarbinol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow$  Äthylacetylcarbinol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ; Octenol-

<sup>82)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1107—1124; Chem. Ztrbl. 28, I, 2824; Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 44; Chem. Ztrbl. 29, I, 1003; Ztschr. angew. Chem. 40, 1099; Chem. Ztrbl. 27, II, 2398.

<sup>83)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1916; Chem. Ztrbl. 26, I, 49.

<sup>84)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 116, 175.

<sup>85)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 849; Chem. Ztrbl. 27, I, 2819.

<sup>86)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2891; Chem. Ztrbl. 26, I, 2182.

<sup>87)</sup> Ann. Chim. (10) 9, 5; Chem. Ztrbl. 28, I, 1958.

<sup>88)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2488; Chem. Ztrbl. 26, I, 903.

<sup>89)</sup> Bull. Soc. chim. France 37, 1420; Chem. Ztrbl. 26, I, 1155; Compt. rend. Acad. Sciences 180, 1944; Chem. Ztrbl. 25, II, 1597.

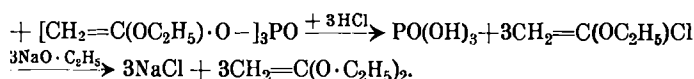
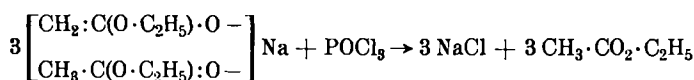
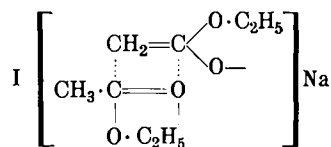
<sup>90)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 156, 236; Chem. Ztrbl. 13, I, 918.

<sup>91)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 39, 216; Chem. Ztrbl. 26, I, 2910; Compt. rend. Acad. Sciences 182, 221; Chem. Ztrbl. 26, I, 2335.

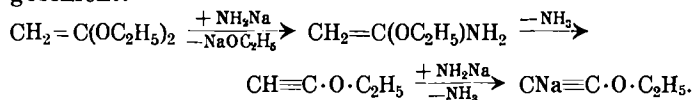
oxyd,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$  Methyl-tert.-butylacetylcarbinol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{OH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Die Alkoholoxyde werden allgemein als Zwischenstufe angesehen.

### c) Ketene:

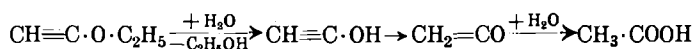
Zu dem von H. Scheibler<sup>92)</sup> in dieser Zeitschrift gegebenen Bericht über Kohlenoxyd und zweiwertigen Kohlenstoff ist folgendes nachzutragen: Ketenacetale entstehen, wenn man die primären Reaktionsprodukte gemäß I mit  $\text{POCl}_3$  und dann mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  behandelt.



Bei der Einwirkung von  $\text{NaNH}_2$  auf das Ketenacetal geschieht:

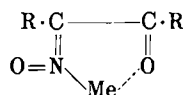


Ferner:

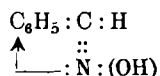


### d) Oxime:

Die Meisenheimerschen Arbeiten<sup>93)</sup> über die Konfiguration der Oxime hatten ergeben, daß den  $\alpha$ -Oximen die Syn-, den  $\beta$ -Oximen die Antikonfiguration zukommt. Zur Beseitigung der daraus sich ergebenden Schwierigkeit für die Formulierung der inneren Schwermetallkomplexsalze der bisher als  $\alpha$ -Oxime bezeichneten Verbindungen nehmen P. Pfeiffer und Mitarbeiter<sup>94)</sup> an, daß das Metall nicht am Oximsauerstoff, sondern am Stickstoff hänge, gemäß beistehender Formel für die

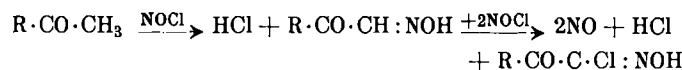


$\alpha$ -Monoxime. In den  $\alpha$ -Dioximen wäre das Metall beiderseits an Stickstoff gebunden. W. Hieber und F. Leuter<sup>95)</sup> erklären sich diese Verhältnisse mit der Annahme, daß die Nebenvalenz des Oximstickstoffs in den Aldoximen, die dem Hydroxyl gerade entgegengesetzt ist, von dem negativen Phenyl mehr oder weniger beansprucht wird. Diese Wirkung pflanzt sich auf die

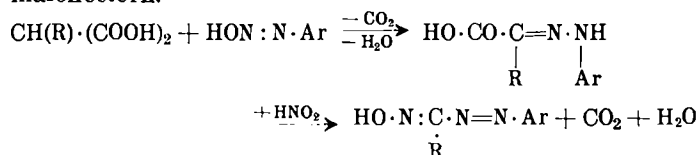


OH-Gruppe fort und begünstigt die Dissoziation des Wasserstoffs. In der  $\beta$ -Form ist das freie Elektronenpaar des Stickstoffs dem direkten Einfluß des Phenylrestes entzogen. — Auf die umfangreichen Arbeiten von

