

Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. II.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 4. November 1929.)

Fortsetzung und Schluß aus Heft 5, S. 108.

B. Spezieller Teil. I. Aliphatische Reihe.

7. Cyangruppe: a) Allgemeines. b) Cyanide und Isocyanide. c) Cyanate und Isocyanate. d) Sulfocyanate. e) Komplexe Cyanide. 8. Kohlensäuregruppe: a) Carbaminsäurederivate. b) Schwefelkohlenstoffderivate. c) Harnstoffgruppe. Harnstoffderivate. Thioharnstoffe. Guanidine. Purine.

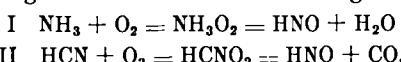
7. Cyanderivate.

Allgemeines.

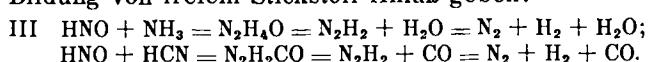
L. Birkenbach und Mitarbeiter³⁷⁸⁾ messen die Zersetzungsspannungen von Halogenen und Pseudo-halogenen. Es ergibt sich folgende Reihe: TeCN—SeCN—J—SCN—Br—N—Cl—OCN (Cyanatrest)—CNO (Knallsäurerest)—F. Zum Nachweis komplexer Halogen- und Pseudo-halogenionen wird die potentiometrische Titration nach E. Müller benutzt. An Stellen, die einem Trihalogenid entsprechen, ändert sich das Potential sprunghaft, und es ergibt sich die Existenz folgender Salze in Lösung: KJ₂, K(SeCN)J₂, K(SeCN)₂J, K(SeCN)₃.

Cyanide und Isocyanide.

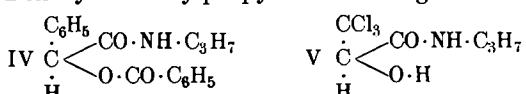
C. J. Enklaar³⁷⁹⁾ leitet aus Regelmäßigkeiten der Schmelz- und Siedepunkte von Methylquecksilberhalogeniden die Formel H(CN) für die gewöhnliche Blausäure ab, für die labile Blau- oder Isocyanwasserstoff-säure wird die Formel H₂(CN)₂ angenommen. Isocyanwasserstoffsäure³⁷⁸⁾ bildet sich aus Na₃Fe(CN)₆ mit wenig H₂SO₄ und aus Hg(CN)₂ mit H₂S. — L. Andrusow³⁷⁹⁾ zieht einen Vergleich zwischen der katalytischen Oxydation von HCN und NH₃ bei Temperaturen unter 450° bis 500°. Folgende Parallele scheint möglich:



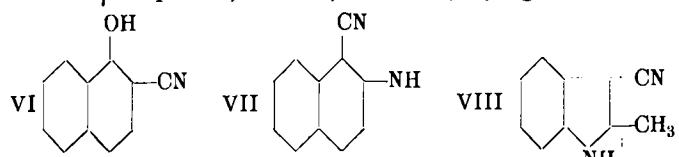
Das HNO geht in Stickoxyd und Wasserstoff über: II 2HNO = H₂ + 2NO. Das Nitroxyl kann nach III zur Bildung von freiem Stickstoff Anlaß geben:



Von den umfangreichen Arbeiten M. Passerini³⁸⁰⁾ über Isonitrile seien hier nur die Umsetzungen mit Propylisonitril erwähnt, das mit Benzaldehyd und Benzoesäure Benzoylmandelylpropylamid IV ergibt.



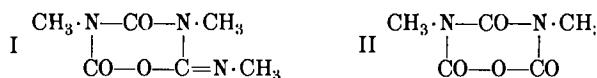
Mit Chloralhydrat reagiert das Isonitril unter Bildung von Trichlorlactylpropylamid V. — Die Additionsprodukte von Hg-Fulminat mit KCN und KJ reagieren mit α- und β-Naphthol, Phenol, Resorcin, Pyrogallol und Indolen unter Bildung von Nitrilen, z. B. VI, VII und VIII³⁸¹⁾.



