

## Die Fortschritte in der organischen Chemie 1929 bis 1931.

II.\*) Acyclische Reihe.<sup>1)</sup>

(Eingeg. 24. Juni 1932.)

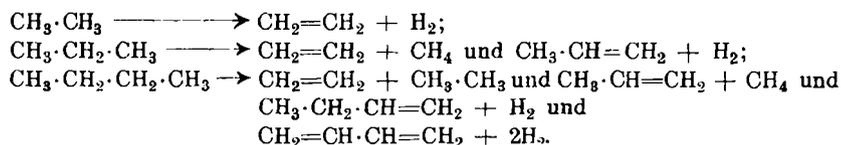
Von Privatdozent Dr. HANS KLEINFELLER, Chemisches Institut der Universität Kiel.

Inhalt: I. Kohlenwasserstoffe. 1. Pyrolysen. 2. Polymerisation einfacher Olefine. 3. Additionsreaktionen mehrfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe. 4. Polymerisation von Dienen. 5. Kautschuk. 6. Polymerisation des Acetylen. 7. Acetylderivate. — II. Alkohole. 1. Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe. 2. Hochmolekulare Alkohole. 3. Mehrwertige Alkohole; Glycerin. — III. Peroxyde. — IV. Oxy-carbonyl-Verbindungen. — V. Fettsäuren. 1. Reduktion. 2. Elektro-Synthese von Kohlenwasserstoffen. 3. Zweibasische Säuren. — VI. Ungesättigte Säuren. 1. Polyen-carbonsäuren. 2. Hydrierung. 3. Additionen. 4. Decarboxylierung. 5. Polymerisation. — VII. Oxysäuren. 1. Komplexbildung. 2. Oxydation. 3. Biochemische Reaktionen. — VIII. Oxo-säuren. — IX. Aminosäuren. 1. Synthesen. 2. Kennzeichnung. — X. Polypeptide. 1. Strukturermittlung. 2. Spaltung durch Alkali und durch Fermente. 3. Glutathion. — XI. Oxyde des Kohlenstoffs, Harnstoff, Ureide. — XII. Harnsäure. — XIII. Cyanverbindungen. 1. Dicyan. 2. Pseudohalogene. 3. Polymere Knallsäuren.

## I.

Auf dem Gebiet der Kohlenwasserstoffe sind wegen ihrer mannigfaltigen Beziehungen zu technischen Prozessen die Untersuchungen, die sich mit der *thermischen Umwandlung* befassen, bedeutungsvoll. Als erstes Beispiel sei die unmittelbare Umwandlung des Methans in Acetylen (K. Peters und Mitarbeiter<sup>2)</sup>), die neben die Acetylenherstellung nach dem Carbidverfahren tritt, angeführt. Die Grundlagen dieses — rein thermisch oder durch elektrische Entladungen hervorgerufenen — Prozesses sind bereits durch die Benzolsynthese von F. Fischer und H. Pichler gegeben. Der Abbau des Methanmoleküls geht zunächst bis zum CH-Radikal; vermeidet man einen weitergreifenden Zerfall, so kann je nach den Versuchsbedingungen hauptsächlich Acetylen oder Benzol gebildet werden. Die spektralanalytische Untersuchung zeigt, daß der Acetylen synthese aus Methan auch die primäre Bildung des Radikals  $\text{—C}\equiv\text{C—}$  zugrunde liegen kann.

Ähnlich Oxydationsprozessen verlaufen die pyrolytischen Spaltungen höherer Kohlenwasserstoffe als Kettenreaktionen zwischen zuerst auftretenden Radikalen und intakten Molekülen (F. O. Rice<sup>3)</sup>). Welcher Art die hierbei entstehenden bei höheren Temperaturen sekundären Reaktionen anheimfallenden Produkte sind, geht aus folgenden einfachen Beispielen hervor (E. N. Hague u. R. V. Wheeler<sup>4)</sup>; C. D. Hurd u. L. W. Spence<sup>5)</sup>):



\*) Teil I, „Allgemeiner und physikalisch-chemischer Teil“, Heft 28, S. 457 u. folg.

<sup>1)</sup> Der geringe zur Verfügung stehende Raum hat es unmöglich gemacht, die Zucker und polymeren Kohlenhydrate in den Bericht aufzunehmen; hier muß auf die verschiedenen zusammenfassenden Darstellungen der letzten Zeit verwiesen werden. — H. Pringsheim, Ztschr. angew. Chem. 44, 677 [1931]. W. N. Hawthorth, Ber. Dtsch. chem. Ges. (A) 65, 43 [1932]. H. H. Schlubach, Naturwiss. 20, 273 [1932]. H. Ohle, Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse (München: J. F. Bergmann, 1931).

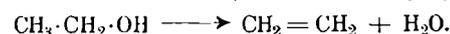
<sup>2)</sup> Brennstoff-Chem. 10, 108 [1929]; 11, 239, 501 [1930]; 12, 67 [1931] (Chem. Ztrbl. 1929, I, 2496; 1930, II, 1308; 1931, I, 1996; II, 1088).

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1959 [1931].

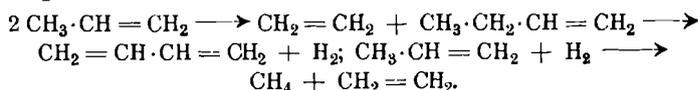
<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 78. Fuel 8, 560 [1929] (Chem. Ztrbl. 1930, I, 3758). Journ. Soc. chem. Ind. 50, 313 [1931] (Chem. Ztrbl. 1931, II, 3699).

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3353 [1929].

Formal kann man diese Vorgänge in Beziehung zu anderen inneren Kondensationen, z. B. zur Wasserabspaltung aus Alkoholen setzen (T. M. Lowry<sup>6)</sup>):



Der für die Paraffine angedeutete Reaktionsmechanismus läßt für ungesättigte Kohlenwasserstoffe Spaltstücke ähnlicher Natur erwarten (H. I. Waterman u. A. J. Tulleners<sup>7)</sup>; E. Berl u. W. Forst<sup>8)</sup>; R. V. Wheeler u. W. L. Wood<sup>9)</sup>); so verläuft die Zerlegung des Propylens bei 650° wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Wichtig für die Erforschung des Verlaufs von Polymerisationsvorgängen an einfachen Olefinen ist die Charakterisierung fortlaufender Reihen einheitlicher Polymerisationsstufen, wie sie von S. W. Lebedew u. G. G. Kobliansky<sup>10)</sup> für Isobutylen vom Dimeren  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  bis zum Heptameren  $\text{C}_{28}\text{H}_{56}$  untersucht worden sind. Diese Substanzen enthalten alle eine durch Hydrierung nachweisbare Doppelbindung und werden durch thermische Depolymerisation immer zu denjenigen größten Bruchstücken abgebaut, aus denen man die Polymerisate wieder regenerieren kann, z. B. der pentamere Körper zum Di- und Trimeren. Den von den russischen Autoren beschriebenen Substanzen fügen

H. Staudinger und M. Brunner<sup>11)</sup> noch ein wesentlich höher molekulares, dem hemikolloiden Hydrokautschuk äußerlich sehr ähnliches Polyisobutylen vom Molekulargewicht 1460 hinzu.

Bei den wegen ihrer Beziehung zu Naturstoffen, z. B. den Carotinoid-Farbstoffen, wichtigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit zwei und mehr Doppelbindungen sind in erster Linie Additionsvorgänge von Interesse. Sie zeigen in den hier anzuführenden Beispielen übereinstimmend den Typus der 1,4-Addition.

In den monomeren Sulfonen des Butadiens (H. Staudinger<sup>12)</sup>) oder des Isoprens

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 392.

<sup>7)</sup> Brennstoff-Chem. 11, 337 [1930] (Chem. Ztrbl. 1930, II, 3670). Journ. Inst. Petroleum Technologists 17, 506 [1931] (Chem. Ztrbl. 1931, II, 2402).

<sup>8)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 193 [1931].

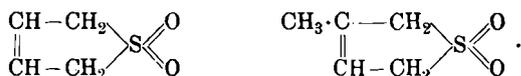
<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London 1930, 1819.

<sup>10)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 103, 1432 [1930].

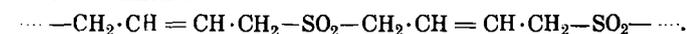
<sup>11)</sup> Helv. chim. Acta 13, 1375 [1930].

<sup>12)</sup> D. R. P. 506 839 (Chem. Ztrbl. 1930, II, 2829).

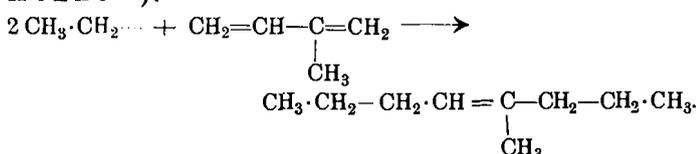
(E. Eigenberger<sup>13</sup>) sind ringförmige Gebilde folgender Art anzunehmen:



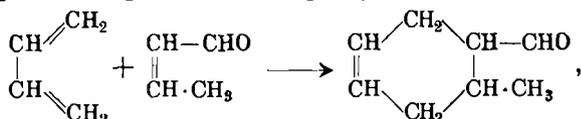
Die viel leichter entstehenden polymeren Stoffe haben Kettenstruktur:



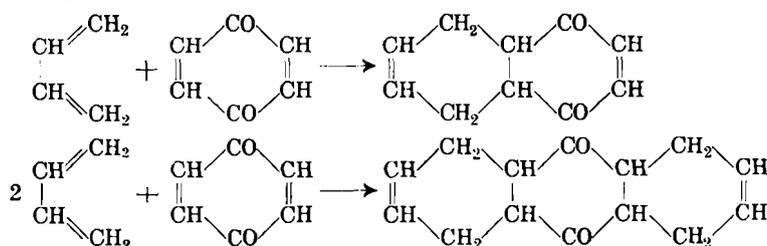
Über die in 1,4-Stellung vor sich gehende Addition von zwei Molekülen Triphenylmethyl an methylierte Butadiene, z. B. Isopren, haben J. B. Conant und H. W. Scherp<sup>14</sup> berichtet. Weiteres Material für die 1,4-Anlagerung von Radikalen an Isopren liefert die Äthylierung dieses Diens mit Jodäthyl bei Gegenwart von Natrium (T. Midgley u. A. L. Henne<sup>15</sup>):



Die allergrößte Bedeutung kommt der Fortentwicklung der schon früher begonnenen Untersuchungen von O. Diels und K. Alder<sup>16</sup> zu, welche — unter dem Namen der „Diensynthesen“ bekanntgeworden — die Anlagerung von Stoffen mit den Gruppierungen  $=\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$  oder  $-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$  (Maleinsäureanhydrid und seine Homologen, Acrolein, Crotonaldehyd, Chinone, Acetylendicarbonsäure und deren Ester usw.) an Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen umfassen. Diese Umsetzungen, für welche die Addition der genannten Stoffe an die Enden des konjugierten Systems durchweg bewiesen ist, führen zu cyclischen Verbindungen der mannigfaltigsten Typen. Ist bei Stoffen von der Art des Maleinsäureanhydrids eine Addition nur nach dem Schema 1 Mol Dien:1 Mol der Gegenkomponente möglich, z. B.:



so geben Chinone Gelegenheit zur stufenweisen zweimaligen Addition, z. B.:



In ähnlicher Weise sind auch die Acetylendicarbonsäure und ihre Derivate vermöge der dreifachen Bindung befähigt, zwei Moleküle eines Diens aufzunehmen.

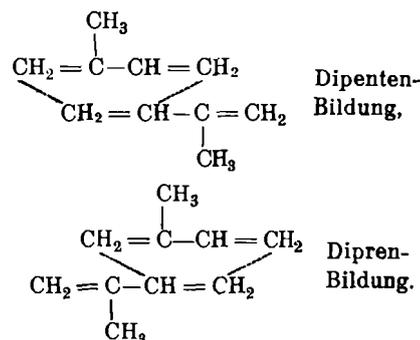
Von den zur Reaktion gebrachten aliphatischen Dienen sind außer dem Butadien zu nennen: Isopren, mehrfach methylierte Butadiene und Myrcen. Liegen Polyene mit einer größeren Zahl konjugierter Doppelbindungen vor, so addieren diese paar-

weise je 1 Molekül Maleinsäureanhydrid (R. Kuhn u. T. Wagner-Jauregg<sup>17</sup>).