O. L. Brady und Mitarbeitern<sup>96)</sup> über die Isomerie der Oxime und von G. Ponzio und Mitarbeitern<sup>97)</sup> über Dioxime, die eine ausgedehnte Reihe von Einzelergebnissen bringen, kann hier aus Raumangel nicht näher eingegangen werden. — P. W. Nöber und A. v. Friedolsheim<sup>98)</sup> entdecken eine neue Art von Umlagerung an Oximen. Der p-Toluolsulfoester des Benzylmethylketoxims läßt sich allein durch Alkohol umlagern und ergibt unter Abspaltung der Acetylgruppen p-toluolsulfosaures Benzylamin. Analog verläuft die Umlagerung des o-Nitro-benzylmethylketoximbenzol-(bzw. p-toluol)sulfoesters. Man erhält bei dieser Umlagerung zum Unterschied von der Beckmannschen aus dem Oxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ , ein Aminoketon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , wobei besonders auffallend ist, daß der Benzylrest nach wiederholtem Stellungswechsel am gleichen Kohlenstoffatom wiedererscheint. Die neue Umlagerung ist auf die Oxime aller Ketone mit der Gruppierung  $\text{CH}_3\text{CO}$  anwendbar, sofern sie die richtige sterische Konfiguration besitzen. — Nach F. Feigl und Mitarbeitern<sup>99)</sup> ist die Atomgruppierung  $\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{NOH}$  für die Bildung wasserunlöslicher Kupfersalze notwendig. — H. Rheinboldt und Mitarbeiter<sup>100)</sup> studieren die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Oxime. Der als „Nitroschlorierung“ bezeichnete Vorgang spielt sich folgendermaßen ab:



Bei aromatischen Aldoximen tritt unter Bildung der Hydroxamsäurechloride intensive Grünfärbung ein. In der aliphatischen Reihe gelingt es in mehreren Fällen, die Zwischenprodukte  $\text{R} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{NO}$  zu fassen, die sich in die Hydroxamsäurechloride umlagern. Ketoxime bilden blaue, stechend riechende Chlornitrosoverbindungen,  $\text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{Cl}(\text{NO}) \cdot \text{R}'$ , die durch Oxydation oder Belichten die entsprechenden Chlornitroverbindungen,  $\text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{Cl}(\text{NO}_2) \cdot \text{R}'$ , meist farblose, angenehm riechende Öle geben. Th. K. Walker<sup>101)</sup> findet eine neue Synthese von Arylazoaldoximen aus Diazoniumsalzen in Gegenwart von salpetriger Säure und Alkylmalonestern.



M. Ishibashi<sup>102)</sup> reduziert  $\gamma$ -i-Nitroso-valeriansäure und  $\alpha$ -i-Nitrosopropionsäure elektrolytisch zu den entsprechenden Aminosäuren. Ebenso läßt sich Benzildioxim zum Diamin reduzieren. [A. 171.]

(Fortsetzung folgt.)

<sup>96)</sup> Journ. chem. Soc. London 125, 547, 1060, 1087, 1418; 127, 844, 1357, 2414, 2427; 1926, 1918, 2386, 2403, 2411; 1927, 874, 894; Chem. Ztrbl. 24, I, 2693; II, 462, 1343; 25, II, 288, 2268; 26, I, 1166; II, 2569, 3091; 27, I, 417.

<sup>97)</sup> Gazz. chim. Ital. 54, 887; 55, 27, 67, 311, 323, 453, 688, 698; 56, 247, 256, 490, 701, 705, 709, 713, 723, 728, 733, 746, 757; 57, 117, 124; Chem. Ztrbl. 25, I, 839, 2071; II, 1849; 26, I, 64, 949; II, 2690; 27, I, 2987; II, 55.

<sup>98)</sup> LIEBIGS Ann. 449, 109; Chem. Ztrbl. 26, II, 2818.

<sup>99)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2294; Chem. Ztrbl. 26, I, 921.

<sup>100)</sup> LIEBIGS Ann. 444, 113; 451, 161, 273; 455, 300; Chem. Ztrbl. 25, II, 1870; 27, I, 1304 ff.

<sup>101)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 1860; Chem. Ztrbl. 26, I, 68.

<sup>102)</sup> Trans. Amer. elektrochem. Soc. 45, 335; Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 8 u. 9; Chem. Ztrbl. 24, II, 22; 26, I, 1794.

<sup>92)</sup> LIEBIGS Ann. 458, 1—39; Chem. Ztrbl. 27, II, 2593; Ztschr. angew. Chem. 40, 1072.

<sup>93)</sup> LIEBIGS Ann. 446, 205; Chem. Ztrbl. 26, I, 1992.

<sup>94)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 103; Chem. Ztrbl. 28, I, 1035.

<sup>95)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2296, 2310; Chem. Ztrbl. 28, I, 4345.