³⁷⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2377; Chem. Ztrbl. 26, I, 1798.
³⁷⁷⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 414; Chem. Ztrbl. 26, II, 559.
³⁷⁸⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 889; Chem. Ztrbl. 26, I, 1798.
³⁷⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 458; Chem. Ztrbl. 26, I, 2677.
³⁸⁰⁾ Gazz. chim. Ital. 54, 667; 55, 555, 721; 56, 365, 826; Chem. Ztrbl. 25, I, 45; 26, I, 659, 915; II, 2591; 27, I, 1949.
³⁸¹⁾ Gazz. chim. Ital. 56, 829; Chem. Ztrbl. 27, I, 1957.

Cyanate und Isocyanate.

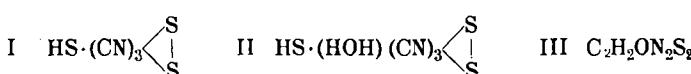
Aus K-i-cyanat stellen K. H. Slotta und Mitarbeiter³⁸²⁾ durch Alkylierung mit Dialkylsulfat oder Toluol-p-sulfonsäurealkylester i-Cyanate her. Umsetzungen von Methylisocyanat unter dem Einfluß von Triäthylphosphin führen außer zu Trimethylisocyanat zu den abnormalen Polymerisationsprodukten I und II³⁸³⁾.



Die aus I mit Methyl-, Äthyl- und Phenylmagnesiumbromid³⁸⁴⁾ entstehenden Verbindungen bilden Oxoniumsalze, Perchlorate und Perbromide. (Über die weiteren Umsetzungen vgl. Original.) Methylisocyanat gibt mit Stickstoffwasserstoffsäure Methylaminoameisensäureazid; mit Blausäure entsteht Methylaminoformylcyanid, CH₃·NH·CO·CN; mit zwei Mol. HCN bildet sich N,N'-Dimethylallophancyanid, CH₃·NH·CO·N(CH₃)·CO·CN, das mit Säure Dimethylparabansäure, mit Sodalösung Dimethyloxamid und mit Hydroxylamin ein Amidoxim, CH₃·NH·CO·N(CH₃)·CO·C(NH₂)·N·OH liefert.

Sulfocyanate.

G. M. Dyesen³⁸⁵⁾ studiert den Einfluß von Halogen-, Methyl- und Nitrogruppen als Substituenten in Phenylsenfölderivaten auf den Geruch und versucht eine Theorie der Geruchswahrnehmung zu geben. — B. Meili³⁸⁶⁾ gewinnt durch Einwirkung von NaOH auf Pseudo-sulfocyanwasserstoff I Sulfocyanat und die Salze zweier bisher unbekannten Säuren, der Hydropseudosulfocyan-säure II und der Oxypersulfocyan-säure III.



A. Hantzsch³⁸⁷⁾ berichtet über Rhodanaceton, seine Isomeren und Polymeren³⁸⁸⁾.

Komplexe Cyanide.

F. Hölz³⁸⁹⁾ und Mitarbeiter³⁸⁹⁾ alkylieren Ferrocyanwasserstoffsäure und untersuchen die Additionsfähigkeit (CH₃·X, (CH₃)₂SO₄, AgJ) und die Wasserbeständigkeit dieser sich als Nichteletrolyte erweisen den, den Estern analogen Verbindung. Die genannten Eigenschaften nehmen mit der Größe der Alkyle ab. Bei der Methylverbindung findet Ersatz einer CH₃·CN-

³⁸²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1320; Chem. Ztrbl. 25, II, 1025.

³⁸³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 295 ff.; Chem. Ztrbl. 27, I, 1681.

³⁸⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1011 ff.; Chem. Ztrbl. 27, I, 3099 ff.

³⁸⁵⁾ Perfumery essent. Oil Record 19, 88; Chem. Ztrbl. 28, I, 2939; Perfumery essent. Oil Record 19, 171, 341; Chem. Ztrbl. 28, II, 2007.

³⁸⁶⁾ Annali Chim. appl. 17, 74; Chem. Ztrbl. 27, II, 45.

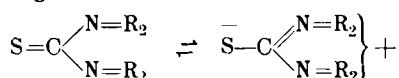
³⁸⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1776; Chem. Ztrbl. 28, II, 1884.

³⁸⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2537; 61, 574; Chem. Ztrbl. 28, I, 926, 2830; vgl. dazu E. Söderbäck, LIEBIGS Ann. 465, 184; Chem. Ztrbl. 28, II, 1564.

