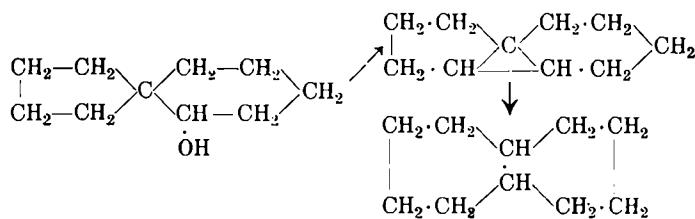


meren Dekaline und deren Derivate⁴⁸). N. Zelinsky und Mitarbeiter⁴⁹) dehydrogenisieren Dekalin durch Überleiten über platinisierte, aktive Holzkohle. Derselbe Katalysator bewirkt bei tieferer Temperatur wieder Hydrierung. Bei der heterogenen Katalyse ändert sich die Aktivierungsenergie, wenn man Katalysatoren verschiedener chemischer Natur nimmt; sie bleibt bei Anwendung des gleichen Katalysators für verschiedene Verbindungen unverändert. Platin besitzt die größte Aktivierungsenergie (18 725 cal), dann folgen Palladium (15 780 cal) und Nickel (9850 cal). Für die Dehydrierung mehrkerniger, nichtkondensierter Ringe ergibt sich, daß die Kohlenwasserstoffe der Dicyclopentylreihe katalytisch nicht dehydrierbar sind. Die durch Reduktion von Cyclopentanonen mit Na entstehenden bicyclischen Alkohole sind Dicyclopentylderivate; die ihnen entsprechenden Halogenide erleiden bei der Reduktion Umlagerung zum System des Dekahydronaphthalins.



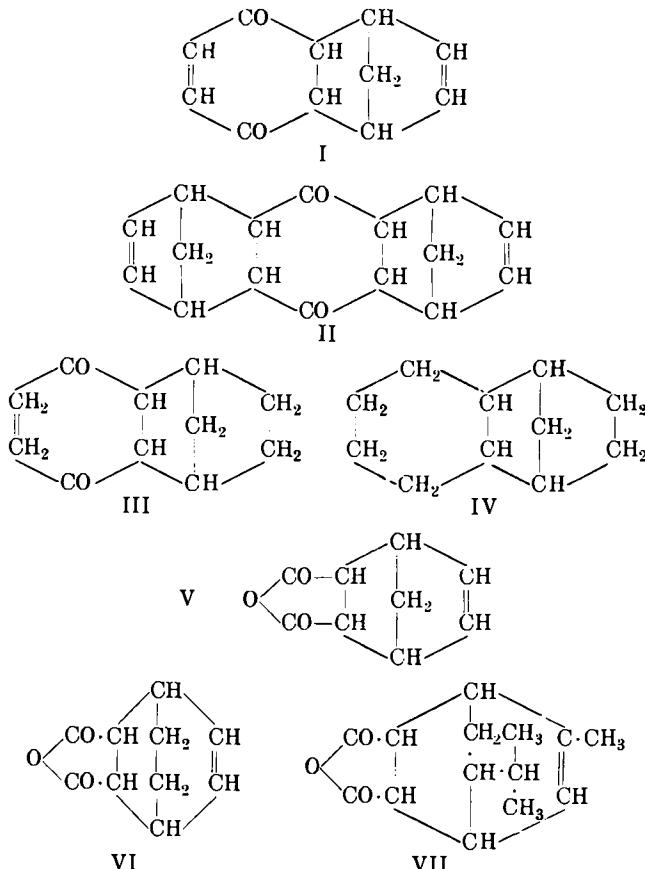
Nach O. Diels und Mitarbeitern⁵⁰) sind die von Albrecht⁵¹ und von Staudinger⁵²) für die Anlagerungsprodukte von Cyclopentadien an p-Chinon aufgestellten Formeln nicht richtig. Die dabei entstehenden Produkte sind als „Endomethylenverbindungen“ I und II aufzufassen, mithin als hydrierte Naphtho- bzw. Anthrachinonderivate mit eingebauten Methylen-

⁴⁸) Vgl. F. W. Kay u. N. Stuart, Journ. chem. Soc. London 1926, 3038.

⁴⁹) Ztschr. physikal. Chem. 126, 267; Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1249; 57, 669.

⁵⁰) LIEBIGS Ann. 460, 98. ⁵¹) Ebenda 348, 31 [1906].