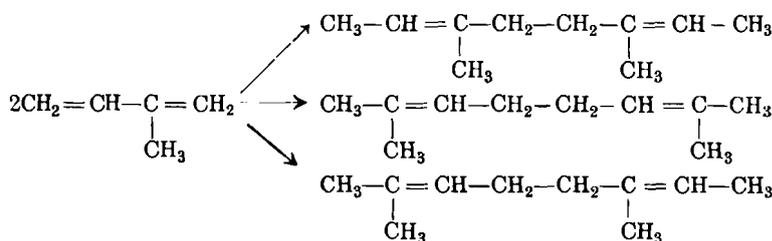
Damit ist der Umfang der Diensynthese zwar bei weitem nicht gekennzeichnet, sondern nur für das Gebiet der aliphatischen Diene in groben Zügen umrissen; bei carbocyclischen und heterocyclischen Dienen (z. B. Cyclopentadien, Cyclohexadien, Cycloheptadien, Furanen, Cumalinen, Pyrrolen, Indolen, Glyoxalinen) haben sich unter anderem interessante Synthesen cyclischer Systeme mit „Brücken“ ergeben. Allerdings nimmt bei diesen Vorgängen die Anlagerung nicht selten einen von der 1,4-Addition abweichenden Verlauf.

Da die Diensynthesen unter den mildesten Bedingungen vor sich gehen, so stellen sie ein Aufbauprinzip organischer Stoffe von ungemeiner Wichtigkeit vor, welches höchst wahrscheinlich auch in der Natur eine Rolle spielt. Der Wert dieser Additionen liegt außerdem in neuen Möglichkeiten zur Lösung struktureller Probleme, zur eindeutigen Charakterisierung von Dienen, zur Erleichterung bestimmter präparativer Trennungsoptionen (z. B. bei der Bearbeitung des Vitamin-D-Problems<sup>18</sup>) sowie zur Anwendung für analytische Zwecke.

Viele *Polymerisations-Reaktionen der mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe* lassen sich in Parallele zur vorstehend abgehandelten Diensynthese setzen. Danach ergibt sich für die Dimerisierung des Isoprens folgendes Bild (T. Wagner-Jauregg<sup>19</sup>):



Unter dem Einfluß von Alkalimetallen polymerisieren sich Diene bekanntlich zu offenen Ketten. Behandelt man Isopren mit Kalium bei gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung, so werden durch partielle Hydrierung die dimeren Stufen einer weitgehenden Polymerisation entzogen und faßbar (T. Midgley u. A. L. Henne<sup>20</sup>). Die drei aufgefundenen Dimethyloctadiene entsprechen den strukturellen Möglichkeiten von kettenförmigen Dimeren des Isoprens:



Eine Antwort auf die Frage, wie die Wirkung der Alkalimetalle oder der Alkalimetallalkyle bei der Bildung höher polymerisierter Diolefine

<sup>13</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 127, 307 [1930]; 129, 312 [1931]; 131, 289 [1931]. <sup>14</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1941 [1931].

<sup>15</sup> Ebenda 52, 2075 [1930].

<sup>16</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 554, 2081, 2087, 2337 [1929]. Ztschr. angew. Chem. 42, 911 [1929]. LIEBIGS ANN. 470, 62 [1929]; 478, 137 [1930]; 486, 191, 202, 211 [1931]; 490, 236, 243, 257, 267, 277 [1931].

<sup>17</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2662 [1930].

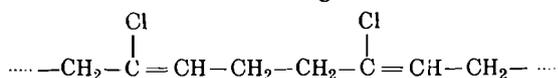
<sup>18</sup> Ebenda 64, 850 [1931].

<sup>19</sup> LIEBIGS ANN. 488, 176 [1931].

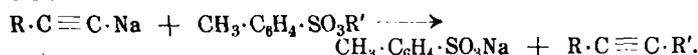
<sup>20</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1294 [1929].



ähnliches Produkt, das in seinen Eigenschaften den natürlichen Kautschuk sogar übertreffen soll<sup>34</sup>). Einige Zwischenstufen der Polymerisation sind als  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\mu$ - und  $\omega$ -Polychloropren bezeichnet worden. Der Chloropren- oder Duprenkautschuk besitzt analog dem natürlichen Kautschuk folgende Struktur:



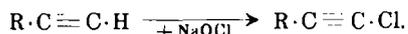
Einige weitere eigentümliche Beobachtungen an Acetylenkohlenwasserstoffen lassen sich hier anfügen. Natriumacetylenide setzen sich mit p-Toluolsulfonsäure-Estern wie folgt um:



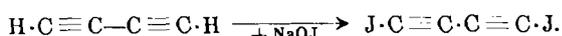
Wird der Ester durch das Säurechlorid ersetzt, so erfolgt merkwürdigerweise keine Kondensation unter Chlornatriumaustritt, sondern ein Austausch zwischen dem Metall und Halogen (M. Bourguet und R. Truchet<sup>35</sup>):



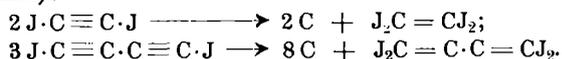
Zur gleichen Körperklasse führt eine von F. Straus und L. Kollek<sup>36</sup>) entdeckte Reaktion. Während bekanntlich unterchlorige Säure und ihre Analoga sich an Acetylen zu halogenierten Carbonylverbindungen anlagern, werden bei Einwirkung von Natriumhypochlorit, -hypobromit und -hypoiodit die sauren Wasserstoffatome der Acetylene glatt durch Halogen ersetzt:



Die schon länger bekannte Jodierung des Acetylen in alkalischem Medium ist demzufolge eine Reaktion des Hypoioditions. An Derivaten von Acetylenkohlenwasserstoffen wiederholt sich der Ersatz positiven Wasserstoffs durch Halogen und — worauf hingewiesen sei — auch an anderen Verbindungen mit „positiven“ Wasserstoffatomen, wie z. B. am Cyclopentadien. Wendet man das Verfahren auf das Diacetylen an, so sind Produkte mit bemerkenswerten Eigentümlichkeiten zugänglich, z. B.:



Wird das entstandene Dijoddiacetylen in Lösung erhitzt, so disproportioniert es (eine Eigenschaft, die es mit dem einfacher gebauten Dijodacetylen gemeinsam hat):



Die dem eben vergleichsweise erwähnten Dijoddiacetylen entsprechende Chlorverbindung,  $\text{Cl}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{Cl}$ , war bisher wegen ihrer Gefährlichkeit nur flüchtig untersucht worden. E. Ott, W. Ottmeyer und K. Packendorff<sup>37</sup>) ist durch sorgfältigste Vermeidung von Überhitzung die gefahrlose Darstellung gelungen. Während Lösungen des Dichloracetylen in Äther bequem und gefahrlos zu handhaben sind, verhalten sich Lösungen in Tetrachloräthan ganz anders: beim Einleiten von Luft z. B. entsteht unter Knattern und Nebelbildung Phosgen, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Die Halogenaddition an Dichloracetylen liefert einen neuen Beitrag zur Frage der Bildung cis-trans-isomerer Äthylenver-

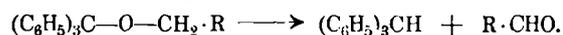
bindungen im Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit. In vollständiger Übereinstimmung mit den früher bei der Wasserstoffaddition an Acetylenkörper gefundenen energetischen Gesetzmäßigkeiten zeigt sich auch hier, daß durch Erhöhung der Additionsgeschwindigkeit die Bildung des energiereicheren Halogenadduktes vor derjenigen der stabilen Form bevorzugt ist.

## II.

Bei Alkoholen ist in erster Linie die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe bzw. des Hydroxylwasserstoffatoms von Bedeutung. Beurteilt man dieses Problem von der Polarität einer Verbindung aus, so kann man schließen, daß durch eine irgendwie hervorgerufene Veränderung bestehender Dipole oder durch Neuschaffung polaren Charakters eine Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit der funktionellen Gruppe erfolgen muß. Diese Beziehungen sind eingehend von H. Meerwein<sup>38</sup>) an der Methylierbarkeit der Alkohole mit Diazomethan geprüft worden. Die angedeutete Induktionswirkung kann auf zweierlei Weise hervorgerufen werden. Einmal intermolekular durch Komplexbildung, z. B. mit Metallhalogeniden. Hierin liegt, wie aus früheren Untersuchungen bekannt ist, die Bedeutung der Komplexbildung für die Katalyse; die Alkohole bekommen ausgeprägt sauren Charakter und vermögen demzufolge mit Diazomethan zu reagieren. Aber auch intramolekular ist eine Wirkung durch Einführung polarer oder leicht polarisierbarer Gruppen ( $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ) in das Alkoholmolekül zu erzielen. So ist festgestellt worden, daß ungesättigte, mehrwertige oder halogenierte Alkohole, Cyanhydrine, Ketonalkohole usw. durch Diazomethan direkt veräthert werden.

In ähnlicher Weise zeigen Beobachtungen J. v. Brauns<sup>39</sup>) und seiner Mitarbeiter, daß die leichte Methylierbarkeit bestimmter Alkohole mit Dimethylsulfat und Alkali bedingt ist durch Induktionseffekte von ungesättigten Gruppen, Phenylresten u. a., Effekte, die modellmäßig durch einen „Elektronenzug“ veranschaulicht werden können (vgl. auch K. v. Auwers<sup>40</sup>).

J. F. Norris und A. C. Young<sup>41</sup>) bedienen sich zur Beurteilung der Reaktivität der Alkohole der thermischen Festigkeit der Trityläther als Vergleichsmaßstab, die in folgender Weise zerfallen:



Je tiefer die Zersetzungstemperatur liegt, um so weniger ist der betreffende Alkohol geneigt, Ester, z. B. mit p-Nitrobenzoylchlorid, zu bilden.

Die ungesättigten polymerisierbaren Alkohole bzw. ihre Ester führen uns wiederum zu hochmolekularen Stoffen, die als Kunstharze auch technisches Interesse beanspruchen. In Fortsetzung ihrer Untersuchungen haben H. Staudinger und A. Schwalbach<sup>42</sup>) festgestellt, daß die Polyvinylacetate eine polymer-homologe Reihe vom Polymerisationsgrad 20 bis 900 (Molekulargewicht 1700 bis 80 000) bilden. Daß es sich bei diesen Stoffen wirklich um lange kettenartige Moleküle handelt, hat

<sup>34</sup>) Gummi-Ztg. 46, 424 [1931] (Chem. Ztrbl. 1932, I, 1162). Kautschuk 8, 13 [1932] (Chem. Ztrbl. 1932, I, 1723).

<sup>35</sup>) Compt. rend. Acad. Sciences 190, 753 [1930]. Ann. Chim. (10) 16, 309 [1931] (Chem. Ztrbl. 1932, I, 1359).

<sup>36</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1868, 1886 [1930].

<sup>37</sup>) Ebenda 63, 1941 [1930]; 64, 1324 [1931].

<sup>38</sup>) Sitzungsber. Ges. Beförder. ges. Naturwiss. Marburg 64, 119 [1930] (Chem. Ztrbl. 1930, II, 1962). Liebigs Ann. 484, 1 [1930].

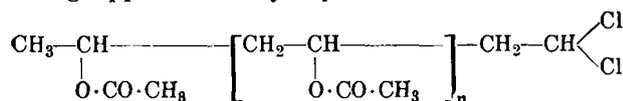
<sup>39</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2847 [1930]; 64, 1141 [1931].

<sup>40</sup>) Ebenda 64, 533 [1931].

<sup>41</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. 52, 753 [1930].