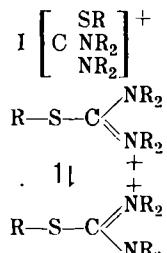
³⁸⁹⁾ Monatsh. Chem. 48, 71; Chem. Ztrbl. 27, II, 1018

Thioharnstoffe.

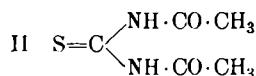
Für n-Thioharnstoffe nehmen H. Lecher und Mitarbeiter⁴⁰⁴⁾ folgende Tautomerie an:



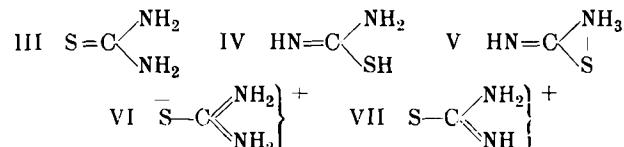
Der Sitz der positiven Ladung in dem Thioroniumion I können das S-Atom, das C-Atom oder eins der N-Atome



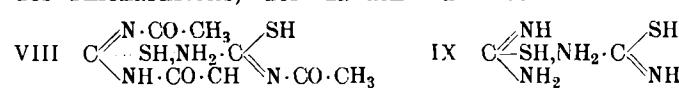
sein. Auf Grund der Eigenschaften dieser Stoffe und ihrer Umwandlungen, sowie durch Vergleich mit verwandten Verbindungen wird die Ansicht vertreten, daß die Doppelbindung zwischen den beiden N-Atomen oszilliert, was physikalisch nur einer periodischen Änderung von Elektronenbahnen entsprechen würde. — Da symmetrischer Diacetylthioharnstoff vollkommen neutral ist, wird ihm die Formel II und somit dem Thio-



harnstoff Formel III zugesprochen⁴⁰⁵⁾. Dagegen schreiben H. Rivier und J. Borel⁴⁰⁶⁾ auf Grund der Absorptionsspektren den Thioharnstoffen nicht die symmetrische Strukturformel III, sondern eine der Formeln IV bis VII zu:



Eine noch andere Ansicht über die Struktur der Thioharnstoffe vertritt A. Hugershoff⁴⁰⁷⁾, der bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf Thioharnstoff die Verbindung VIII erhält, der die Konstitution einer salzartigen Verbindung zwischen Mono- und Diacetylthioharnstoff erteilt wird. Entsprechend wird Thioharnstoff (IX) selbst als bimolekulare salzartige Verbindung mit sich selbst aufgefaßt. Dafür spricht auch die Schmelzpunktneridigung nach einmaligem Schmelzen des Thioharnstoffs, der danach nur noch ein Mono-



acetyl derivat liefert. Der Mechanismus der Bildung der Diacetylverbindung läßt sich am besten erklären, wenn man die Addition von Acetanhydrid an die Doppelbindung der i-Form des Thioharnstoffs annimmt. P. C. Guha und S. C. Dey⁴⁰⁸⁾ kondensieren Thiocarbohydrazid mit Monoketonen, Diketonen und Aldehyden. Mit Monoketonen und -aldehyden entstehen normale Dihydrazide (X und XI), mit Benzil, Acenaphthenechinon, Campherchinon und Alloxan Verbindungen der



⁴⁰⁴⁾ LIEBIGS Ann. 445, 35, 77; Chem. Ztrbl. 26, I, 354 ff.

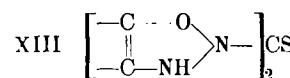
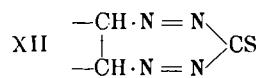
⁴⁰⁵⁾ LIEBIGS Ann. 456, 192; Chem. Ztrbl. 27, II, 1247.

⁴⁰⁶⁾ Helv. chim. Acta 11, 1219; Chem. Ztrbl. 29, I, 871.

⁴⁰⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2477; Chem. Ztrbl. 26, I, 1526.

⁴⁰⁸⁾ Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 2, 225; Chem. Ztrbl. 26, I, 2691.

