

gendes“ hat. Der Heliumkern ist ihm wegen dessen überragender Bedeutung ein Gebilde, das eigenartig von den anderen komplexen Kernen abweicht. Indem er die Theorie von L. Meitner über die Hauptkerne und die Neutralteile des Kerns der radioaktiven Elemente auf alle Elemente überträgt, baut er die verschiedenen Elemente auf, gelangt zu der Deutung der Isotopen (durch die Möglichkeit kleiner Verschiedenheiten in der Addition neutraler Atome von He und H an den Neutralteil) und der Konstanz von deren Zusammensetzung, — die Rutherford'sche Atomzertrümmerung sieht er als eine künstliche Bildung von Isotopen und nicht als eine Überführung eines Elements in ein anderes an.

An die Theorie, den Bau und das irdische Vorkommen der chemischen Elemente und Atome knüpft nun der Vortrag an: „Die Chemie des Sternenhimmels“¹²³⁾. Wiederum zeigt sich A. v. Weinberg als der sachkundige Führer auch durch dieses astrophysische und astrochemische Gebiet an der Hand der neuesten Forschungsresultate von Saha, Eddington, Deslandres, Bowen usw. Wir werden daran erinnert, daß in den Sonnenflecken (bei etwa 4500°) spektralanalytisch nicht nur Elemente und Ionen, sondern auch viele chemische Verbindungen vorhanden sind (z. B. Titanoxyd, Calcium- und Magnesiumhydrid).

¹²³⁾ Senckenberg, Naturf.-Ges. 1930.

Das Durchmustern des Lichtes von Sonne, Fixsternen, Nebeln, Doppelsternen usw. führt zum Ergebnis, „daß das Weltall in allen seinen materiellen Teilen chemisch völlig gleichartig ist“.

Abschließend wollen wir noch dem Philosophen-Naturforscher A. v. Weinberg aufmerksam lauschen, wenn er in seinem Vortrage „Tendenzen im Weltgeschehen und exakte Naturwissenschaftschaft“¹²⁴⁾ mit uns gedanklich bis zu den „Urphänomenen“ (nach Goethe), zu den „Welträtseln“ (nach Du Bois-Reymond) oder zu den „Grundbedingungen oder Urgesetzen“ des Naturgeschehens vordringt. Unbelebte und lebende Natur weisen in der zeitlichen Reihenfolge der Zustände auf eine Vermehrung der Ordnung hin. Das Geschehen im atomaren Mikrokosmos wie im unbegrenzten Weltall als der Summenwirkung dieser Atome ist durch die folgenden zehn Urbedingungen gegeben: Raum, Zeit, Weltäther, kinetische Energie, potentielle Energie, Elektron, Proton, Gravitation, (modifizierte) Coulomb'sche Gesetze, Quantenregeln. Zu diesen zehn Urvorstellungen für die reale Welt überhaupt muß noch für die lebende Zelle eine elfte Urbedingung hinzugefügt werden: das Lebensprinzip. —

Paul Walden, Rostock. [A. 73.]

¹²⁴⁾ Senckenberg-Bücher, Frankfurt a. M. 1926.

Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. III.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 28. Februar 1930.)

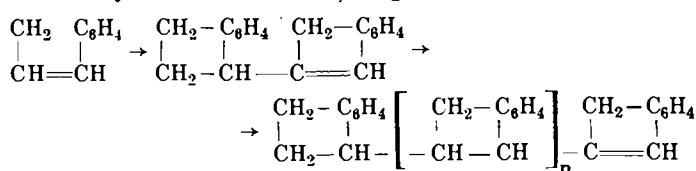
(Fortsetzung und Schluß aus Heft 31, S. 686.)

Inhaltsübersicht: 2. Aromatische Verbindungen und Indanderivate, Indanone, Diindene, Succindene. ε) Phenanthrengruppe: Oxoverbindungen. ζ) Höhere kondensierte Systeme: Rubren, Rubicen, Perylen.