<sup>42</sup>) Liebigs Ann. 488, 8 [1931].

sich u. a. dadurch zeigen lassen, daß eines der besonders niederpolymeren Produkte mit Jodwasserstoff und Phosphor einen normalen Paraffinkohlenwasserstoff vom Durchschnittsmolekulargewicht 930 ergab. Wird die Polymerisation des Vinylacetats durch Belichtung in Chloroform vorgenommen, so sättigen photochemische Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels die Endgruppen der Polyvinylacetatkette ab:

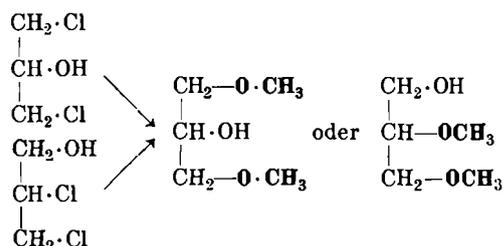


Die Bestimmung des Chlorgehalts der so erhaltenen Körper ließ sich ebenfalls zur Bestimmung der Molekülgröße und zur Bestätigung der kryoskopischen Befunde heranziehen. Aus den Acetaten können die zugehörigen Polyvinylalkohole erhalten werden, die naturgemäß eine entsprechende polymerhomologe Reihe vorstellen.

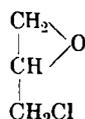
Eine Erscheinung, der man bei *mehrwertigen Alkoholen* von jeher aus theoretischen und praktischen Gründen größte Aufmerksamkeit geschenkt hat, ist die *Wanderung* bestimmter Gruppen, z. B. von Acylresten, von einem Hydroxyl zum anderen. Besonders beim *Glycerin* liegt umfangreiches und in der Berichtszeit aufs neue vermehrtes Material vor.

Infolge der Wanderung der Substituenten ist die Gültigkeit der aus Veresterungs- bzw. Verseifungsreaktionen abgeleiteten Schlußfolgerungen naturgemäß in Frage gestellt. Nach A. Fairbourn<sup>43)</sup> sind sämtliche früher beschriebenen angeblich in  $\beta$ -Stellung erfolgten Veresterungen des Glycerins einer Nachprüfung zu unterziehen; wo das bereits geschehen ist, erwiesen sich „ $\beta$ “-Derivate als solche der  $\alpha$ -Stellung und „ $\alpha$ ,  $\beta$ “-disubstituierte Produkte als  $\alpha,\gamma$ -Derivate. Der einzig sichere direkte Beweis für unsymmetrische Struktur bei Diglyceriden liegt in der Möglichkeit optischer Spaltung.

Auch bei Ätherbildung aus Glycerinderivaten treten scheinbar Verschiebungen ein, z. B. liefern die beiden folgenden Hydrine ein und denselben Dimethyläther:

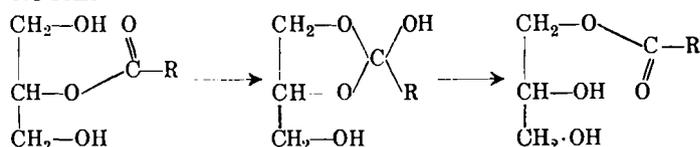


Hier kann jedoch bereits als Zwischenstufe aus beiden Ausgangsstoffen das gleiche Oxyd entstehen:



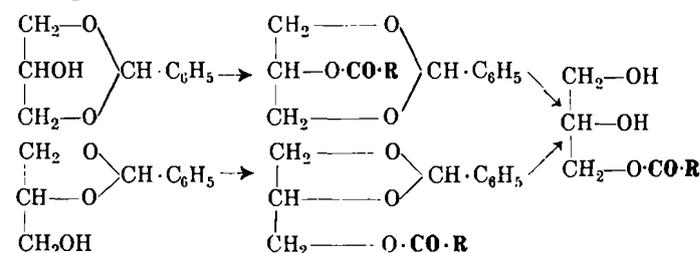
Eine eigentliche „Wanderung“ ist den die reaktive CO-Gruppe enthaltenden Acylresten vorbehalten. Alle Erklärungen für diesen Vorgang (H. Hibbert und Mitarbeiter<sup>44)</sup>; A. Fairbourn<sup>45)</sup>) schließen sich im Grunde genommen dem bereits von E. Fischer angegebenen Reaktionsmechanismus an, der eine Überführung der in Frage kommenden Acylgruppen erlaubt, ohne daß dabei eine Bewegung schwerer Radikale, son-

dern lediglich ein Bindungswechsel notwendig wird; für eine Monoacylverbindung läßt sich die Zwischenstufe des cyclischen Esters wie folgt darstellen:



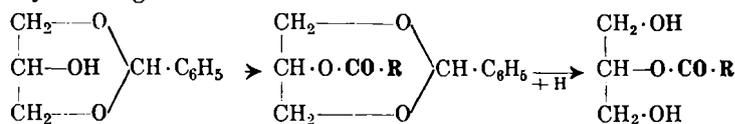
Diesem Übergang liegt letzten Endes eine „Ringkettentautomerie“ zugrunde, wie H. Meerwein und H. Sönke<sup>46)</sup> sie am Beispiel des Glykolesters der Trichloressigsäure nachgewiesen haben (vgl. den allg. u. phys.-chem. Teil des Fortschrittsberichtes, Abschnitt I. 1<sup>46a)</sup>). Damit ist der Mechanismus der Acylwanderung im Sinne Emil Fischers bewiesen.

Die Unsicherheit für die Auswertung der Reaktionen an acylierten Glycerinen besteht auch hinsichtlich der cyclischen Acetale. So haben H. Hibbert und N. M. Carter<sup>47)</sup> an Nitrobenzoyl- und Brombenzoylderivaten der Benzylidenglycerine gezeigt, daß die Acetalspaltung der  $\beta$ -acylierten Produkte mit einer gleichzeitigen Wanderung der Acylgruppe verbunden sein kann:



Bei den cyclischen Acetalen ist auch ihre Neigung zur Veränderung der Ringstruktur zu beachten (J. Böeseken<sup>48)</sup>; J. D. v. Roon<sup>49)</sup>; H. Hibbert und Mitarbeiter<sup>50)</sup>), was mit Rücksicht auf die analogen Reaktionen der Zuckerchemie wichtig ist. Bei der Herstellung der cyclischen Acetale entstehen vielfach das fünf- und das sechsgliedrig cyclische Acetal nebeneinander; in bestimmten Fällen können diese Formen bis zu einem Gleichgewicht ineinander übergeführt werden.

Wichtig ist die Tatsache, daß Acetale durch Hydrierung gespalten werden können; hierdurch wird es — infolge Ausschlusses von Säuren und Alkalien — ermöglicht,  $\beta$ -Glyceride zum ersten Male einwandfrei aufzubauen. M. Bergmann und N. M. Carter<sup>51)</sup> sind dabei vom Benzalglycerin ausgegangen, haben es acyliert und dann die Benzalgruppe durch Hydrierung entfernt:



Es ist bemerkenswert, daß die so gewonnenen  $\beta$ -Glyceride — ebenso wie  $\alpha$ -Glyceride — mit Aceton rea-

<sup>46)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2375 [1931].

<sup>46a)</sup> Ztschr. angew. Chem. 45, 458 [1932].

<sup>47)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1601 [1929].

<sup>48)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 931 [1929] (Chem. Ztrbl. 1929, II, 2034).

<sup>49)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 173 [1929]; 49, 662 [1930] (Chem. Ztrbl. 1929, I, 1461; 1930, II, 901).

<sup>50)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 302, 611, 3641, 3644 [1929]. Canadian Journ. Res. 2, 35, 131, 214, 217 [1930] (Chem. Ztrbl. 1930, I, 3023, 3551, 3770; II, 370).

<sup>51)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 557 [1930] (Chem. Ztrbl. 1930, II, 1516).

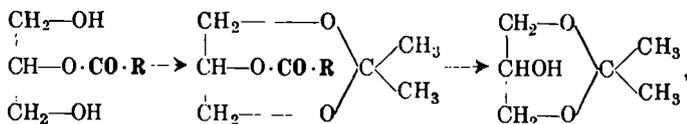
<sup>52)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 191, 211 [1930].

<sup>43)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 129, 2232; 1930, 369.

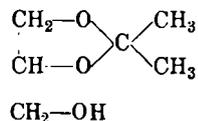
<sup>44)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1943 [1929]. Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 199 [1932].

<sup>45)</sup> l. c.

gieren, so daß die Reaktionsfähigkeit gegenüber Aceton demnach kein Kriterium für  $\alpha$ -Glyceride bildet. Ausgehend von der Acetonverbindung eines  $\beta$ -Glycerides ließ sich nun auch (N. M. Carter<sup>52</sup>) ein neues Acetonglycerin darstellen:



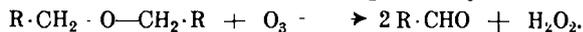
eine Verbindung, die mit dem von E. Fischer entdeckten und zur Synthese zahlreicher  $\alpha$ -Glyceride herangezogenen gewöhnlichen Acetonglycerin isomer ist:



### III.

Für die Erkenntnis des Verlaufs von Oxydationsprozessen ist das Studium der Entstehung der Peroxyde und ihrer Eigenschaften bedeutsam.

Die Untersuchung der auffallenden Reaktionsfähigkeit der sonst so reaktionsträgen Äther gegenüber Sauerstoff und Ozon (F. G. Fischer<sup>53</sup>; H. King<sup>54</sup>; N. A. Milas<sup>55</sup>) knüpft an Arbeiten H. Wielands an. Werden Äther mit Ozon zusammengebracht, so entsteht — auch bei völligem Wasser-ausschluß — Wasserstoffsperoxyd:



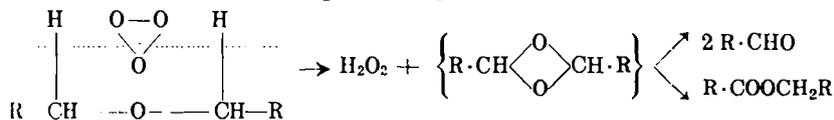
Erst sekundär bildet sich aus dem Aldehyd und dem Hydroperoxyd in bekannter Weise ein Dioxydialkylperoxyd:



Eine weitere Wasserstoffsperoxyd liefernde Teilreaktion ist die Esterbildung:



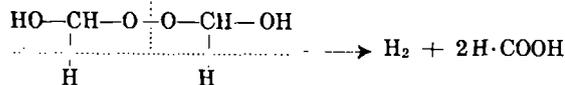
Die bei diesen Beobachtungen zutage tretende direkte Hydrierbarkeit des Ozons durch oxydable Substanzen, die durch Versuche mit Alkoholen bestätigt worden ist, führt zur Aufstellung des folgenden Schemas:



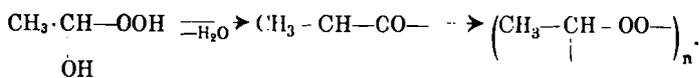
Eine wesentliche Erweiterung unserer Kenntnisse über die organischen Peroxyde haben die Untersuchungen A. Rieches und seiner Mitarbeiter<sup>56</sup>) gebracht, die sowohl Di- als auch Monosubstitutionsprodukte des Wasserstoffsperoxyds in größerer Anzahl hergestellt haben. Mehrere dieser Stoffe, wie z. B. das Monomethylperoxyd,  $\text{CH}_3\cdot\text{OO}\cdot\text{H}$ , und das Dimethylperoxyd,  $\text{CH}_3\cdot\text{OO}\cdot\text{CH}_3$ , sind äußerst explosiv, während Diäthylperoxyd in flüssigem Zustand harmlos ist. Aus optischen Messungen geht hervor, daß der Sauerstoff in den Peroxyden sich nicht in rein ätherartiger Bindung befindet.