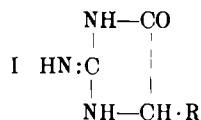
Form XII, mit Phentanthrenchinon, β -Naphthochinon und Isatin Verbindungen der Form XIII. Mit Thiocarbo-



hydraziden bilden sich Heteroringe⁴⁰⁹⁾. Aus Hydrazinhydrat und CS₂ entsteht Dithio-p-urazin, das sich mit HgO zu p-Urazin entschwefeln läßt. Ebenso reagiert K-Äthylxanthat. K-Rhodanid gibt mit Thiocarbohydrazid Thiocarbonamid.

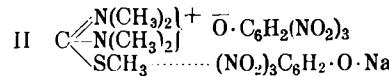
Guanidine.

Nach E. Abderhalden und Mitarbeiter⁴¹⁰⁾ reagieren α -Aminosäureester leicht mit Guanidin zu

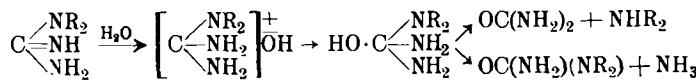


Verbindungen vom Typus I. — O. Meyerhof und Mitarbeiter⁴¹¹⁾ führen die enzymatische Spaltung von Guanidinphosphorsäuren der quergestreiften Muskulatur durch. Die Spaltung von Kreatinphosphorsäure im Wirbeltiermuskel (Phosphagen) und Argininphosphorsäure im Crustaceenmuskel wird durch Fluorid gehemmt, durch Kohlehydrate verlangsamt. Die Argininphosphorsäure wird bei der Kontraktion im Muskel gespalten und bei Erholung in Sauerstoff zurückgebildet.

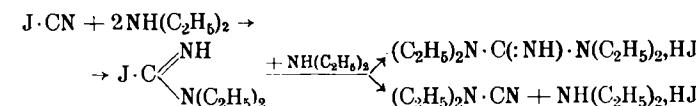
— Hexaäthylguanidiniumpikrat bildet nach H. Lecher und Mitarbeiter⁴¹²⁾ wie die entsprechenden Methylverbindungen Molekülverbindungen z. B. mit Na-Pikrat. Die Guanidiniumverbindungen besitzen also zwei Additionszentren. Auch Pentamethylthiuroniumpikrat verhält sich so (II). Für den Reaktionsmechanismus der



Hydrolyse von Guanidinen⁴¹³⁾ wird folgendes Schema entworfen:



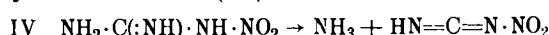
Die Reaktion von Jodcyan mit überschüssigem NH(C₂H₅)₂ verläuft nach:



— Nach F. L. Davis und A. J. J. Abrams⁴¹⁴⁾ zerfällt Nitroguanidin mit konzentrierter H₂SO₄ nach III.



Die schwefelsaure Lösung ist ein gutes Nitriermittel, dessen Wirksamkeit wahrscheinlich auf der Bildung von Nitrocyanamid beruht (IV).



⁴⁰⁹⁾ Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 1, 141; Chem. Ztrbl. 25, I, 45.

⁴¹⁰⁾ Ztschr. physiol. Chem. 173, 51; Chem. Ztrbl. 28, I, 1021.

⁴¹¹⁾ Biochem. Ztschr. 196, 22; Chem. Ztrbl. 28, II, 1102.

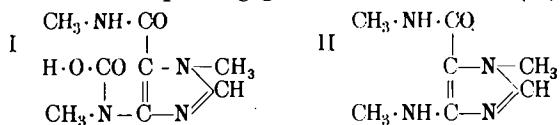
⁴¹²⁾ LIEBIGS Ann. 445, 61; 455, 139; Chem. Ztrbl. 26, I, 357; 27, II, 916.

⁴¹³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 167, 163; 176, 43; Chem. Ztrbl. 27, II, 1469; 28, II, 36; vgl. Schotte, Ztschr. physiol. Chem. 174, 119; Chem. Ztrbl. 28, I, 1962.

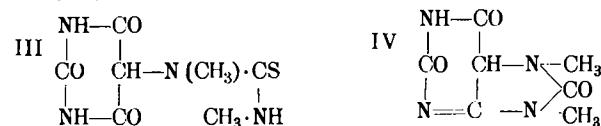
⁴¹⁴⁾ Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 61, 437; Chem. Ztrbl. 27, I, 2295.