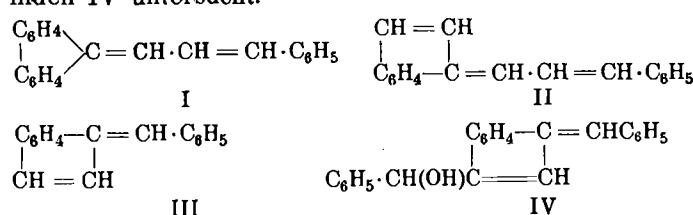
γ) Indengruppe.

Inden und Indenderivate.

Für die Polymerisation des Indens geben G. S. Whitley und M. Katz¹²⁵⁾ folgendes Schema:



Ferner wird die Polymerisation von Cinnamalfluoren (I), Cinnamalinden II, Benzalinden III und Oxybenzylbenzalinden IV untersucht.



W. Borsche und Mitarbeiter¹²⁶⁾ gewinnen 5-Aminohydrinden aus dem Oxim des 5-Acetylhydrindens durch Beckmannsche Umlagerung. Die 5-Amino-Verbindung ist auch aus Hydrinden-5-carbonsäure durch Abbau zu erhalten. 4-Nitro- bzw. 4-Aminohydrinden entstehen aus 5-Acetylhydriden durch Nitrierung der 5-Aminogruppe.

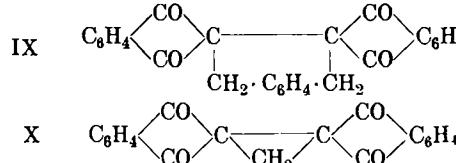
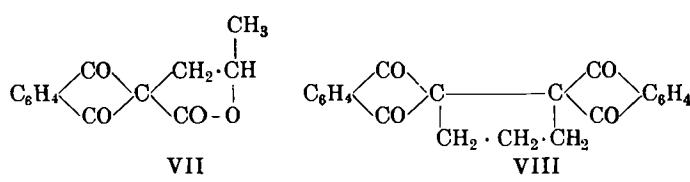
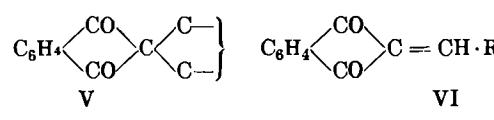
Indanone.

Nach Ansicht der klassischen organischen Chemie besteht zwischen Doppelbindung und Spiranring ein

¹²⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1160.

¹²⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 102; 57, 656; 59, 1909.

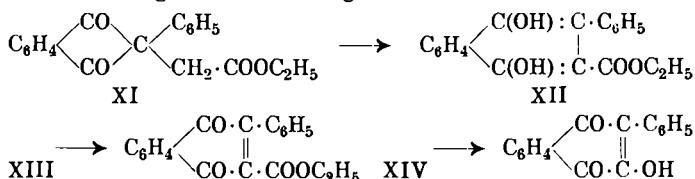
gradueller Spannungsunterschied. Die Elektronentheorie dagegen fordert zwischen Verbindungen vom Typus V und VI einen grundsätzlichen Unterschied, der in der Färbung der Verbindungen zum Vorschein kommen muß: Die Spiroverbindungen müßten ungefärbt sein. Dies ist nach D. Radulescu und Mitarbeitern¹²⁷⁾ tatsächlich der Fall, denn die Mono- und Dispirane der Indonreihe VII, VIII, IX und X sind farblos.



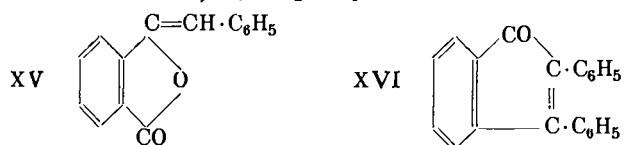
Die Stabilität der Spiroverbindungen ist nicht allein durch die Ringspannung im Sinne der Baeyer'schen Theorie bedingt, vielmehr durch die Abschwächung der Valenzen des quartären Spirokohlenstoffatoms und durch einen von molekularen Stößen verursachten Faktor, der „couple de torsion“ genannt wird. Indandione-1,3-lassen

¹²⁷⁾ Bulet. Soc. Stiinte Cluj 1, 628; 3, 129. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 186. Bull. Soc. chim. France [4] 37, 1069, 1187.