Wird die alkalische Lösung des Monomethylperoxyds erwärmt, so zersetzt sich die Substanz in Wasserstoff, Methanol und Formiat. Dieser Zerfall vollzieht sich

nach Rieche nicht unter Zwischenbildung von Dioxydimethylperoxyd, dessen ebenfalls Wasserstoff liefernde Zerfallsreaktion:

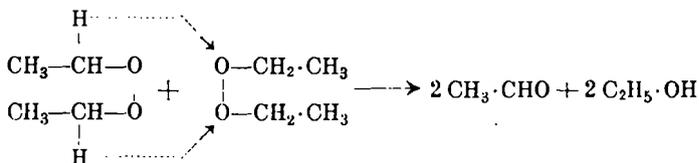


nach H. Wieland und H. Wingler<sup>57</sup>) der Umsetzung von Wasserstoffsperoxyd, Formaldehyd und Alkali zugrunde liegt, sondern über ein Monoxydimethylperoxyd,  $\text{CH}_3\cdot\text{OO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . Dieses Peroxyd sowie homologe Monoxydialkylperoxyde,  $\text{R}'\cdot\text{OO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{R}$ , sind beständige, synthetisch leicht zugängliche Körper. Ihr Zerfall hat bestätigt, daß sie als Zwischenprodukte bei der eben angeführten Umsetzung des Monomethylperoxyds beteiligt sind. Interessante Stoffe sind auch die Monoxyalkylhydroperoxyde,  $\text{H}\cdot\text{OO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{R}$ , die durch Einwirkung molekularer Mengen von Aldehyden auf Wasserstoffsperoxyd gewonnen werden können. Dehydratisiert man das zu diesen Verbindungen zählende Monoxyäthylhydroperoxyd mit Hilfe von Phosphorperoxyd, so wird ein zähflüssiges Öl gebildet:



Je nach Art der Entstehung liegt das „Äthylidenperoxyd“ als tetrameres bis octamerer Gebilde vor. In seinen explosiven Eigenschaften geht es weit über das gefährliche Dimethylperoxyd hinaus, und in ihm ist wohl das eigentliche explosive Agens zu sehen, welches die Ursache für Explosionen „peroxyd“-haltigen Äthers ist.

Beim Zusammenbringen von Diäthylperoxyd mit Eisen(II)-Salzen findet folgender Zerfall statt (H. Wieland und F. Chrometzka<sup>58</sup>):



Es handelt sich also — entsprechend der bekannten Formulierung beim Wasserstoffsperoxyd — um eine intermolekulare Dehydrierung. Obwohl nach dieser Reaktion Diäthylperoxyd bei Gegenwart von Ferrosalzen nur kurze Zeit beständig ist, wird es gegenüber dehydrierbaren Substanzen in ganz analoger Weise wie Hydroperoxyd durch diese Salze aktiviert; es dient dann als Wasserstoffakzeptor und wird in Alkohol übergeführt.

Als Vertreter einer neuen Stoffklasse, die nur formal eine gewisse Ähnlichkeit mit den Peroxyden aufweist, entsteht nach W. Traube und F. Kuhbier<sup>59</sup>) das Tetramethylammonium-„hydroxyd“  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{OH}]_2\text{O}_2$ , wenn man auf Tetramethylammoniumhydroxyd Ozon einwirken läßt. Merkwürdig ist die eigentümliche Bindungsart des angelagerten Sauerstoffs. Hier liegt kein peroxydartiges Sauerstoffdoppelatom vor, da der Übergang in Wasserstoffsperoxyd fehlt; auch ist die Verbindung nicht explosiv: beim Erhitzen tritt glatte Spaltung in die quartäre Base und Sauerstoff ein. Es muß daher gefolgert werden, daß der Sauerstoff in der äußeren Sphäre des Moleküls angelagert ist; er wird demgemäß als

<sup>52</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2399 [1930].

<sup>53</sup>) LIEBIGS Ann. 476, 233 [1929].

<sup>54</sup>) Journ. chem. Soc. London 1929, 738.

<sup>55</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. 53, 221 [1931].

<sup>56</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 218, 2458, 2573 [1929]; 63, 2504, 2642 [1930]; 64, 2328, 2335 [1931]. Ztschr. angew. Chem. 44, 896 [1931]; 45, 441 [1932].

<sup>57</sup>) LIEBIGS Ann. 431, 301 [1923].

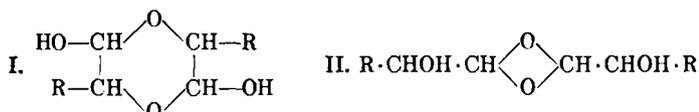
<sup>58</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1028 [1930].

<sup>59</sup>) Ebenda 62, 809 [1929].

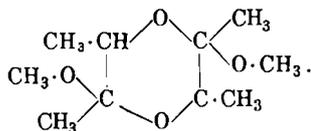
„Exosauerstoff“ bezeichnet. Die früher aus Tetraalkylammoniumhydroxyden und Wasserstoffsperoxyd erhaltenen Tetroxyde,  $[N(CH_3)_4]_2O_4$ , die den Alkalitetroxyden, z. B.  $K_2O_4$ , entsprechen, enthalten Peroxydsauerstoff und Exosauerstoff nebeneinander, und man kann die neuen Hydroxyde gewissermaßen als Tetroxyde auffassen, bei denen der Peroxydsauerstoff durch zwei Hydroxyle ersetzt ist. Die intensiv gefärbten Sauerstoffanlagerungsprodukte — die übrigens auch bei den Arsoniumhydroxyden wiederkehren — bieten ein neues und überraschendes Beispiel für die Analogie zwischen Ammoniumradikalen und den Alkalimetallen.

#### IV.

Die Reaktionen der einfachen Oxycarbonylverbindungen werden beherrscht von der Neigung dieser Stoffe, in dimere Formen überzugehen. Die Entscheidung, ob die Dimeren als durch Ringformeln wiederzugebende Hauptvalenzverbindungen oder als Assoziat zu betrachten sind, ist wichtig, da die Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten den Zuckern nahestehen. P. A. Levene und A. Walti<sup>60)</sup> haben die Homologen des Glykolaldehyds bis zum  $\alpha$ -Oxy-n-heptylaldehyd dargestellt. Das Absorptionsspektrum der monomeren Formen zeigt die freie Aldehydgruppe an. Von den beiden für die dimeren Substanzen vorgeschlagenen Formulierungen:



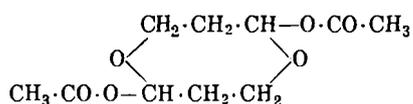
kommt unter Berücksichtigung der von H. Ohle<sup>61)</sup> angestellten Erörterungen nur Formel I in Frage. Analog wird das dimere Methylacetal des Acetoins von W. Dirscherl und E. Braun<sup>62)</sup> formuliert:



Andererseits ist nach den Absorptionsmessungen die Dioxanformulierung für die Dimeren des freien Acetoins nicht anwendbar, vielmehr sind diese als Nebenvaleanzverbindungen anzusehen:



Während sich die Dimeren der freien Oxycarbonylverbindungen leicht in monomolekulare Formen zurückverwandeln lassen, werden substituierte Lactolide nicht depolymerisiert; dagegen erleiden sie bei Destillationen eine Zersetzung, welche bei früheren Dampfdichtebestimmungen den monomolekularen Zustand vorgetäuscht hat. Diese Feststellung sowie das am Beispiel des Acetats des bimolekularen  $\beta$ -Milchsäurealdehyds:



und analoger Fälle studierte chemische Verhalten veranlassen M. Bergmann und A. Miekeley<sup>63)</sup>, bimolekulare Lactolide nicht mehr als Assoziat,

<sup>60)</sup> Journ. biol. Chemistry 94, 353 [1931] (Chem. Ztrbl. 1932, I, 1651).

<sup>61)</sup> Chemie der Monosaccharide usw., S. 24 ff.

<sup>62)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 416 [1930].

<sup>63)</sup> Ebenda 62, 1467, 2297 [1929].

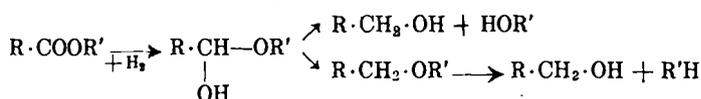
sondern als Hauptvalenzverbindungen im angegebenen Sinne zu schreiben (vgl. hierzu auch H. O. L. Fischer, E. Baer und L. Feldmann<sup>64)</sup>).

#### V.

Auf dem Gebiet der Fettsäuren ist ein methodischer Fortschritt durch ein neues Verfahren von W. Schrauth<sup>65)</sup> gekennzeichnet, welches in einer *katalytischen Hochdruckreduktion* zu Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen — je nach Katalysator, Druck und Temperatur — besteht. Bei ungesättigten Säuren werden gleichzeitig Doppelbindungen abgesättigt, und auch Ester, also z. B. Fette, sind derselben Behandlung zugänglich, indem hier durch die Hydrierung außerdem eine Spaltung bewerkstelligt wird.

Während bei dem erwähnten Verfahren nickel- bzw. kupferhaltige Katalysatoren in Frage kommen, haben H. Adkins und K. Folkers<sup>66)</sup> in dem durch thermische Zersetzung von Cupriammoniumchromat gewonnenen „Kupferchromit“ einen Hydrierungskatalysator aufgefunden, der in vorzüglicher Weise zur Reduktion von Estern zu Alkoholen geeignet ist.

Nach W. Normann<sup>67)</sup> vollziehen sich diese Reduktionen nachweislich über Halbacetale und Äther als Zwischenprodukte:



Im Zusammenhang mit dem oben geschilderten Übergang von Fettsäuren in Kohlenwasserstoffe läßt sich die Frage der anaerob bakteriellen Reduktion der Fettsäuren zu höheren Kohlenwasserstoffen streifen; diese Umwandlung ist nach L. A. Thayer<sup>68)</sup> nicht möglich; in allen untersuchten Fällen wurde als einziger Kohlenwasserstoff Methan erhalten. Damit wird auch die teilweise verfochtene Anschauung von der Entstehung der Kohlenwasserstoffe des Erdöls durch bakterielle Zersetzung von Fettsäuren hinfällig.

Von Säuren geht auch die Kolbesche *Elektrosynthese von Kohlenwasserstoffen* aus. Bezüglich des Reaktionsmechanismus dieses Verfahrens stehen sich „Entladungstheorie“ und „Peroxydtheorie“ (F. Fichter) gegenüber. Mehrere neue Beobachtungen lassen sich für die Fichtersche Anschauung auswerten. So ist der Nachweis des Parallelismus der Oxydationswirkung der Platinanode und des Fluors auf alkalische Acetatlösungen<sup>69)</sup> gelungen; in den Anodengasen hat man ferner das früher vergeblich gesuchte Methan nachweisen können (S. N. Shukla und O. J. Walker<sup>70)</sup>); auch hat sich die Entstehung der Reaktionsprodukte (I bis V) bei der Elektrolyse der normalen Butyrate aus dem „Peroxydschema“ herleiten lassen (F. Fichter und H. Bürgin<sup>71)</sup>):

<sup>64)</sup> Ebenda 63, 1732 [1930].

<sup>65)</sup> Chem.-Ztg. 55, 3 [1931]. Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1314 [1931].

<sup>66)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1095 [1931]; 54, 1145 [1932].

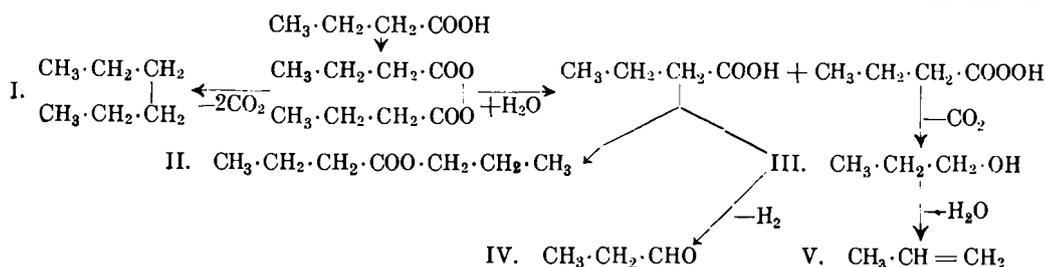
<sup>67)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 714 [1931].

<sup>68)</sup> Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geologists 15, 441 [1931] (Chem. Ztrbl. 1931, II, 1153).

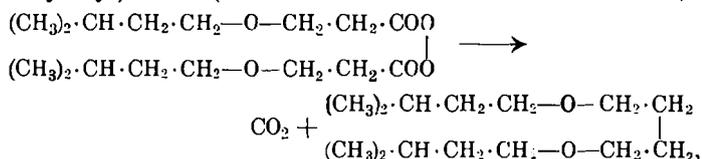
<sup>69)</sup> Helv. chim. Acta 12, 573 [1929].

