

Der Wasserstoff (aus der Bombe) geht der Reihe nach durch 3 Waschflaschen mit Kaliumpermanganatlösung, Silbernitratlösung und konz. Ammoniak und tritt dann in das Rohr bei A ein. Nachdem das Rohr luftfrei ist, wird der Wasserstoffstrom auf 1—2 Blasen in der Sekunde eingestellt. Man erhitzt zunächst b zu mittlerer und c zu beginnender Rotglut und dann das Rohr von f aus langsam gegen a und zuletzt bis b, und zwar so, daß die Hydrierung nach 20—30 min zu Ende ist. Man erhitzt dann noch zweimal das Rohr von f bis b zu schwacher Rotglut, um die letzten Substanzreste überzutreiben, löscht alle Flammen, stellt den Wasserstoffstrom ab und läßt abkühlen. Nach Entfernung des Stopfens g werden f, a und b mit einem Häkchen bei A herausgeholt und d und e entfernt, dann wird der Rohrinhalt von A nach B mitsamt dem Schiffchen c in ein Becherglas gespült. Man säuert mit Essigsäure an, kocht 1 min, um den gebildeten Cyanwasserstoff zu vertreiben, macht salpetersauer und kann nun das Halogen sofort nach Volhard mit $\frac{1}{10}$ oder besser mit $\frac{1}{20}$ Silbernitrat- und Ammoniumrhodanidlösung titrimetrisch bestimmen. Als Indicator wird eine Lösung von Ferriammoniumnitrat verwendet, die man durch Fällen einer kochenden Ferriammoniumsulfatlösung mit einem kleinen Überschuß von Bariumnitrat und Abfiltrieren des Bariumsulfats in der Hitze erhält. Will man den Halogengehalt gravimetrisch bestimmen, so ist die salpetersaure Lösung vor der Fällung zu filtrieren; diese Methode ist bei Anwesenheit von Jod vorzuziehen, da in diesem Falle die titrimetrische Bestimmung zu ungenau wird.

Wir haben die Methode in den letzten Jahren häufig angewandt und in der Regel ausgezeichnete Ergebnisse bekommen, in einzelnen Fällen wurden jedoch zu niedrige und stark schwankende Werte erhalten. Es handelte sich dabei stets um Substanzen, die sehr stark verkohlt, so daß das Substanzschiffchen nach der Analyse mit Kohle gefüllt war. Als Beispiel seien die Analysendaten für zwei hochchlorierte Benzidine angeführt:

Hexachlorbenzidin (Fp. 180—181°).

Ber. Cl 54,44%.

Gef. Cl 51,53; 54,02; 52,50; 54,54; 52,46; 51,98; 52,85%.

Oktochlorbenzidin (Fp. 241°).

Ber. Cl 61,70%.

Gef. Cl 59,90; 60,51; 59,10; 59,36; 60,95; 60,28; 60,32%.

Auffallend ist, daß im ersten Fall zwei zufriedenstellende Werte erhalten wurden, während alle anderen viel zu niedrig liegen. Diese Unterschiede sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die gebildete Kohle geringe Mengen Substanz einschließen und so dem Angriff des Wasserstoffs entziehen kann. Um dies zu vermeiden, sind wir so vorgegangen, daß wir den Katalysator bereits im Schiffchen mit der Substanz in Berührung brachten. Zu diesem Zweck wurde der im Schiffchen abgewogenen Substanz 0,1—0,15 g halogenfreies Nickelformiat³⁾ zugesetzt und das Ganze mit einem Stückchen Nickeldraht, das dann im Schiffchen verbleibt, vermischt. Die Hydrierung erfolgt mit diesem Zusatz viel glatter, die Kohlebildung tritt stark zurück, und man erhält zufriedenstellende Analysenwerte:

Hexachlorbenzidin (Fp. 180—181°).

Ber. Cl 54,44%. Gef. Cl 54,24; 54,20%.

Oktochlorbenzidin (Fp. 241°).

Ber. Cl 61,70%. Gef. Cl 61,37; 61,83%.

Daß das angewandte Nickelformiat praktisch halogenfrei war, zeigt eine Kontrollbestimmung mit und ohne Zusatz von Nickelformiat:

5-Chlor-2-aminophenol.

Ber. Cl 24,71%. Gef. Cl 24,62% (ohne); 24,70% (mit).

Wenn auch ein Zusatz von Nickelformiat zur Substanz nur in harten Fällen notwendig ist, so empfiehlt es sich doch, ihn im Interesse eines glatteren Verlaufs der Hydrierung stets vorzunehmen. An der Einfachheit der Apparatur und der Ausführung der Analyse, die die Methode vor anderen auszeichnet, wird dadurch nichts geändert.

[A. 97.]

³⁾ Nickelformiat purissimum von Schuchardt, Görlitz.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Schweizerische Chemische Gesellschaft.

Tagung am 28.—29. August 1938 in Chur.