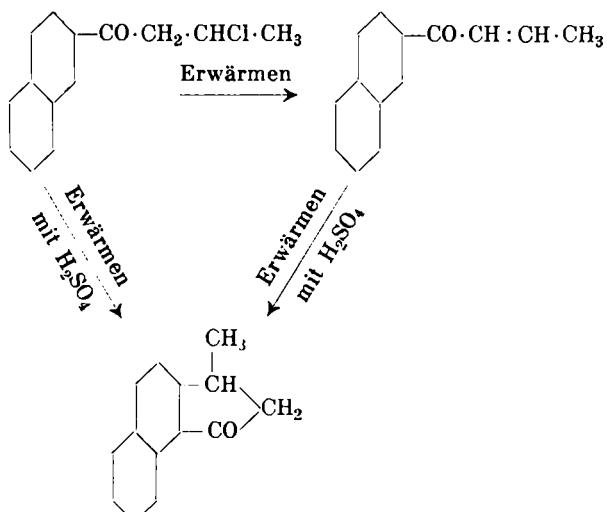
sich³²⁸⁾ leicht zu Naphthalinringen aufweiten, wie die Reaktionsfolge XI—XIV zeigt.



Ch. Courtot und Mitarbeiter³²⁹⁾ stellen Indanylamin und Derivate dar. — Benzalphthalid XV liefert bei der Einwirkung von Phenyl-Mg-Br nach A. Löwenbein und Mitarbeiter³³⁰⁾ 2,3-Diphenylindon XVI. — Für die

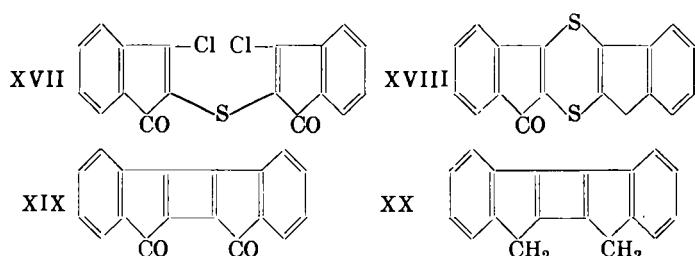


Synthese von α -Indanonen aus β -Cl-propionyl- oder β -Cl-n-butyrylnaphthalin durch Erhitzen mit H_2SO_4 geben F. Maye und Mitarbeiter³³¹⁾ folgendes Schema:



Diindenone.

Dichlorindon gibt mit Na_2S je nach Umständen, wie K. Braß und G. Mosl³³²⁾ feststellen, die Verbindungen XVII oder XVIII. In XVII lässt sich der Schwefel leicht austauschen oder entfernen unter Bildung von Diindonylen XIX und Diindenylen XX.



Succindene.

Das Diphensuccindandiol-9,12-derivat XXI gibt nach K. Brand und Mitarbeiter³³³⁾ bei der Wasserabspaltung das Diphensuccindanderivat XXII und das Diphensuccindanderivat XXIII, das sich zum Diphensuccindion XXIV spalten lässt.

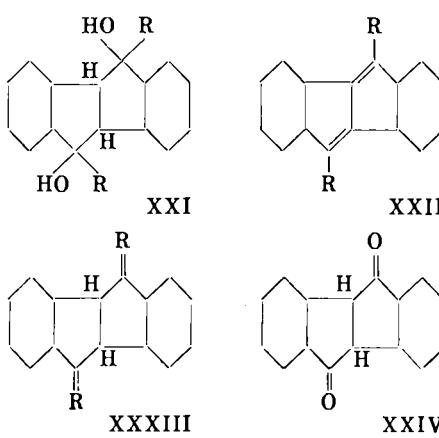
³²⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 186.