<sup>70)</sup> Trans. Faraday Soc. 27, 35 [1931] (Chem. Ztrbl. 1931, I, 2318).

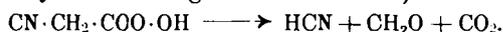
<sup>71)</sup> Helv. chim. Acta 14, 90 [1931].



Besondere Beweiskraft für die Auffassung von der primären Bildung eines Peroxyds kommt aber auch den Tatsachen zu, daß einerseits das Peroxyd der  $\beta$ -(Isoamyl-oxo-)propionsäure direkt in Kohlendioxyd und Di-(isoamyl-oxo-)butan (F. Fichter und A. Schneider<sup>72)</sup>:

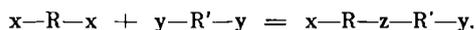


andererseits die Cyanperessigsäure in diejenigen Verbindungen zerfällt, die als Hauptprodukte der Elektrolyse von Cyanacetaten gebildet werden<sup>73)</sup>:

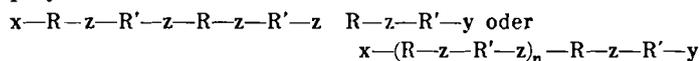


Die Elektrosynthese kann also auch hier durch thermische Zersetzung des entsprechenden Peroxyds bzw. der Persäure nachgeahmt werden.

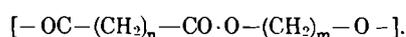
Einer bisher nicht systematisch untersuchten Erscheinung an *zweibasischen Säuren* haben W. H. Carothers und Mitarbeiter<sup>74)</sup> ihre Aufmerksamkeit zugewandt: der Polymerisation bei der Veresterung mit mehrwertigen Alkoholen. Diese Umsetzungen sind nicht nur wegen ihres Zusammenhangs mit der Bildung technisch wichtiger Kunststoffe zu beachten, sondern sie besitzen auch strukturelle Beziehungen zu hochpolymeren Naturstoffen. Die hier sich abspielenden „Polymerisationen“ sind von den weiter oben behandelten ebenso benannten Vorgängen zu unterscheiden, denn während dort „Additionspolymere“ (z. B. Kautschuk) entstanden, handelt es sich hier um die Bildung von „Kondensationspolymeren“, deren Aufbauprinzip z. B. dem der Cellulose oder des Seidenfibroids gleicht. Solche Kondensationen erfordern als Ausgangsmaterial Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen im Molekül enthalten. Sind x-R-x und y-R'-y zwei „bifunktionelle“ Verbindungen, deren funktionelle Gruppen x und y unter Bildung von z reagieren, so kondensieren sich zwei Moleküle wie folgt:



Mehrfache Wiederholung dieser Reaktion kann zum polymeren Stoff



führen, dessen „Struktureinheit“ —R-z-R'-z— ist. Naturgemäß sind auch Ringbildungen nicht ausgeschlossen, besonders wenn Fünf- oder Sechsringe entstehen können; jedoch ist nur von verhältnismäßig wenigen Fällen bekannt, daß eine „bifunktionelle“ Reaktion auch glatt unter Bildung eines größeren als eines Sechsrings verläuft; es entstehen dann im allgemeinen kettenförmige polymere Körper. Dicarbonsäuren und zweiwertige Alkohole bilden Ester mit der Struktureinheit:



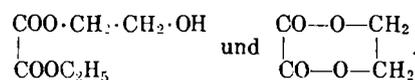
<sup>72)</sup> Ebenda 14, 857 [1931]. <sup>73)</sup> Ebenda 13, 103 [1930].

<sup>74)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2548, 2560 [1929]; 52, 314, 711, 3292, 3470, 4110 [1930]; 54, 761 [1932]. Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1755 [1931].

So sind Ester mit 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 18 und 22 Atomen in der Kette der Struktureinheit dargestellt worden, die alle polymer sind und von denen keine monomere Formen isoliert werden konnten. Die in jedem einzelnen Fall erhaltenen Umsetzungsprodukte bestehen aus Gemischen einer größeren Anzahl von Verbindungen mit verschiedenem Polymerisationsgrad und verschiedenen Endgruppen. So ließen sich die Bernsteinsäureglykolester durch fraktionierte Kristallisation in Substanzen mit alkoholischen Hydroxylgruppen und solche mit Carboxylgruppen an den Enden der Kette trennen:

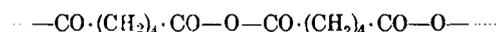
$\text{H}-[-\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}-\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}-]_n-\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  und  $\text{HO}-[-\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}-\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}-]_n-\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

In diesem Falle beträgt n 6 bis 23. Die Glykolester der Kohlensäure bestehen aus 8 bis 22 Struktureinheiten. Stellt man die Glykolester der Oxalsäure her, so erhält man neben verschiedenen Kondensationspolymeren auch die monomeren Verbindungen, von denen die eine sechsgliedrig cyclisch gebaut ist:



Derartige sechsgliedrige Heterocyclen können sich auch nachträglich — teils spontan, teils unter der Einwirkung von Wärme und Katalysatoren — in die polymeren Stoffe umwandeln.

Nach dem gleichen Prinzip wie die beschriebene Esterbildung können auch andere Reaktionen an Dicarbonsäuren verlaufen; z. B. ist das in der üblichen Weise hergestellte Adipinsäureanhydrid polymer:



Erhitzen im Vakuum bewirkt Depolymerisation; der monomere Stoff ist destillierbar. Andererseits wandelt sich das Monomere spontan in die polymeren Körper um. Diese Beobachtungen sind für die Chemie der polymeren Kohlenhydrate von Interesse, denn sie zeigen, daß leichte Verwandbarkeit von Polymeren definierte Hauptvalenzen nicht ausschließt.

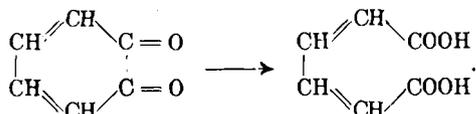
## VI.

In die Reihe der *mehrfach ungesättigten Carbonsäuren* leiten Arbeiten von R. Kuhn und M. Hoffer<sup>75)</sup> hinüber. Aus den verschiedenen Polyenreihen läßt sich ableiten, daß — ohne Gegenwart weiterer Chromophore — ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mindestens 5 bis 6 konjugierte Doppelbindungen enthalten muß, um farbig zu erscheinen. Eine konjugierte Carboxylgruppe ist — etwa im gleichen Maße wie ein Phenylrest — durchschnittlich  $1\frac{1}{2}$  Doppelbindungen äquivalent. Demgemäß ist in der Reihe der *Polyencarbonsäuren* das Übergreifen der Absorption auf den sichtbaren Teil des Spektrums zwischen der Octatriensäure,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}=\text{CH})_3 \cdot \text{COOH}$ , und der Dekatetraensäure,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}=\text{CH})_4 \cdot \text{COOH}$ , zu erwarten. Die Synthese dieser Stoffe hat die Annahme bestätigt. Während die erste Säure nur in dicker Schicht schwachgelb gefärbt ist, besitzt die Dekatetraensäure intensiv gelbe Farbe. Dagegen sind die Salze farblos. Der Aufbau der Säuren erfolgt, ausgehend vom Crotonaldehyd,

<sup>75)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2164 [1930].

durch ein- bzw. zweimalige Kondensation mit Acetaldehyd und anschließender Kondensation der zwei- bzw. dreifach ungesättigten Aldehyde Hexadienal und Octatrienal<sup>76)</sup> mit Malonsäure.

Auf einem interessanten Wege sind J. Böeseken und G. Sloof<sup>77)</sup> zur zweifach ungesättigten Muconsäure gekommen. Es war festgestellt worden, daß die durch Peressigsäure bewirkte Oxydation von Stoffen mit dreifacher Bindung über die Zwischenphase von o-Diketonen verläuft. o-Benzochinon liefert demnach tatsächlich Muconsäure:



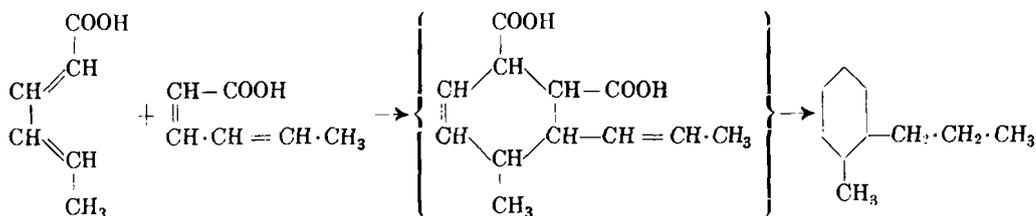
Der Konfiguration nach handelt es sich um die cis-cis-Säure, was insofern bemerkenswert ist, als der Abbau des Benzols im tierischen Organismus bekanntlich zur trans-trans-Muconsäure führt.

Bei der *katalytischen Hydrierung* einfach ungesättigter Säuren werden die cis-Formen schneller hydriert als die trans-Isomeren. Dieser schon früher aufgestellte Satz ist an einer größeren Zahl von Beispielen, darunter auch an halogenierten Substanzen, erprobt worden (C. Paal und H. Schiedewitz<sup>78)</sup>). Während eine zweifach ungesättigte Säure wie die Vinylacrylsäure,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ , bei der katalytischen Hydrierung in 3,4-Stellung Wasserstoff aufnimmt, durch Natriumamalgam jedoch, der Thieleschen Regel folgend, in 1,4-Stellung reduziert wird (I. E. Muskat und B. Knapp<sup>79)</sup>), läßt sich die Wasserstoffaufnahme der mehr als zweifach ungesättigten Säuren nicht voraussehen. Durch Untersuchungen an den symmetrisch gebauten Polyenen ist die Thielesche Regel wesentlich erweitert worden, und R. Kuhn und M. Hoffer<sup>80)</sup> haben an der Octatrien- und der Dekatetraensäure, über deren Synthese weiter oben berichtet worden ist, den Geltungsbereich dieser Regel geprüft: auch hier wird der Wasserstoff vorzugsweise an die Enden des konjugierten Gesamtsystems addiert.

Zu den *Additionen* der ungesättigten Carbonsäuren gehört die Michaelse Reaktion, d. h. die Anlagerung von Malonestern und ähnlichen Verbindungen an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen. Diese Umsetzungen sind in besonderem Maße geeignet, das additionelle Verhalten von Butadienderivaten nach verschiedenen Richtungen zu prüfen, und so sind erneut zahlreiche Einzelbeispiele auf diesem Gebiet untersucht worden. Insbesondere von C. K. Ingold<sup>81)</sup> sowie von E. H. Farmer<sup>82)</sup> stammen ausgedehnte Arbeiten, die — wenn auch ein näheres Eingehen nicht möglich ist — wenigstens Erwähnung finden sollen.

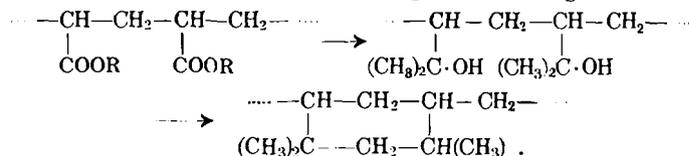
Die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren gehören, woran an dieser Stelle erinnert sei, zu den Komponenten der Diels-Alderschen Diensynthese. Der schon früher gelegentlich der *Decarboxylierung* beobachtete Ringschluß mehrfach ungesättigter Carbon-

säuren unter Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe vollzieht sich in seiner ersten Phase nun ebenfalls als Diensynthese (R. Kuhn und A. Deutsch<sup>83)</sup>). So bei der Sorbinsäure:



Unter den Versuchsbedingungen wird nicht nur Kohlendioxyd abgespalten, sondern auch Wasserstoff, so daß sich im Endprodukt aromatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe gemischt befinden; im vorliegenden Falle entstehen also o-Propyltoluol und dessen Hydrierungsprodukt.