⁵²) Die Ketene, Stuttgart 1912, 59.



brücken, denn aus I entsteht bei der katalytischen Hydrierung erst III und dann IV; aus II der vollständig hydrierte Kohlenwasserstoff. Butadien lagert sich ebenfalls leicht an α -Naphthochinon an zu Δ^2 -Tetrahydroanthrachinon. Auch Malein-, Citracon-, Itaconsäureanhydrid lagern sich glatt an Butadien, Cyclopentadien (z. B. zu V), auch an Cyclohexadien (z. B. zu VI) und Phellandren (z. B. zu VII) an.

(Fortsetzung folgt.)

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Gesellschaft Erlangen.

Vorsitzender für die Sitzungen vom 10. Januar bis 30. Mai: G. Scheibe.

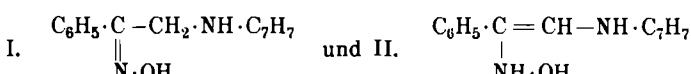
Sitzung am 10. Januar 1930. G. Herzberg, Univ. Bristol: „Die Bedeutung der modernen Spektroskopie für die Chemie.“

Sitzung am 15. Januar 1930. G. Ettisch, Berlin: „Zur physikalischen Chemie der Proteine.“

Sitzung am 5. Februar 1930. G. Scheibe: „Die Absorption einfacher organischer Moleküle im Schumann-Ultraviolet.“

Sitzung am 12. Februar 1930. M. Busch: „Zur Kenntnis der Oximisomerie.“

Vortr. hat in Gemeinschaft mit Rob. Kämmerer den experimentellen Nachweis erbringen können, daß die bei der Oximierung des Phenacyl-p-toluidins entstehenden beiden Oxime nicht Stereoisomere, sondern Desmotrope im Sinne der Formeln

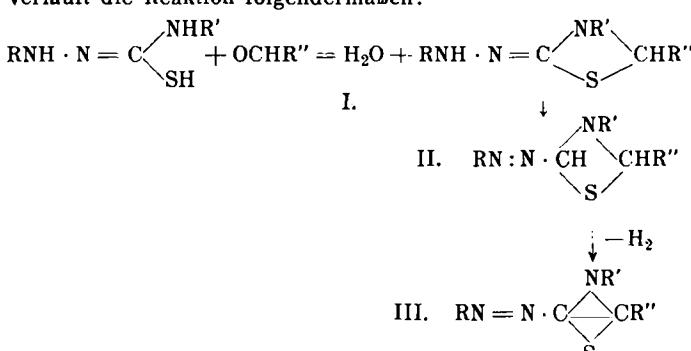


sind. Die von Th. P. Raikowa¹⁾ aufgestellte Regel, daß bei der Nachbarstellung von Methyl oder Methylen zur Carbonylgruppe stets nur eine Form, und zwar die des „Pseudoxims“ (Formel II), gebildet werde, trifft hier also nicht zu.

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1626 u. 2342.

M. Busch: „Über die Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Thiosemicarbaziden.“

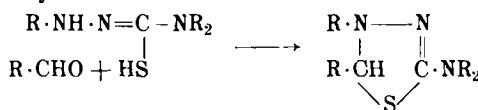
Bei der Einwirkung von Aldehyden auf 1,4-Diphenylthiosemicarbazid in alkoholischer Salzsäure erhält man Hydrochloride von intensiv gelber Farbe, während die zugehörigen Basen schön rot erscheinen. Entgegen der früheren Anschauung verläuft die Reaktion folgendermaßen:



Die roten Basen (III), „Aryl-azothiazidimethine“, erleiden in Lösung, innerhalb einer gewissen Zeit auch in kristallisiertem Zustand, eine intramolekulare Umlagerung, wobei die schon auf anderen Wegen gewonnenen sehr beständigen, hochschmelzenden Endothio-triazole entstehen:



Ist bei der eingangs dargelegten Reaktion der eine Komponente ein Keton oder ein 1-Dialkyl-thiosemicarbazid, so ist, wie leicht ersichtlich, der Vorgang I \rightarrow II \rightarrow III nicht möglich, er bleibt dann bei der Phase I stehen, d. h. man erhält farblose Salze, die leicht in ihre Komponenten zerfallen. — 1-Akyl-4-dialkyl-thiosemicarbazide liefern mit Aldehyden Thiobiazoline.