Purine.

H. Biltz und Mitarbeiter⁴¹⁵⁾ können zeigen, daß die alkalische Spaltung des Kaffeins durch Kaffeidincarbonsäure I an der 1,2-Stelle erfolgt. Durch Kohlensäureabspaltung geht aus I Kaffeidin (II) hervor.



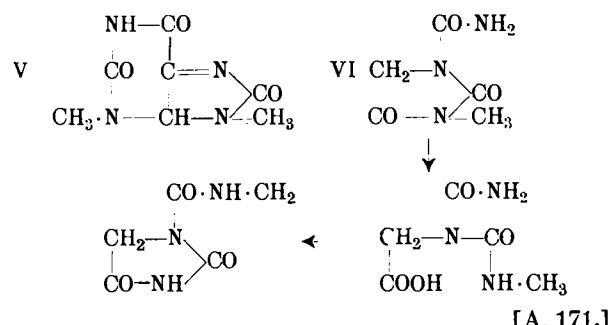
Einwirkung von Jod auf 7,9-Dimethyl-8-thiopseudoharnsäure (III) ergibt 7,9-Dimethyl-3,4-isoharnsäure (IV)⁴¹⁶⁾.



⁴¹⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1409; Chem. Ztrbl. 28, II, 565.

⁴¹⁶⁾ LIEBIGS Ann. 457, 103 ff.; Chem. Ztrbl. 27, II, 1842 ff.

Ferner gelingt der Aufbau der 3,9-Dimethyl-4,5,7-isoharnsäure (V) aus 3,9-Dimethylharnsäure über mehrere Zwischenstufen. Der Abbau der 3,9-Dimethylharnsäure liefert als Endprodukt (VI) 1-Carbamyl-3-methylhydantoin, für dessen Isomerisierung folgendes Schema aufgestellt wird:



[A. 171.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Mitteldeutschen Chemiedozenten.

Jena, 26. Oktober 1929.

Es wurden die folgenden Vorträge gehalten:

M. Dolch, Halle: „Kryohydratische Schnellmethode zur Wasserbestimmung.“ —

B. Rassow, Leipzig: „Über die Konstitution der Viscose.“ (Nach Versuchen von Dr. Walter Ahnelt.)

Zusammenfassung. 1. Cellulosexanthogenate geben selektive Absorptionsspektren ähnlich wie Äthylxanthogenat und Tri-thiocarbonat.

2. Das Lichtabsorptionsvermögen der Viscose nimmt mit zunehmender Reifedauer ab. Hauptsächlich wird das selektive Spektrum in der Gegend der Schwingungszahl 3300 kleiner. Dies Verhalten erklären wir durch Aufrichtung der C=S-Gruppe infolge der Anlagerung von H₂O oder NaOH. Die Anlagerung von NaOH findet nicht, wie bisher meist angenommen wurde, an dem Celluloserest statt.

3. NaOH ist ionisiert und lagert sich daher schneller an als H₂O. Daher schnellere Lösung der Viscose in NaOH als in H₂O.

4. Der Zerfall des Natriumsalzes der Cellulose-Xanthogenäure wird durch NaOH verlangsamt, weil die elektrolytische Dissoziation zurückgedrängt wird. — Freie Cellulose-Xanthogenäure ist viel unbeständiger als das Natriumsalz: Rückbildung der Cellulose durch starke Säuren (Kunstseide).

5. Nach Anlagerung von NaOH verhält sich das Cellulosexanthogenat wie das Salz einer zwei-basischen Säure. Der Dissoziationsgrad der beiden Stufen ist verschieden; schwache Säuren tauschen nur das Na der ersten Stufe aus: Fällung des Natriumsalzes der zweiten Stufe und wahrscheinlich Anhydrisierung, da die ausfallende gereinigte Viscose nach dem erneuten Lösen ein starkes selektives Absorptionsspektrum aufweist.

6. Durch Fällung mit starkem Alkohol werden aus Viscose Xanthogenat-Salzgemische abgeschieden.

7. Die Veränderung des Spektrums der Viscose beweist, daß schon mit dem Lösen chemische Änderungen eintreten und nicht erst in der optimalen Reifungszeit.