³²⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 39, 452. Ann. de Chimie [10] 4, 222. Vgl. Chem. Ztbl. 23, III, 1410; 24, I, 1785; 25, I, 1563.

³³⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2662.

³³¹⁾ Ebenda 60, 2278. ³³²⁾ Ebenda 59, 1266.

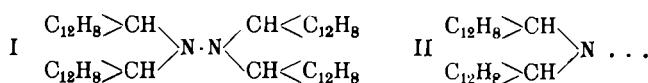
³³³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2545; 58, 2546; 59, 1962. Journ. prakt. Chem. [2] 109, 353; 110, 1, 26.



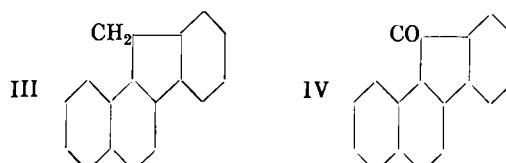
δ) Fluorengruppe.

Fluorenderivate.

G. T. Morgan und Mitarbeiter³³⁴⁾ stellen 2,5-Dinitrofluoren dar, Ch. Courtot und Mitarbeiter³³⁵⁾ 2-Bromfluoren und 2-Bromfluoren, A. Korczynski und Mitarbeiter³³⁶⁾ 2-J-fluoren, 2-J-fluoren, 2-Nitro-9-bromfluoren und -fluoren. — Nach St. Goldschmidt und Mitarbeiter³³⁷⁾ bildet sich bei der Oxydation von 9-Aminofluoren unter katalytischer Wirkung des Lichtes Tetrafluorenlyhydrazin I, das in Lösung in das grüne Radikal II dissoziiert. —

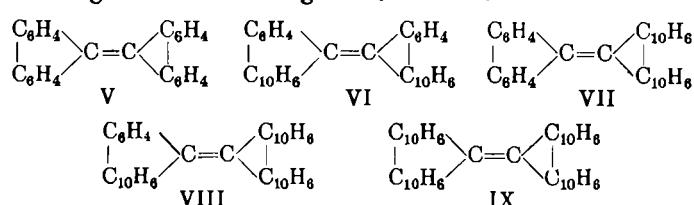


Die von Scholl und Seer³³⁸⁾ als Oxybenzanthron bezeichnete Verbindung gibt nach H. E. Fierz-David und Mitarbeiter³³⁹⁾ bei der Reduktion Chrysotluoren (III); es handelt sich demnach um ein 6-Oxy-7,8-benzfluoren IV. —



Difluorene.

Bifluorenyle lassen sich nach A. Wanscheidt³⁴⁰⁾ aus Mesohaloidfluoren durch Halogenabspaltung herstellen und mit Natrium und nachfolgender Oxydation in stark gefärbte Äthene überführen, von denen die Verbindungen V bis IX dargestellt werden.



Fluoranthene.

J. v. Braun und Mitarbeiter³⁴¹⁾ können Fluoranthene (XIII), ausgehend von X über die Zwischenstufen XI und XII, aufbauen und damit die Naphthalin-

³³⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 2691.

³³⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 184, 607. Bull. Soc. chim. France [4] 41, 58.

³³⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 41, 65.

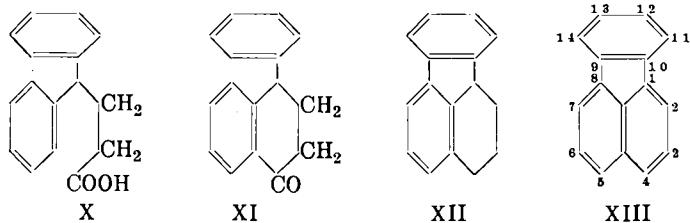
³³⁷⁾ LIEBIGS Ann. 456, 152. ³³⁸⁾ Ebenda 394, 154; 398, 86.