Sitzung am 17. Februar 1930. Fr. L. Meitner, Berlin: „Zur Physik und Chemie der Atomkerne.“

Sitzung am 26. Februar 1930. Fr. H. Sponer, Göttingen: „Der photochemische Elementarprozeß.“ (Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.)

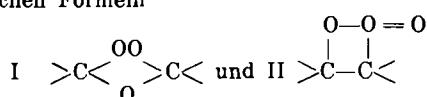
Sitzung am 23. Mai 1930. Alfred Rieche: „Die Konstitution der Ozonide und ihre Spaltung.“

Während Harries²⁾ die Ozonide als echte Additions-

produkte von Ozon an Olefine betrachtet $\text{>} \text{C} \text{---} \text{C} \text{<}$, schlägt Staudinger eine acetalartige Formel vor³) $\text{>} \text{C} \text{<} \text{---} \text{C} \text{<}$

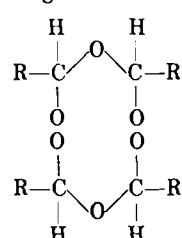
Als Beweis betrachtet er die Tatsache, daß bei Reduktion von Ozoniden nie Glykolderivate entstehen, ferner auch den allgemein bekannten Verlauf der Spaltung. Vorfr. erachtet diese Beweise für noch nicht ganz ausreichend. Z. B. werden Moloxide, bei denen die C—C-Bindung noch erhalten ist, ganz analog zu Aldehyden gespalten^{4).}

Die vergleichende Untersuchung der Dialkylperoxyde und Monooxydialkylperoxyde⁶⁾ mit den entsprechenden Ozoniden ergab nun weitgehende Ähnlichkeit. Die Ozonide enthalten nach der refraktometrischen Untersuchung eine Peroxydbrücke und ein Äthersauerstoffatom. Form und Neigung der Kurven der UltraviolettabSORPTION sind identisch mit denen der Dialkylperoxyde und Oxydialkylperoxyde, nur etwas infolge der Ringbildung nach Rot verschoben. Zwischen den trotzdem noch möglichen Formeln



wird durch Bestimmung des aktiven Sauerstoffs zu- gunsten von I entschieden. Dieselbe kann nun für Ozonide (Isozonide nach Staudinger) als sichergestellt betrachtet werden.

Die bisher noch unsichere Konstitution der dimolekularen Ozonide wird am Beispiel des dimolekularen Butylenozonids aufgeklärt. Auf Grund optischer Untersuchung und Vergleich mit ringförmigen Peroxyden wird folgende Formel aufgestellt:



Eine ähnliche Struktur ist wahrscheinlich auch den polymeren Ozoniden zuzuschreiben, nur daß es sich hier um sehr große Ringe handelt.

Der bisher für normale Ozonide angenommene Spaltungsverlauf ist unwahrscheinlich, weil u. a. die Rolle des Wassers nicht genügend berücksichtigt wird. Auch ist die

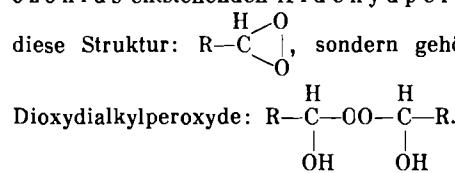
²⁾ LIEBIG'S Ann. 374, 288.

³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1088.

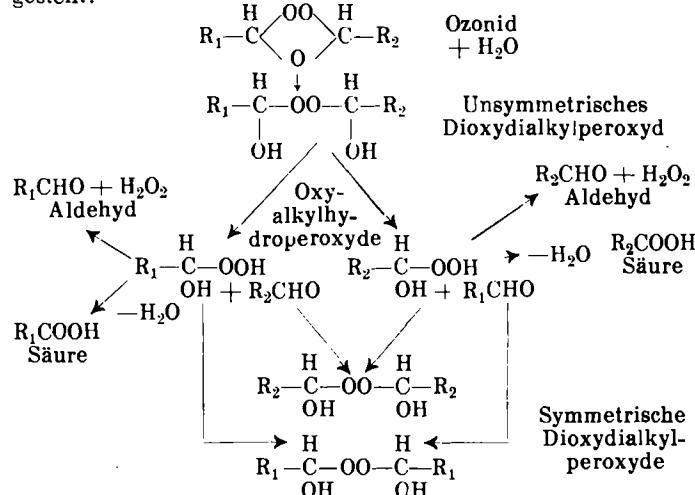
⁴⁾ *Staudinger*, ebenda 58, 1075.