Von den *Polymerisationsprodukten* ungesättigter aliphatischer Säuren sind diejenigen der Acrylsäure und ihrer Ester,  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ , genauer erforscht worden. Die Polymerisation der Acrylsäure wird von H. Staudinger und H. W. Kohlschütter<sup>84)</sup> als Kettenreaktion aufgefaßt, bei der sich an ein aktives Molekül in schneller Folge weitere Moleküle so lange anlagern, bis sich die freien Endvalenzen in noch unbekannter Weise absättigen und die hochpolymere Form sich aus der monomeren abscheidet. Das schnelle Molekülwachstum äußert sich darin, daß in einem Acrylsäurepolyacrylsäuregemisch keine Zwischenstufen nachweisbar sind. Die polymeren Acrylsäureester sind in den monomeren Estern löslich, so daß der Polymerisationsverlauf durch die kontinuierlichen Veränderungen des Gemisches verfolgt werden kann. Führt man die Polyacrylsäure in Derivate über oder bewerkstelligt den umgekehrten Vorgang, so bleibt — zum Unterschied gegen die „Assoziations-Kolloide“ (z. B. Seifen) — der hochmolekulare Zustand erhalten. Ähnlich der weiter oben erwähnten Umwandlung eines Polyvinylacetats in den zugehörigen Paraffinkohlenwasserstoff kann auch im vorliegenden Fall die Verwandlung in einen hochmolekularen Kohlenwasserstoff vorgenommen werden (H. Staudinger und E. Urech<sup>85)</sup>). Dies gelingt jedoch nur über ein mit Methylmagnesiumjodid dargestelltes Carbinol und dessen Reduktion, wobei vermutlich Ringschluß erfolgt:



Da das Molekulargewicht des erhaltenen Kohlenwasserstoffs zu etwa 1250 gefunden wurde, ist für das zum Versuch verwendete Acrylsäure-Polymere auf einen Polymerisationsgrad von etwa 18 zu schließen. Die physikalischen Eigenschaften der polymeren Acrylsäurederivate sind mitbestimmt durch die Nebenvalenzkräfte der sauerstoffhaltigen Gruppen.

## VII.

**Oxysäuren** verursachen, soweit sie die Hydroxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung tragen, wie Diole, eine Vermehrung der Leitfähigkeit wässriger Borsäurelösungen. Diese vornehmlich von J. Böeseken

<sup>76)</sup> Ebenda 64, 1977 [1931].

<sup>77)</sup> Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 32, 1043 [1929] (Chem. Ztrbl. 1930, I, 1286).

<sup>78)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 766 [1930]; 64, 1521 [1931].

<sup>79)</sup> Ebenda 64, 779 [1931].

<sup>80)</sup> Ebenda 65, 170 [1932].

<sup>81)</sup> Journ. chem. Soc. London 1931, 2354, 2765.

<sup>82)</sup> Ebenda 1931, 1762, 1904, 2561.

<sup>83)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 43 [1932].

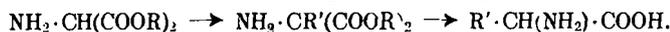
<sup>84)</sup> Ebenda 64, 2091 [1931].

<sup>85)</sup> Helv. chim. Acta 12, 1107 [1929].

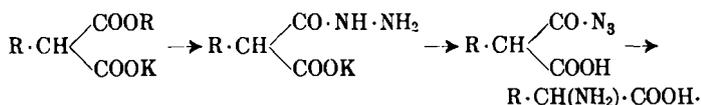


IX.

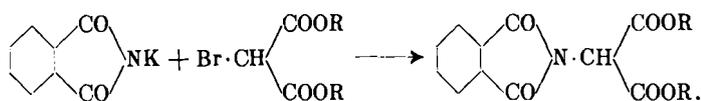
Zur *Synthese* von **Aminosäuren** sind — vom Malonester ausgehend — verschiedene Wege beschrieben worden. R. Locquin und V. Cerchez<sup>97)</sup> haben den nach Piloty und Neresheimer durch Reduktion von Isonitrosomalonester zu erhaltenden Aminomalonester zum Ausgangspunkt genommen:



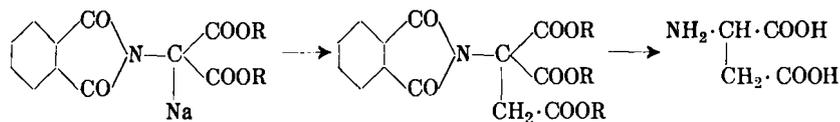
Etwas abweichend haben Th. Curtius und seine Schüler<sup>98)</sup> nach einem früher an zweibasischen Säuren ganz allgemein erprobten Verfahren über die Halb-azide Alkylmalonester in  $\alpha$ -Aminosäuren übergeführt:



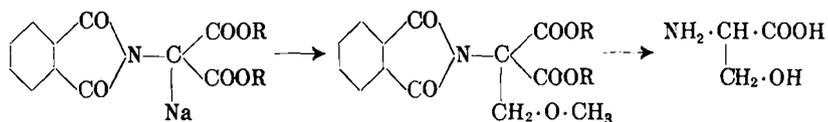
Nach K. Freudenberg<sup>99)</sup> ist auch die Reduktion von Azidosäuren ein geeignetes Darstellungsverfahren für Aminosäuren. Auch bewähren sich die aus Brommalonester und Phthalimidkalium gewonnenen Phthalimidomalonester zur Synthese von Aminosäuren:



So läßt sich z. B. Asparaginsäure nach M. S. Dunn und B. W. Smart<sup>100)</sup> aus der Natriumverbindung der genannten Substanz und Chloressigester gewinnen:



Analog hat S. K. Mitra<sup>101)</sup> mittels Chlormethyläther Serin hergestellt:



Schließlich sind W. Windus und C. S. Marvel<sup>102)</sup> durch Malonestersynthese zum Methionin, einer vor wenigen Jahren aufgefundenen natürlichen schwefelhaltigen Aminosäure,  $\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ , gelangt.

Eine scharfe *Kennzeichnung isomerer*, bei der Hydrolyse von Proteinen erhaltener *Aminosäuren* besteht nach E. Abderhalden und A. Bahn<sup>103)</sup> darin, daß sie mit Nitrosylbromid in die entsprechenden Bromfettsäuren übergeführt und diese dann aminiert werden; die Geschwindigkeit dieses Vorganges ist häufig charakteristisch und ausreichend für die Lösung der Frage, welche der nach der Analyse möglichen isomeren Aminosäuren vorgelegen haben. Vor allen Dingen besitzt dieses Vorgehen dann

<sup>97)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 47, 1274, 1386 [1930]; (4) 49, 42 [1931] (Chem. Ztrbl. 1931, I, 926, 1431, 2038).

<sup>98)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 125, 211 [1930].

<sup>99)</sup> Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wissensch. 1931, Nr. 9, 3 (Chem. Ztrbl. 1932, I, 932).

<sup>100)</sup> Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 37, 1038 [1930] (Chem. Ztrbl. 1931, I, 58). Journ. biol. Chemistry 89, 41 [1930] (Chem. Ztrbl. 1931, I, 593).

<sup>101)</sup> Journ. Indian chem. Soc. 7, 799 [1930] (Chem. Ztrbl. 1931, I, 1433).

<sup>102)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2575 [1930]; 53, 3490 [1931].

<sup>103)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 914 [1930].

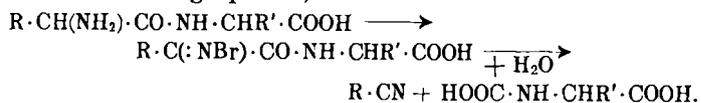
Bedeutung, wenn die Siedepunkte der isomeren Aminosäureester so nahe zusammenliegen, daß eine Trennung auf diesem Wege nicht möglich ist. E. Abderhalden und F. Reich<sup>104)</sup> konnten in der angegebenen Weise z. B. Norvalin in Eiweißhydrolysaten auffinden.

Nur  $\alpha$ -Aminosäuren reagieren glatt mit Nitrosylbromid, wie G. Zemplén und Z. Csürös<sup>105)</sup> angeben,  $\beta$ -Aminosäuren setzen sich schwerer um, und Säuren mit noch weiter vom Carboxyl entfernt stehender Aminogruppe lassen sich durch Nitrosylbromid nicht mehr in bromierte Säuren umwandeln. Dies steht in Übereinstimmung mit früheren Feststellungen P. Karrers und M. Ehrensteins<sup>106)</sup> am  $\alpha$ -Benzoyllysin und  $\alpha$ -Benzoylornithin.

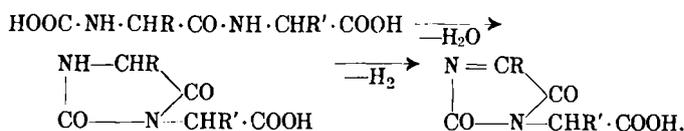
X.

Zur *Strukturermittlung* von **Polypeptiden** sind E. Abderhalden und H. Brockmann<sup>107)</sup> auf zwei Wegen vorgegangen. Einmal wurden diejenigen Bausteine, die die Amino- bzw. die Carboxylgruppe tragen, durch bestimmte Gruppen festgelegt. Bei der Hydrolyse des Peptids bleiben die neuen Bindungen bestehen, so daß die Stellung der betreffenden Aminosäuren im Gesamtpeptid erkannt werden kann; die übrigen am Bau des Polypeptids beteiligten Aminosäuren erscheinen in der Hydrolyseflüssigkeit in freier Form. Ein anderer Weg besteht im stufenweisen Abbau eines Polypeptids, dessen freie Aminogruppe mit Phenylisocyanat umgesetzt worden ist. Bei vorsichtiger Spaltung wird die den Phenylisocyanatrest tragende Aminosäure in Gestalt des Hydantoin abgetrennt, während der Rest des Polypeptids unverändert bleibt. Durch Wiederholung des Verfahrens läßt sich die Reihenfolge der untereinander verknüpften Aminosäuren ermitteln.

St. Goldschmidt und K. Strauß<sup>108)</sup> haben anknüpfend an frühere Untersuchungen Polypeptide mit Hypobromit abgebaut. Der Angriff vollzieht sich im allgemeinen nur an der endständigen freien Aminogruppe. Die Aminosäurekomponente, die sie trägt, wird als Nitril abgespalten, z. B.:



Im übrigen unterscheiden sich in den Spaltstücken Dipeptide und solche mit längerer Kette. Bei den letzteren spaltet nämlich die intermediär entstehende Carbaminsäure Wasser unter Bildung eines Hydantoinderivates ab, das unter Verbrauch eines weiteren Moleküls Hypobromit dehydriert wird, z. B.



Eine eigenartige Beobachtung M. Bergmanns und seiner Mitarbeiter<sup>109)</sup> ermöglicht es, durch optische

<sup>104)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 193, 198 [1930].

<sup>105)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2118 [1929]; 63, 98 [1930].

<sup>106)</sup> Helv. chim. Acta 9, 1063 [1926].

<sup>107)</sup> Biochem. Ztschr. 225, 386 [1930] (Chem. Ztrbl. 1930, II, 3781).

<sup>108)</sup> LIEBIGS Ann. 471, 1 [1929]. Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1218 [1930].

<sup>109)</sup> Naturwiss. 17, 314 [1929]. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1901, 1905 [1929].



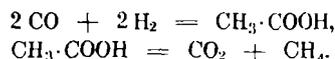
ihrer Wirkung brauchen. Damit ist erstmalig ein natürlicher spezifischer proteolytischer Aktivator als solcher chemisch gekennzeichnet (E. Waldschmidt-Leitz, A. Purr und A. K. Balls<sup>121)</sup>). Nun besteht beim Glutathion (G-SH) — ähnlich den beim System Cystein—Cystin beobachteten Verhältnissen — die Möglichkeit eines Übergangs in die Disulfidform und der Umkehrung dieses Vorganges:



und es ist besonders bemerkenswert, daß, während die proteolytischen Fermente sowie die Arginase durch Glutathion (G-SH) aktiviert werden, sich die ebenfalls durch „Glutathion“ aktivierbare fermentative Stärkespaltung nur durch „oxydiertes“ Glutathion (GS-SG) beschleunigen läßt (H. Pringsheim, H. Borchardt und H. Hupfer<sup>122)</sup>). Zweifellos kommt der Tatsache, daß einige Fermente durch Sulfhydrylverbindungen und andere durch das entsprechende Disulfid aktiviert werden, große Bedeutung für den Stoffwechsel zu. Auch für die Systematik der intracellulär wirkenden Enzyme ergeben sich neue Gesichtspunkte.