³³⁹⁾ Helv. chim. Acta 11, 1042.

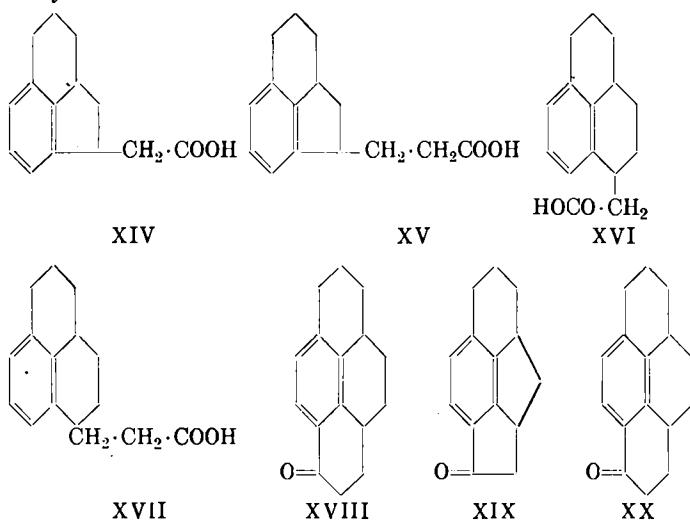
³⁴⁰⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 58, 249. Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 39.

³⁴¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 145.

struktur des Fluoranthens, dem man bisher Indolstruktur zuschrieb, beweisen.

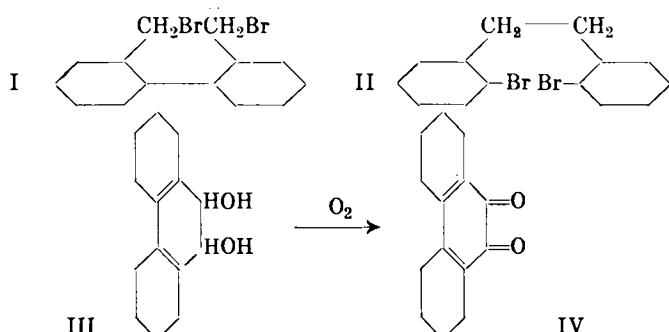


Von den auf synthetischem Wege gewonnenen Säuren XIV, XV, XVI, XVII sind XIV, XVI und XVII der intramolekularen Friedel-Crafts-Reaktion zugänglich. Es entstehen die Ketone XVIII, XIX, XX, von denen nur XX zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff, Pyren, dehydrierbar ist.



e) Phenanthrengruppe.

J. Kenner und J. Wilson³⁴²⁾ fügen ihrer ersten Synthese des Phenanthrenchinons aus ω,ω' -Dibrom-2,2'-ditolyl (I) eine zweite aus 2,2'-Dibrom-dibenzyl (II) hinzu. — A. Skita³⁴³⁾ kann Phenanthrenchinon ohne Sauerstoffverlust zum 9,10-Dioxydekahydrophenanthren III, das sich leicht zum Octahydrophenanthrenchinon (IV) oxydieren läßt, hydrieren.

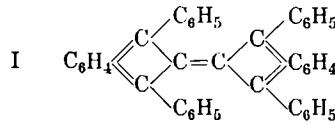


ζ) Höhere, kondensierte Systeme.

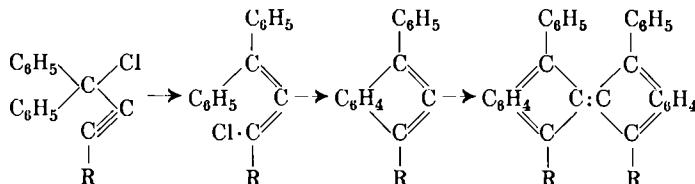
Rubren.