⁴⁾ Staudinger, ebenda 58, 1075.
⁵⁾ Siehe auch A. Rieche, Ztschr. angew. Chem. 42, 136 [1929].

Konstitution der dabei entstehenden Peroxyde öfter falsch gedeutet worden. Die z. B. bei der Spaltung des Ölsäure-ozonids entstehenden Alddehydperoxyde besitzen nicht



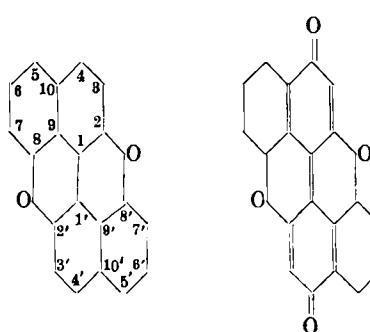
Folgendes neue Schema für die Spaltung der Ozonide wird aufgestellt:



Seine Richtigkeit konnte durch Modellabbauversuche synthetischer Zwischenkörper bestätigt werden. Hierzu wurden die bisher noch nicht bekannten und hier als Zwischenkörper anzunehmenden Monooxoalkylhydroperoxyde $R-C(OH)-OOH$ synthetisiert, deren Zerfall ganz im Sinne des Schemas verläuft. Zum Schluß wird noch über die bereits zum Teil erfolgreichen, noch im Gange befindlichen Versuche zum Aufbau von Ozoniden aus Aldehyden und H_2O_2 berichtet.

Sitzung am 30. Mai 1930. R. Pummerer: „Über
Dinaphthalendioxind.“

Pummerer, Prell und Rieche haben einen technisch gangbaren Weg zur Darstellung von Dinaphthylendioxyd — eine Nitrobenzolschmelze von β -Dinaphthol mit Kupferoxyd — beschrieben⁶). Im folgenden wird über die Untersuchung dieses Ringsystems berichtet, die mit zahlreichen Mitarbeitern seit 1925 durchgeführt wurde (A. Rieche, E. Prell, W. Kießling, K. Pfeiffer, W. Tuchmann, H. Wilsing, G. v. Krüdener †). Es ist erstaunlich leicht nitrierbar, ähnlich wie etwa Phenol. Mit 12,5%iger Salpetersäure entsteht bei Zimmertemperatur ein violetter Mononitrokörper, mit 25%iger vorwiegend Dinitro-, mit 34%iger hauptsächlich Trinitroprodukt⁷), wobei die ersten beiden Nitrogruppen in 4,4', die nächsten vermutlich in 5,5' eintreten (Bezifferung s. I). Kochen mit 50%iger Salpetersäure liefert das schon von Bünzly und Decker beobachtete Tetranitroderivat. Dieses und das Triderivat werden mit heißer Natronlauge unter Abspaltung von salpetriger Säure alkalilöslich.



⁶⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 2159 [1926]; vgl. ferner D. P. A. 53 262 IV/22 e u. 53 146 IV/82 g; weiter D. R. P. 449 121.

7) K. Pfeiffer, Diss. Erlangen 1927.

Auch die Bromierung erfolgt außerordentlich leicht. Es entstehen tieffarbige Perbromide, die sich vom Tri- und Tetra-bromidinaphthylendioxyd ableiten. Phthalsäureanhydrid liefert mittels Aluminiumchlorid eine Mono- und eine Diphtaloylsäure.

Durch Oxydation mit Bleidioxyd und Eisessig, mit Chromsäure oder Caroscher Säure liefert Dinaphthylendioxyd ein schwerlösliches gelbbraunes Chinon — 4,4'-Dinaphthondioxyd (II) — einen schönen und echten Küpenfarbstoff, dessen Leukoverbindung kräftig auf Baumwolle zieht, ein schwerlösliches Natriumsalz und eine ebensolche Diacetylverbindung gibt. Unter Umständen entsteht auch ein weniger beständiges Chinon, das nur dünne, trüb violette Töne auf Baumwolle liefert und dessen Diacetat viel leichter löslich ist. Bromierung führt das 4,4'-Chinon in einen violetten Küpenfarbstoff (Dibromderivat) über. Ein rotes Dibromchinon entsteht durch Bromierung des Schwefelsäureesters der Leukoverbindung. Nitrierung mit kochender 50%iger Salpetersäure liefert beim 4,4'-Chinon ein braunrotes Dinitroderivat, während das andere Chinon (vermutlich 5,5') dadurch zerstört wird. Durch Reduktion des Dinitro-dinaphthondioxyds entsteht ein blaugrüner Küperfarbstoff, das Diaminochinon, das durch Chlorieren rein grün wird.