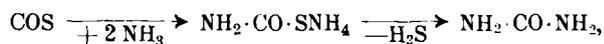
### XI.

Neben den zahlreichen Arbeiten zur weiteren Ausgestaltung und Untersuchung der Reduktion von Kohlenoxyd oder solches enthaltenden Gasgemischen zu Methanol oder Kohlenwasserstoffen ist eine neuartige Überführung dieses Gases in Methan bemerkenswert. F. Fischer und R. Lieske<sup>123)</sup> haben die von Söhngen (1910) gefundene Methode der bakteriellen Reduktion von Kohlendioxyd mit Erfolg auf Kohlenoxyd angewandt. Ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff kann in Berührung mit bakterienhaltigem Abwasserschlamme quantitativ in Methan übergeführt werden. Auf diese Weise läßt sich auch Leuchtgas restlos vom Kohlenoxyd befreien. Da neben Methan bei geeigneten Versuchsbedingungen auch Essigsäure gefunden wird, ist anzunehmen, daß keine direkte Reduktion zu Methan stattfindet, sondern daß die Umsetzung in folgenden Stufen vor sich geht:



Das Kohlendioxyd wird in gleicher Weise umgesetzt. Die Einführung der biologischen Entgiftung von Leuchtgas in die Praxis stößt wegen des Heizwertverlustes und des großen Raumbedarfs vorläufig noch auf Schwierigkeiten.

Ausgehend vom Kohlenoxyd läßt sich über Kohlenoxysulfid mit Hilfe von Ammoniak Harnstoff herstellen:

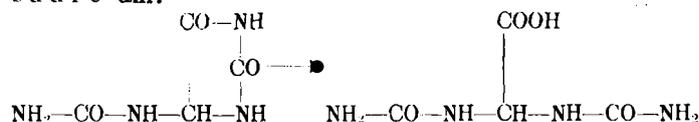


ein Prozeß, der — wie A. Klemen c<sup>124)</sup> gezeigt hat — in technischer Hinsicht vor dem analogen vom Kohlendioxyd ausgehenden Verfahren mancherlei Vorteile aufweist: die Ausbeute ist mehr als doppelt so hoch, die Reaktionsgeschwindigkeit größer, und der entstehende Harnstoff ist völlig rein. Der als Schwefel-

wasserstoff entweichende Schwefel kann wieder in den Prozeß zurückgeführt werden.

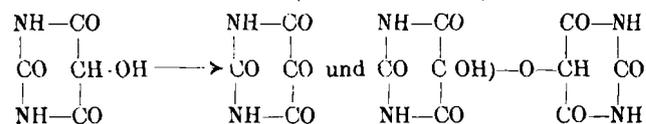
An dieser Stelle sei auch eine fermentative Bildung von Harnstoff aus Guanidin angeführt, die von *Aspergillus niger* bewirkt wird. Das die Spaltung verursachende Ferment ist von N. I. Iwanow und A. N. Awetissowa<sup>125)</sup> Guanidinase genannt worden.

Ein anderes neu aufgefundenes Enzym leitet zu den Ureiden über. Die von R. Fosse und A. Brunel<sup>126)</sup> in zahlreichen Leguminosen beobachtete Allantoinase wandelt Allantoin in Allantoinsäure um:



Der Abbau der Harnsäure zur Allantoinsäure durch manche pflanzlichen Säfte ist demnach auf die Wirkung zweier Enzyme zurückzuführen: Umwandlung durch die Uricase in Allantoin und hierauf Wasseranlagerung an dieses durch die Allantoinase.

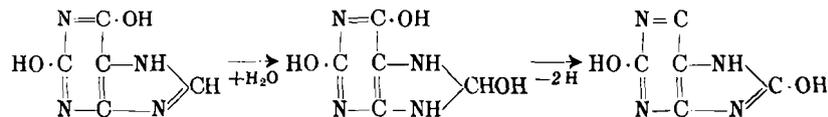
Von den oxydativen Vorgängen in dieser Gruppe ist die Oxydation der Dialursäure interessant, die als Zellkernsubstanz für die Zellatmung Bedeutung besitzt; die Produkte der Autoxydation sind Alloxan und Alloxantin (E. S. Hill<sup>127)</sup>):



Durch minimale Eisenmengen wird die Oxydationsgeschwindigkeit erheblich gesteigert, dagegen bringt Cyankalium die Eisenwirkung wieder zum Verschwinden; es zeigt sich somit eine überraschende Ähnlichkeit mit den Oxydationsvorgängen in der lebenden Zelle.

### XII.

Die zur Harnsäure führende enzymatische Oxydation von Xanthin und Hypoxanthin ist — anknüpfend an frühere Untersuchungen — erneut von H. Wieland und B. Rosenfeld<sup>128)</sup> bearbeitet worden, um eine endgültige Klärung der Frage herbeizuführen, ob es sich um eine durch das Schar dinger-Enzym hervorgerufene Dismutation oder um eine Dehydrierung handelt:



Die quantitative Verfolgung der Reaktion entscheidet zugunsten dieses Schemas.

Was die Harnsäure selbst anlangt, so entstehen bei ihrer Oxydation mit Hydroperoxyd unter physiologischen Bedingungen nebeneinander: Allantoin, Carbonyldiharnstoff, Cyanursäure, Harnstoff und Oxalsäure (H. Wieland und T. F. Macrae<sup>129)</sup>); es ist

<sup>121)</sup> Naturwiss. 18, 644 [1930]; 19, 964 [1931].

<sup>122)</sup> Ebenda 20, 64 [1932].

<sup>123)</sup> Brennstoff-Chem. 11, 208 [1930]; 12, 193 [1931] (Chem. Ztrbl. 1930, II, 1235; 1931, II, 864). D. R. P. 525 088, Franz. Pat. 703 788 (Chem. Ztrbl. 1931, II, 1093). Gas- u. Wasserfach 75, 130 [1932] (Chem. Ztrbl. 1932, I, 1852). Biochem. Ztschr. 245, 2 [1932] (Chem. Ztrbl. 1932, I, 2058).

<sup>124)</sup> Ztschr. Elektrochem. 36, 799 [1930]. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191, 246 [1930].

<sup>125)</sup> Biochem. Ztschr. 231, 67 [1931] (Chem. Ztrbl. 1931, I, 3694).

<sup>126)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 188, 426, 1067 [1929]; 189, 213, 716 [1929]; 190, 79 [1930]. Compt. rend. Soc. Biologie 103, 76 [1930] (Chem. Ztrbl. 1930, I, 2583). Journ. Biochemistry 14, 405 [1932] (Chem. Ztrbl. 1932, I, 2056).

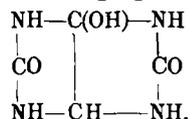
<sup>127)</sup> Journ. biol. Chemistry 92, 471 [1931] (Chem. Ztrbl. 1931, II, 2743).

<sup>128)</sup> Liebigs Ann. 477, 32 [1929].

<sup>129)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 203, 83 [1931].

möglich, daß im tierischen Organismus eine analoge Reaktion stattfindet.

Auch elementarer Sauerstoff bildet bei Gegenwart von Mangandioxyd in alkalischer Harnsäurelösung Allantoin. Frèrejacque<sup>130)</sup> hat versucht, mit organischen Basen Zwischenstufen dieses Vorgangs abzufangen, und dabei Stoffe erhalten, die als Derivate eines Isoallantoinins angesprochen werden:



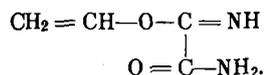
### XIII.

Aus dem Gebiet der Cyanverbindungen ist über folgende Ergebnisse zu berichten.

Eine Synthese des *Dicyans* aus Stickstoff-Kohlenoxyd-Gemischen mittels elektrischer Entladungen hat K. Peters<sup>131)</sup> durchgeführt; sie verläuft glatt, wenn die Belastung der Entladungsröhre nicht zu niedrig gehalten wird. Wenn man das Reaktionsprodukt ausfriert und die unverbrauchten Gase ständig wieder in den Prozeß zurückleitet, so wird der Stickstoff schließlich quantitativ als Cyan gebunden. Das gleiche gilt für die Cyanbildung aus den Elementen in einer Röhre mit Kohleelektroden.

Einer alten Beobachtung Liebig's zufolge katalysiert Acetaldehyd die Bildung von Oxamid aus Cyan:  $(\text{CN})_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

W. Langenbeck<sup>132)</sup> faßt den Mechanismus dieser Umwandlung so auf, daß der Acetaldehyd sich mit zwei Molekülen in seiner Enolform (als Vinylalkohol,  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{OH}$ ) am Aufbau eines primären nicht faßbaren Zwischenproduktes beteiligt; die nächste Zwischenstufe, die aus der vorangehenden durch Abspaltung eines Moleküls Acetaldehyd hervorgeht, ist isoliert worden:



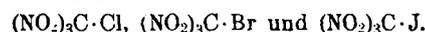
Durch ihre weitere Zerlegung entstehen Oxamid und Acetaldehyd.

Ausgehend von Cyanverbindungen, ist eine neuartige Stoffklasse, die der „*Pseudohalogene*“, von L. Birckenbach und Mitarbeitern<sup>133)</sup> erschlossen worden. Schon früher wurden die dem Dirhodan entsprechenden dimeren Verbindungen  $(\text{OCN})_2$  und  $(\text{SeCN})_2$  durch Elektrolyse der entsprechenden Kaliumsalze gewonnen und als halogenähnliche Substanzen charakterisiert. Unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand sind nunmehr nach mehreren Richtungen hin erweitert worden. Gruppen wie Tricyanmethyl,  $(\text{CN})_3\text{C}-$ , und Trinitromethyl,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}-$ , sind ebenfalls zu den Pseudohalogenen zu rechnen. Ihre Wasserstoffverbindungen, das „Cyanoform“,  $(\text{CN})_3\text{C} \cdot \text{H}$ , und das Trinitromethan,  $(\text{NO}_2)_3\text{C} \cdot \text{H}$ , sind — worauf schon Hantzsch hingewiesen hat — Säuren, die in ihrer Stärke den Halogenwasserstoffsäuren vergleichbar sind. Aus ihren Silbersalzen gewinnt man Mischhalogene, z. B.

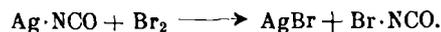


das farblose, dumpf und stechend riechende „Brom-

tricyanmethyl“, so benannt, um seine Dissoziations-tendenz zum Verhalten der dimeren Triarylmethyle in Analogie zu setzen. Es macht aus Jodkalium Jod frei; durch schwellige Säure wird es zu Bromwasserstoff und „Tricyanmethylwasserstoff“ reduziert. Als Mischhalogene sind ferner aufzufassen:



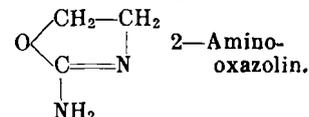
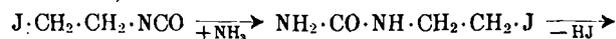
Von den einfacheren cyanhaltigen Stoffen leiten sich ebenfalls Halogenide ab, die diesem Typus zuzurechnen sind; aus Silbercyanat entsteht Bromoxycyan:



Das Jodid,  $\text{J} \cdot \text{NCO}$ , polymerisiert sich leicht zum Dijoddioxycyan,  $\text{J}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{CO}$ , bzw. zur Trijoddioxycyanursäure. Ebenso bildet das nur bei sehr tiefen Temperaturen beständige Dichlordioxycyan Trichlorcyanursäure. Wie die Halogene lagern sich die monomeren Verbindungen an Olefine an, z. B. das Jodoxycyan an Äthylen:



Aus den entstandenen Jodisocyanaten sind weitere Verbindungsreihen darzustellen, die sonst schwerer zugänglich sind, z. B.:



Auch zum Nachweis des Isocyanat-Ions ist eine solche Reaktionsfolge geeignet.