Ch. Moureu, Ch. Dufraisse und Mitarbeiter³⁴⁴⁾ spalten aus Phenyläthinyldiphenylmethylchlorid, $C_6H_5.C:C(C_6H_5)_2Cl$, Chlorwasserstoff ab und kommen zu einem rot gefärbten Kohlenwasserstoff, $C_{42}H_{28}$, den sie Rubren nennen. Er gibt leicht ein farbloses Peroxyd, das in der Hitze dissoziiert. Die Ver-

bindung isomerisiert sich mit HJ zu Pseudorubren. Da Rubren bei der Oxydation unter Entfernung von zwei



C-Atomen o-Dibenzoylbenzol liefert, erteilen ihm die Autoren³⁴⁵⁾ Formel I. Zu demselben Ergebnis kommt A. Willemar³⁴⁶⁾ auf Grund folgender Synthese:

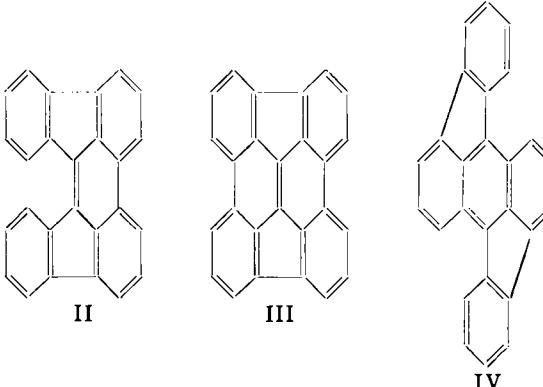


Ferner wird das Verhalten des Rubrenperoxyds näher untersucht.

Rubicen.

Dem Rubicen geben R. Pummerer und Mitarbeiter³⁴⁷⁾ Formel II im Gegensatz zu K. Diewonski und Mitarbeiter³⁴⁸⁾, die Formel III annehmen.

— Auf Grund der Synthese aus Fluoren mit CaH_2 , die analog der Synthese des 9,10-Diphenylanthracens



aus Benzophenon verläuft, wobei sich intermedial wahrscheinlich die CaH_2 -Additionsverbindung bildet, stellen W. Schlenk und Mitarbeiterin³⁴⁹⁾ für das Rubicen Formel IV auf, nach der es als Anthracenderivat erscheint. —

Perylen.

Aus den Absorptionsspektren des Perylens und seiner Derivate schließt A. Dadié³⁵⁰⁾, daß der zentrale Ring die farbgebenden Elektronen enthalten muß, weil diese dort am dichtesten gepackt sind. — Bei der Sulfonierung von Perylen erhält Ch. Marschall³⁵¹⁾ Perylen-3,9- und -3,10-disulfinsäure. In diesen Verbindungen lassen sich die Sulfongruppen leicht gegen Brom auswechseln. Das Brom der 3,10-Verbindung ist seinerseits gegen Sauerstoff ersetzbar, wodurch man bequem zu dem 3,10-Perylenchinon gelangt. — A. Zinke und Mitarbeiter³⁵²⁾ oxydieren 3,10- und 4,10-Dihalogenperylen mit konzentrierter H_2SO_4 zu

³⁴⁵⁾ Ebenda 187, 406.

³⁴⁶⁾ Ebenda 186, 1027, 1166; 187, 266, 385.

³⁴⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1806.

³⁴⁸⁾ Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres 1921. Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2544.

³⁴⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1675.

³⁵⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. 135, 347.

³⁵¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 41, 74. Vgl. Kalle u. Co., D. R. P. 432 178. Chem. Ztrbl. 26, II, 2231. Bull. Soc. chim. France [4] 41, 706.