Die große Reaktionsfähigkeit des Dioxyds zeigt sich auch gegenüber Dibenzoylperoxyd. Bei 60° in Benzollösung wird das Ringsystem durch dieses Reagens benzoxyliert. Die Gruppe $-\text{OCOC}_6\text{H}_5$ tritt substituierend in den Kern einmal bzw. hauptsächlich zweimal ein, indem in 76% Ausbeute ein Gemisch der gelben Benzoate von Oxy- bzw. Dioxy-dinaphthylendioxyd (Verhältnis etwa 1:4) entsteht. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das Dibenzoat unter Verseifung zum 4,4'-Dinaphthondioxyd oxydiert. H. Gelissen und P. H. Hermans⁸⁾ haben in zahlreichen Arbeiten die Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Kohlenwasserstoffe untersucht und ein Zerfallsschema aufgestellt, bei dem die Entwicklung von CO_2 und Phenylierungsreaktionen durch naszierendes Phenyl die Hauptrolle spielen, während der Eintritt der Benzoxygruppe untergeordnet bleibt. Im vorliegenden Fall tritt kaum CO_2 auf, es wurde Bildung von Benzol und Benzoesäure, aber keine Phenylierung des Dioxyds beobachtet. Vielmehr ist die Analogie zur Bromierung weitgehend.

Den Werken Leverkusen und Uerdingen der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft wird für die Förderung der Arbeiten bestens gedankt.

RUNDSCHEU

Preisausschreiben für die Verwendung von Kohlenstaubasche. Die Bekämpfung der Flugaschenbelästigungen macht es notwendig, die dem Schornstein entweichenden Rauchgase in weitgehendem Maße zu entstauben. Derartige Flugaschenabscheider belasten die Dampferzeugungskosten stark. Es liegt daher der Gedanke nahe, diese Kosten durch Gewinne zu mindern oder auszugleichen, die durch Verwertung der Flugasche, wie sie bei gewöhnlichen Kohlenstaubfeuerungen anfällt, erzielt werden. Für die Auffindung solcher Mittel und Wege für die wirtschaftliche Verwertung von Aschenstaub schreibt der Reichskohlenrat einen Wettbewerb aus, an dem sich jedermann beteiligen kann.

Für die drei besten Lösungen werden Preise in Höhe von zusammen 5000,— RM ausgesetzt. Ein Preisgericht entscheidet darüber, für welche Bewerbung und nach welchem Schlüssel die Preissumme verteilt werden soll.

Das Preisgericht setzt sich zusammen aus den Herren: Geheimrat Brecht, Rheinische A.-G. für Braunkohlenbergbau und Brikettfabrikation, Köln; Dr.-Ing. Haegermann, Zementlaboratorium, Berlin-Karlshorst; Dipl.-Ing. Hirz, Deutscher Braunkohlenindustrieverein, Halle a. d. S.; Generaldirektor Dr.-Ing. Piatschek, Deutscher Braunkohlenindustrieverein Halle a. d. S.; Prof. Dr.-Ing. Rosin, Dresden; Dr.-Ing. Rummel, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf; Dr. Singer, Deutsche Ton- und Steinzeugwerke, Charlottenburg; Direktor Dipl.-Ing. Schulte, Verein zur Überwachung der Kraftwirtschaft der Ruhrzechen, Essen; Oberbergrat a. D. Generaldirektor von Velsen, Bergwerksgesellschaft „Hibernia“, Herne.

Die Entscheidung des Preisgerichts ist unanfechtbar, eine Berufung ist ausgeschlossen. Das Preisgericht hat keine Ver-

⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58 u. 59, 662 [1927].

pflichtung zur Rechtfertigung seiner Beschlüsse. Seine Sitzungen sind nicht öffentlich.