8. Die kolloidalen Veränderungen stehen mit den chemischen in ursächlichem Zusammenhang.

9. Durch die Anlagerung von NaOH an das Cellulosexanthogenat wird in Laugen bis zu 8% NaOH die Reifungszeit verlängert. Laugen höherer Konzentration verkürzen sie wiederum, da sie dehydratisierend wirken.

10. Reines Natriumhydroxyd verdünnt sich in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre bis auf 8% NaOH.

11. Salzlösungen fällen Viscose einerseits durch Dehydratisierung, andererseits um so stärker, je stärker sauer sie reagieren. —

C. Weygand, Leipzig: „Elektrische Doppelbrechung organischer Flüssigkeiten.“ —

A. Lottermoser, Dresden: „Ultramikroskopische Studien über die Wanderungsgeschwindigkeit disperter Teilchen und ihre Beeinflussung durch indifferenten Substanzen und Elektrolyte“ (nach Versuchen von Dipl.-Ing. Riedel).

An der Grenzfläche zweier Phasen bildet sich in der Regel eine Potentialdifferenz aus, deren Sinn sich nach der Cohnschen Ladungsregel richtet, so daß die Phase mit höheren Dielektrizitätskonstanten sich gegen die andere positiv auflädt. Es ist demnach nicht merkwürdig, daß meistens andere Phasen sich gegen Wasser negativ aufladen. Diese Ladung kann aber nach den von Perrin gefundenen Gesetzen der Kontakt-elektrisierung durch Elektrolyte, also Ionen-Wirkung, starke Änderung, ja Umladung erfahren.

Die Messung dieser Ladung kann an einer frei beweglichen dispersen Phase durch Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit derselben in einem von außen angelegten Potentialgefälle entweder makroskopisch durch Messung der Geschwindigkeit der Grenzfläche zwischen dispersem System und Dispersionsmittel oder ultramikroskopisch durch Verfolg der Bewegung eines Teilchens im Potentialgefälle geschehen. Wir wählten den letzteren Weg und arbeiteten mit Gleichstrom. Dabei muß die Ladung der Glaswand der Beobachtungsküvette, die ebenfalls negativ ist, mit berücksichtigt werden. Dies geschieht nach einer Gleichung von von Smoluchowski¹⁾.

Die Untersuchungen wurden an einem Chromsol durchgeführt, dessen Teilchen mit einer linearen Ausdehnung von 140 $\mu\mu$ meist positiv, in anderen Fällen aber auch negativ geladen waren. Über die Darstellung desselben und die mit derselben in Beziehung stehende Ladung wird an anderer Stelle berichtet werden. Das Sol war sehr rein und besaß eine spez. Leitfähigkeit von $4,62 \cdot 10^{-6}$ rez. Ω gegenüber $3,21 \cdot 10^{-6}$ rez. Ω für das verwendete Leitfähigkeitswasser.

1 a. Setzt man zu je 20 cm³ eines negativen Chromsols 2, 8, 20, 40 bzw. 80 Tropfen eines käuflichen Formalins, so wird mit steigendem Zusatz das Chromsol umgeladen, das ζ erreicht ein positives Maximum, nimmt dann ab und strebt asymptotisch einem Grenzwerte zu. Auch das ζ der Glaswand wird noch positiv umgeladen und erreicht einen Grenzwert.

1 b. Bei Zusatz von steigenden Formalinmengen zu immer derselben Solmenge von 20 cm³ wird sowohl das negative Potential der Chromteilchen als das der Wand vermindert, es tritt aber keine Umladung ein. Man kann von einer Gewöhnung der Grenzfläche an den Zusatz sprechen. Mit dem größten Zusatz geht im Falle a wie b Fällung des Chroms Hand in Hand.

2. Leitet man Sauerstoff durch ein positives Chromsol, so nimmt die Ladung ab, bis Flockung eintritt. Ein negatives Sol wird durch O₂ noch negativer. Die negative Ladung der Glaswand nimmt durch O₂ ab.

3. Setzt man zu immer neuen Mengen eines positiven Chromsols steigende Mengen NaOH, so tritt schnell Umladung des Chromsols ein, die Kurve erreicht ein Maximum und fällt

¹⁾ Siehe z. B. Kruyt und van Arkel, Kolloid-Ztschr. 32, 91 [1923].