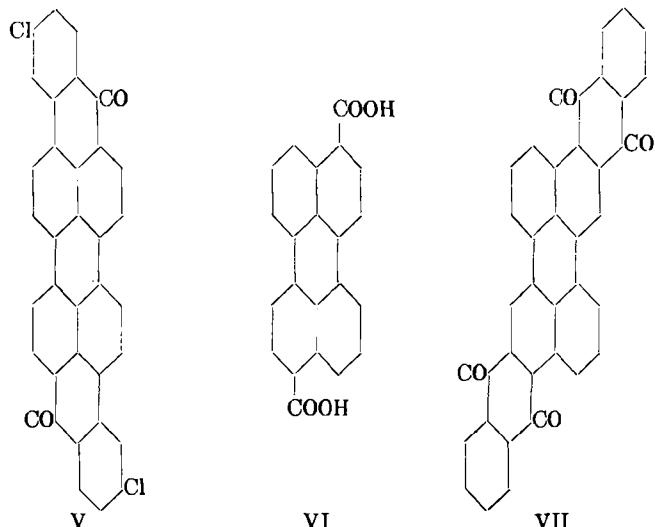
³⁵²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 323, 330, 2222, 2386; 60, 577. Monatsh. Chem. 44, 379; 45, 231.

³⁴²⁾ Journ. chem. Soc. London 99, 2101; 1927, 1108.

³⁴³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2685.

³⁴⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 182, 1440, 1584; 183, 101; 185, 1085..

den entsprechenden Chinonen. Dibenzoylperylene lässt sich zu *i*-Violanthron (V ohne Cl) kondensieren. — 3,9-Di-p-Cl-benzoyl-4,10-dichlorperylene gibt mit KOH Dichlor-*i*-violanthron V. — Durch Umsetzung der entsprechenden Halogenderivate des Perylen mit CuCN und Verseifung des Dinitrils entsteht 3,9-Perylen-dicarbonsäure VI. Verbacken des Perylen mit Phthal-säureanhydrid und AlCl₃ liefert Perylenmono- und diphthaloxysäure sowie Diphthaloylperylene VII³⁵³⁾. —

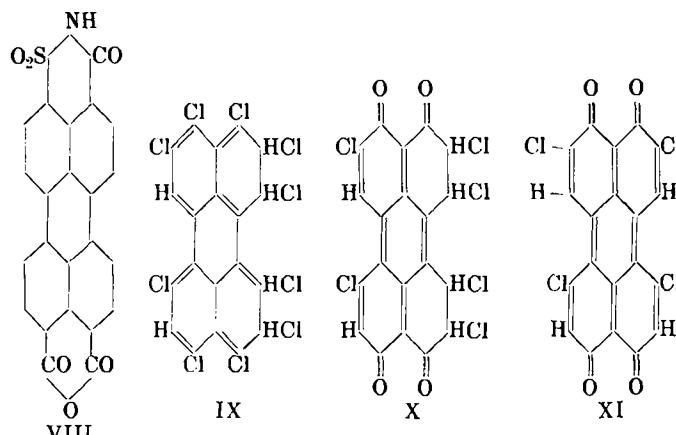


A. Zinke und A. Pongratz³⁵⁴⁾ erhalten bei dem Versuch, chloriertes Perylen zu entchloren, ein Ge-

³⁵³⁾ Monatsh. Chem. 48, 585, 593.

³⁵⁴⁾ Ebenda 48, 639, 741; 50, 77, 87.

misch von Perylen und 3,9-Dichlorperylene. Daher wird das Ausgangsmaterial, C₂₀H₁₁Cl₉, für ein Gemisch aus acht- und zehnfach chloriertem Perylen gehalten. Bei der Bromierung von Perylen entsteht ein Gemenge von 3,9- und 3,10-Dibromperylene, deren Mutterlaugen bei der Cyanisierung ein Gemisch von Di- und Tricyanperylene liefern. Bei Einwirkung von konzentrierter H₂SO₄ auf das Trinitril bildet sich VIII, das Perylen-3-anhydrocarbonsäure-4-sulfimid-9,10-dicarbonsäureanhydrid. Über die Cyanisierung der 4,10-Diacyl- bzw. 4,10-diaroyl-3,9-dihalogenperylene vgl. Original. Bei der Chlorierung von Perylen bildet sich unter bestimmten Bedingungen Dekachlortetrahydroperylen IX, aus dem nach Abspaltung von HCl X hervorgeht. X kann weiter in XI übergeführt werden.