Die Bewerbung ist mit einem Kennwort zu versehen und bis spätestens 1. Januar 1931 bei der Geschäftsstelle des Reichskohlenrates, Berlin W 15, Ludwigkirchplatz 3/4, einzureichen. Es ist ferner ein mit dem Kennwort versehener geschlossener Briefumschlag beizufügen, der den Namen und die Anschrift des Bewerbers enthält. Diese Angaben dürfen aus den Bewerbungen selbst oder sonstigen Anschreiben oder Beilagen nicht zu erkennen sein.

Die Bewerbungen müssen eine genaue Beschreibung des Verfahrens, eine vollständige zeichnerische Darstellung aller Einzelheiten enthalten und eine Wirtschaftlichkeitsberechnung aufweisen. Die Brauchbarkeit bereits praktisch ausgeführter Verfahren, Einrichtungen und Apparate ist durch ausführliche Angaben über ihre Anwendung nachzuweisen. Zugelassen sind nur technisch durchführbare Verfahren, bei denen wirtschaftlicher Nutzen aus der Verwendung von Aschenstaub aus Kohlenstaubfeuerungen hinreichend nachgewiesen wird.

Die in die engere Wahl gezogenen Vorschläge werden gegebenenfalls in praktischer Ausführung durch eine unparteiische Stelle erprobt werden, die vom Preisgericht benannt wird. Patent- und Ausführungsrechte verbleiben dem Bewerber oder dem durch ihn vertretenen Erfinder. Die Bewerbungen nebst Zeichnungen und sonstigen Beilagen werden Eigentum des Reichskohlenrates und können von ihm nach Spruch des Preisgerichts ganz oder teilweise veröffentlicht werden.

Rückfragen über Einzelheiten sind zu richten an den Geschäftsführer der Technisch-Wirtschaftlichen Sachverständigenausschüsse des Reichskohlenrates, Berlin W 15, Ludwigkirchplatz 3/4. (Reichsanzeiger Nr. 147 v. 27. VI. 1930.) (147)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Donnerstags, für „Chem. Fabrik“ Montags.)

Ernannt wurde Dr. R. Grün, Direktor des Forschungs-Instituts für Hüttenzementindustrie, Düsseldorf, zum Honorarprof. für Bauwesen an der Technischen Hochschule Aachen.

Dr. W. Seith habilitierte sich für physikalische Chemie an der Universität Freiburg i. B.

Dr. F. Knoop, o. Prof. für Chemie, Tübingen, wurde für die diesjährige Abhaltung der Dunham-Lectures an der Harvard Medical School, Boston (Mass.) gewählt.

Gestorben sind: Dr. W. Herzberg, langjähriger Vorsteher des wissenschaftlichen Hauptlaboratoriums (Farbenlaboratorium) der Agfa, Berlin, am 24. Juni in Oeynhausen. — Chemiker Dr. K. Kratz, Prokurist des Werkes Mainkur der I. G. Farbenindustrie A.-G. auf der Hohemarkt.

Ausland: Dr. A. Kotatko wurde an Stelle des verstorbenen Dr. Heidler¹⁾ zum Geschäftsführer des Zentralvereins der tschechoslowakischen Zuckerindustrie bestellt, sein Vertreter ist Dr. P. Ruzicka.

Gestorben: R. Breuer, Prokurist der Wiener Öl- und Fettwarenfabrik Adam & Söhne am 20. Juni in Mödling.

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 43, 493 [1930].

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Lehrbuch der organischen Chemie. Von Paul Karrer. Verlag G. Thieme, Leipzig, 2. Aufl. 1930. Geh. RM. 37,—, geb. RM. 39,—.

Einer wie großen Beliebtheit sich das Karrersche Lehrbuch bei den Studierenden der Chemie erfreut, geht schon aus der Tatsache hervor, daß nach kaum zwei Jahren eine neue Auflage notwendig geworden ist, und das in einer Zeit, in der unsere studierende Jugend recht sparsam bei der Anschaffung von Büchern zu sein pflegt.

Auf die Eigenart des Karrerschen Buches habe ich schon bei der Besprechung der ersten Auflage hingewiesen. Es freut mich, heute feststellen zu können, daß die Konstitutions- und Konfigurationsfragen vielfach noch schärfer als bisher herausgearbeitet worden sind und daß manche Mängel, die ja bei einer ersten Auflage unvermeidlich zu sein pflegen, nunmehr verschwunden sind.