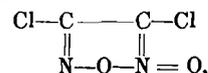
Wie sich nach dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz wasserstoffhaltige „Pseudoatome“ vergleichen lassen, so scheinen auch cyanhaltige Pseudoatome gleicher Wertigkeit einander chemisch ähnlich zu sein.

Das „Trichlorperchloratmethan“, das aus Silberperchlorat und Tetrachlorkohlenstoff entsteht:



gehört zu den Pseudohalogenen. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die mit organischen Stoffen meist explosionsartig reagiert.

Versuche, den Rest der Knallsäure ebenfalls an Halogen zu binden, sind fehlgeschlagen; Fulminate geben hierbei Halogenfuroxane, z. B.  $(\text{ClCN})_2$ :



während die freie Knallsäure Halogen addiert zu den Dihalogenformoximen, z. B. Chlor zum Phosgenoxim:



das schon vorher von W. Prandtl und K. Sennewald<sup>134)</sup> dargestellt worden ist (vgl. hierzu auch J. de Paolini<sup>135)</sup> sowie G. Endres<sup>136)</sup>).

Durch H. Wieland und seine Schüler<sup>137)</sup> sind die verwickelten Beziehungen in der Reihe der *polymeren Knallsäuren* aufgeklärt worden. Die im Mittelpunkt stehende Isocyanilsäure (I),  $(\text{CNOH})_4$ , ist schon früher als Furoxandialdoxim erkannt gewesen. Den roten Alkalisalzen, die aus ihr hervorgehen, liegt die strukturverschiedene Erythrocyanilsäure (II) zugrunde. Eine stereomere Verbindung dagegen stellt die  $\beta$ -Isocyanilsäure

<sup>134)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1754 [1929].

<sup>135)</sup> Gazz. chim. Ital. 60, 700 [1930] (Chem. Ztrbl. 1931, I, 442).

<sup>136)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 65 [1932].

<sup>137)</sup> LIEBIGS Ann. 475, 42, 54 [1929]; 478, 43 [1930].

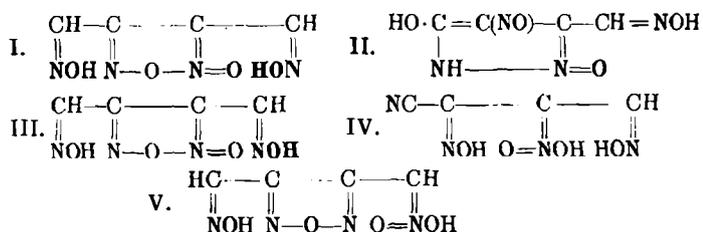
<sup>130)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 193, 860 [1931].

<sup>131)</sup> Naturwiss. 19, 402 [1931].

<sup>132)</sup> LIEBIGS Ann. 469, 16 [1929].

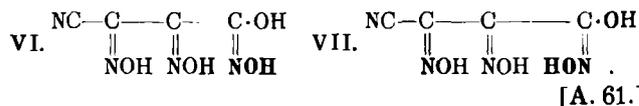
<sup>133)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190, 1, 27, 38 [1930]. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 153, 2065, 2261 [1929]; 63, 2528, 2544 [1930]; 64, 218, 961, 1076 [1931]. LIEBIGS Ann. 489, 7 [1931].

(III) dar. Durch konzentrierte Ammoniumhydroxyd-  
lösung entstehen aus Isocyanilsäure (I) zwei neue Tetra-  
mere der Knallsäure nebeneinander, die Pericyanil-  
säure (IV) und die Metacyanilsäure (V):



Die letzte Säure wird also aus der Isocyanilsäure (I)  
durch Verschiebung des extranuclearen Sauerstoffs vom

Furoxanring an die benachbarte Isonitrosogruppe ge-  
bildet. Obwohl Pericyanilsäure (IV) und Metacyanil-  
säure (V) nebeneinander durch das gleiche Agens und  
mit fast gleicher Geschwindigkeit gebildet werden,  
handelt es sich doch um völlig verschiedene Vorgänge.  
Schließlich erhält man durch Verschiebung eines Sauer-  
stoffatoms in der Pericyanilsäure (IV) von der aci-Nitro-  
Gruppe zum benachbarten äußeren Kohlenstoffatom —  
einen bis jetzt nicht recht erklärbaren Vorgang — noch  
zwei neue Säuren, die untereinander stereoisomer sind,  
die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Epicyanilsäure (VI und VII):



## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Ernannt wurden: Dr. F. Junker, Nahrungsmittel-  
chemiker, Frankfurt a. M., zum Direktor der Staatlichen chemi-  
schen Untersuchungsanstalt bei der Auslandsfleischbeschau-  
stelle in Stettin, als Nachfolger von Nahrungsmittelchemiker  
Dr. J. Prescher. — Dr.-Ing. E. Wiberg, Priv.-Doz. für an-  
organische und analytische Chemie an der Technischen Hoch-  
schule Karlsruhe, zum Abteilungsvorsteher am Chemischen In-  
stitut dortselbst.

Verliehen: Dr. Dr. med. h. c., Dr.-Ing. e. h. M. v. L a u e,  
o. Prof. der Physik an der Universität Berlin, auf der 8. Phy-  
siker- und Mathematikertagung in Bad Nauheim die Max-  
Planck-Medaille.

Habilitation: Studienrat Dr. C. Lederer, Hamburg,  
als Priv.-Doz. für Chemie und Technologie der Fette und Öle  
an der Technischen Hochschule Braunschweig.

Prof. Dr. med. et phil. J. Schüller, Köln, hat einen Ruf  
auf den durch Weggang von Prof. W. Heubner<sup>1)</sup> an der Uni-  
versität Heidelberg erledigten Lehrstuhl der Pharmakologie  
erhalten.

Gestorben ist: Dr. Dr. h. c. C. J. Koning, Bak-  
teriologe, der sich große Verdienste um die wissenschaftliche  
Milchuntersuchung erworben hat, in Bussum am 11. September  
im Alter von 69 Jahren.

Ausland. Ernannt: G. Urdang, Redakteur an der  
Pharmazeutischen Zeitung und Geschäftsführer der Gesellschaft  
für Geschichte der Pharmazie, Berlin, von der „American Phar-  
maceutical Association“ zum Ehrenmitglied.

## NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch  
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Der Hochofen. Von E. Diepschlag. (VI. Band der Bücher-  
reihe: Der Industrieofen in Einzeldarstellungen, Herausgeber  
L. Litinsky.) Verlag Otto Spamer, Leipzig 1932. Preis  
geh. RM. 25,—, geb. RM. 27,—.

Der Hochofen nimmt unter den Industrieöfen eine gewisse  
Sonderstellung insofern ein, als er neben feuerungstechnisch-  
wärmewirtschaftlichen Ansprüchen vorwiegend chemisch-metall-  
urgischen Anforderungen genügen muß; aus diesem Grunde er-  
fordert seine Schilderung eine umfassende Erörterung des Hoch-  
ofenprozesses überhaupt. In dem vorliegenden Buche des  
Breslauer Professors der Eisenhüttenkunde erscheint diese Auf-  
gabe in sehr guter Weise gelöst. Diepschlag stellt die  
energetischen Vorgänge im Hochofen in den Mittelpunkt seiner  
Darlegungen und gibt dabei, ausgehend vom Koks, seiner Be-  
wertung und den Vorgängen bei seiner Verbrennung, sowie von  
den Eisenerzen und deren Charakteristik, eine Übersicht über  
die in Betracht kommenden chemischen Gesetze und ihre Ab-  
leitungen. Es schließen sich Abschnitte an über die Erzeugung  
und den Austausch der Wärme und deren Beeinflussung durch  
betriebliche Maßnahmen sowie über die im praktischen Betriebe  
üblichen Berechnungsarten und ihre Unterlagen. Sodann folgen  
eingehendere Betrachtungen über die wissenschaftlichen Grund-  
lagen der Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoff, Kohlen-

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 45, 55 [1932].

oxyden und Eisenoxyden, über das Verhalten der Legierung-  
elemente des Roheisens und über die Bildung und Eigenschaften  
der Hochofenschlacken. Das Werk schließt mit einem Abschnitt  
über die baulichen Gesichtspunkte beim Hochofen, in dessen  
Rahmen auch die Ursachen der Zerstörung von Hochofensteinen  
ausführlicher behandelt werden.

Abschließend läßt sich sagen, daß das Buch, in dem auch  
die neueren deutschen und amerikanischen Forschungsarbeiten  
aufgeführt sind, dem praktischen Hochöfner wie dem Studierenden  
des Eisenhüttenwesens ein wertvoller Berater sein dürfte;  
darüber hinaus wird auch der Chemiker aus anderen Industrie-  
zweigen, die im Gebiete höherer Temperaturen arbeiten, manche  
Anregung finden können.

Die Literatur ist bis etwa zum Jahre 1930 berücksichtigt;  
daher haben die neuesten, von H. B a n s e n herrührenden Über-  
legungen über Wärmewertigkeit, Wärme- und Gasfluß noch nicht  
die ihnen gebührende Würdigung erfahren können.

H. Schenck. [BB. 161.]

Probleme der deutschen chemischen Industrie. Von Dr. Peter  
Waller. H. Meyer, Halberstadt 1928. Preis brosch. RM. 13,50;  
geb. RM. 15,75.

Es hat sich — leider — in der wissenschaftlichen Literatur  
ein besonders häufiger Typus von Doktor-Dissertationen ent-  
wickelt, der sich mit kasuistischen Beiträgen zu einem allge-  
meineren Problem begnügt und an der eigentlichen wissen-  
schaftlichen Problemstellung vorbeigeht. Die Beschreibung  
des Stoffes schlechthin herrscht in solchen Arbeiten vor, und  
so muß man es begrüßen, wenn Peter Waller den Versuch  
macht, bei einer monographischen Analyse der deutschen chemi-  
schen Industrie zum Konstruktiven, zu den Entwicklungstren-  
den und zur Problematik vorzustoßen. Im ersten Ab-  
schnitt gibt er den organisatorischen Aufbau, den Verlauf der  
Konzentrationsbewegung wieder bis zur heutigen vorläufigen  
Gestaltung in der I. G., wobei er sie mit der Duisberg-Denk-  
schrift (1904) vergleicht bzw. kontrastiert. Das im einzelnen  
bekannte Material ist aus Geschäftsberichten, Generalversamm-  
lungs-, Börsen- und Zeitungsnotizen zusammengetragen und  
nach Produktions-, Absatz-, Stoffgebieten, Firmen usw. ge-  
würdigt. Es folgen die wirtschaftlichen Vereinbarungen, die  
zu den tatsächlichen Gliederungen und Verknüpfungen geführt  
haben. Das Ausland wird nur, soweit es für uns von Wichtig-  
keit ist, dargestellt.

In einem zweiten Hauptabschnitt werden die wirtschaft-  
lichen „Probleme“ für die einzelnen Produktionsgebiete er-  
örtert: Teerfarbstoffe, Sprengstoffe, Stickstoffindustrie, Anorga-  
nische Großindustrie, Kohleverflüssigung usw. Eine solche Dar-  
stellung der wirtschaftlichen Probleme ist naturgemäß subjek-  
tiver als die vorhergehende wirtschaftliche Strukturanalyse und  
abhängiger von den Quellen, zumal da außer Zeitungsnotizen  
und Propagandaartikeln auch veraltete Unterlagen benutzt  
werden. Diese fehlende Quellenkritik, namentlich von der tech-  
nischen Seite her, wirkt sich bei den verschiedenen Kapiteln  
verschieden aus. Dem Rezensenten ist dieser Nachteil beson-  
ders bei der Stickstoffindustrie und bei der Kohleverflüssigung  
aufgefallen. Dadurch bekommt die ganze Darstellung manch-  
mal etwas Schiefes, ohne daß man immer im einzelnen den  
direkten Fehler nachweisen könnte. Aber nachdem wir auf  
dem Gebiet der deutschen chemischen Industrie neben den