[A. 33.]

Eine Methode zur Reinigung von Spektralkohle.

Von Dr. G. HEYNE,

Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Osram-Konzern, Berlin.

(Eingeg. 23. Juni 1930.)

Soll eine Substanz nach den Methoden der Emissionsspektralanalyse untersucht werden und liegt sie nicht als kompaktes Stück, sondern als Pulver, Feilspäne oder als Lösung vor, so muß sie auf einem Träger zur Untersuchung gebracht werden. Dazu wird mit Vorteil reinster Graphit oder Bogenlampenkohle verwendet. Eine solche Trägersubstanz ist in vielen Fällen genügend rein, zumal wenn man seltene Elemente sucht; doch erscheinen immer die Linien der am häufigsten vorkommenden Elemente Al, Ca, Fe, Mg und Si, die bei manchen Untersuchungen stören.

Eine Reinigung auf chemischem nassen Wege durch langes Behandeln mit Flußsäure und Salzsäure, wie sie vielfach ausgeführt wird, kann nur die Menge der Verunreinigungen mehr oder weniger vermindern, sie aber kaum ganz entfernen, weil die Säuren meist selbst nicht frei von den oben genannten Metallen sind oder diese aus den Gefäßwandungen herauslösen und so auf die Kohle übertragen. Außerdem ist die lange Behandlungszeit unbequem und kann die Gefahr vergrößern, daß durch den Staub der Luft neue Verunreinigungen dazu kommen.

Von dergleichen Fehlern frei ist eine Reinigung, bei der die Kohle mit keinen anderen verunreinigten Stoffen in Berührung kommt. Glüht man die Kohle in einem indifferenten Gasstrom bei Temperaturen von 2500° oder höher aus, so verflüchtigt sich Eisen und Aluminium völlig, Silicium je nach der Glühtemperatur weitgehend oder völlig, Calcium und Magnesium zum größten Teile.

Die Glühungen können praktisch auf zweierlei Weise durchgeführt werden:

1. im Kohlerohrofen,
2. durch direkten Stromdurchgang.

Nach der ersten Methode werden die zu behandelnden Kohlen als Bündel in einem vorher schon hoch ausgeglühten Kohlerohre auf 2500° oder höher erhitzt, während gleichzeitig ein Gasgemisch von Stickstoff und Wasserstoff (4 : 1) durch das Kohlerohr geleitet wird. Es genügt, die Temperatur etwa eine halbe Stunde auf der genannten Höhe zu halten.

Nach der zweiten Methode spannt man einen einzelnen Kohlestab zwischen Kohlebacken ein und erhitzt ihn durch Stromdurchgang auf die angegebene Temperatur. Er steht dabei in einer Glocke, durch welche Stickstoff-Wasserstoffgemisch geleitet wird. Es genügt eine Glühdauer von 5–10 Minuten. Da man auf diese Weise verhältnismäßig leicht auf Temperaturen von 3000° kommen kann, erreicht man so besonders reine Kohlen. Doch ist dieser Weg zur Bewältigung einigermaßen größerer Mengen von Kohlestäben umständlich.

Beide Methoden hatten den gewünschten Erfolg. Sämtliche Eisenlinien, z. B. die Gruppen um 2400 Å, 2600 Å und 2739,6–2755,7 Å verschwanden völlig, desgleichen die Aluminiumlinien 2631,6 Å, 3092,7 Å, 3092,9 Å¹⁾ und 3961,5 Å. Von den Siliciumlinien waren

¹⁾ In dem benutzten Zeiss-Spektrographen für Chemiker, Plattengröße 13×18 cm, erschienen die Linien 3092,7 und 3092,9 Å als eine Linie.