L. Chardonnens, J. Venetz u. P. Heinrich, Freiburg: „Über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe.“

In 3-Nitro-4-methyl-diphenylsulfon I, 2-Methyl-5-nitro-diphenylsulfon II und 3,3'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenylsulfon III sind die Methylgruppen reaktionsfähig. Diese Sulfone lassen sich nämlich mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Piperidin kondensieren. Es wurden mit 60—80%igen Ausbeuten die folgenden Kondensationsprodukte erhalten: aus I mit Benzaldehyd das 3-Nitro-4-styryl-diphenylsulfon, mit p-Dimethylaminobenzaldehyd das 3-Nitro-4-(p-dimethylaminostyryl)-diphenylsulfon und mit Anisaldehyd das 3-Nitro-4-(p-methoxystyryl)-diphenylsulfon; aus II mit Benzaldehyd das 2-Styryl-5-nitro-diphenylsulfon und aus III mit Benzaldehyd das 3,3'-Dinitro-4,4'-distyryl-diphenylsulfon. Die drei genannten Sulfone I, II, III lassen sich ebenfalls in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Na_2CO_3 mit p-Nitrosodimethylanilin zu den entsprechenden Azomethinen kondensieren. Das 2,4-Di-(benzolsulfonyl)-toluol aber konnte weder mit aromatischen Aldehyden noch mit p-Nitrosodimethylanilin kondensiert werden. Die erhaltenen Azomethine ergaben durch Hydrolyse mit Salzsäure die Aldehyde: das 3-Nitro-4-formyl-diphenylsulfon IV, das 2-Formyl-5-nitro-diphenylsulfon und das 3,3'-Dinitro-4,4'-diformyl-diphenylsulfon, welche durch ihre Phenylhydrazone bzw. Semicarbazone charakterisiert wurden. Der Aldehyd IV liefert mit Aceton und Alkali das 6,6'-Di-(benzolsulfonyl)-indigo; der Farbstoff ist grünlich-blau, seine Kuppe ist rotviolet.

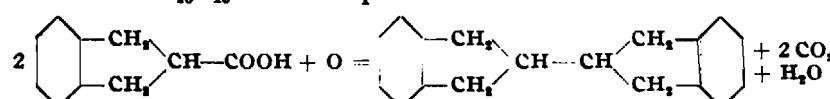
In dem 3-Nitro-4-methyl-azobenzol ist die Methylgruppe auch reaktionsfähig. Der Körper

läßt sich nach der üblichen Methode mit p-Nitrosodimethylanilin kondensieren; durch Chromatographie auf Al_2O_3 der benzolischen Lösung des rohen Reaktionsproduktes erhält man, neben viel unverändertem Ausgangsmaterial, das erwartete Azomethin und das entsprechende Nitron. Die Bildung eines Nitrons bei dieser Kondensation hat ihr Analogon in den Untersuchungen von Schönberg u. Michaelis, Bergmann, Pfeiffer u. a., die ebenfalls Nitrone bei den Kondensationen von aktiven Methylengruppen enthaltenden Verbindungen mit Nitrosokörpern erhielten.

Pr. Fichter, Basel: „Neue organisch-elektrochemische Untersuchungen.“

1. Boueau hat bei der Elektrolyse von saurem Bernsteinäureester neben dem normalen Elektrolysenprodukt Adipinsäureester einen höher siedenden Ester erhalten von der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ als Ergebnis einer weiter fortgeschrittenen Oxydation nach $3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + 20 = \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Beim Nacharbeiten seiner Angaben fanden wir denselben Ester, dessen Verseifung aber keine kristallisierte Säure ergab. Dafür konnte A. Maritz beim Fraktionieren des Esters Kristalle isolieren, die sich als Trimesinsäureester $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$ herausstellten, bei dessen Bildung offenbar eine noch viel weiter getriebene Oxydation eingetreten ist, nach $3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + 60 = \text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4 + 3\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

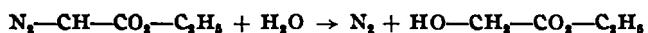
2. Die Kolbesche Synthese versagt bekanntlich bei den aromatischen Säuren. Dr. Stenzl hat nun aber doch eine derartige Säure gefunden, die durchaus normal reagiert: die Indan-2-carbonsäure liefert nämlich bei der Elektrolyse in Methylalkohol den synthetischen Kohlenwasserstoff Di-indanyl $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ vom Schmp. 165—166°.



3. Da bei der Elektrolyse von Mischungen von Propionaten mit Nitraten Äthylnitrat, Butylnitrat, Äthandiol-dinitrat und Butandiol-dinitrat entstehen und man deren Bildung auf das intermediaire Auftreten von Äthen in elektrolysiert Salpetersäure zurückführen kann, versuchte E. Bloch die Elektrolyse einer Mischung von Succinat mit Nitrat, weil Succinate bei der Elektrolyse ebenfalls wie Propionate Äthen liefern. Aus der Succinat-Nitrat-Mischung entstanden aber ausschließlich Glykoldinitrate (vom Äthan, Butan und Oktan abgeleitet). Demnach ist die Bildung der Alkylnitrate bei der Elektrolyse von Mischungen von Nitraten mit den Salzen einbasischer Fettsäuren nicht auf eine Reaktion der Alkene, sondern auf die nach Hofer und Moest auftretenden Alkohole zurückzuführen. Die Alkohole geben Alkylnitrate, die aus den Alkoholen durch Abspaltung von Wasser oder aus Bernsteinsäure direkt entstehenden Alkene geben Glykoldinitrate.

M. Duboux u. G. Pièce, Lausanne: „Wasserstoffionenaktivität und Katalyse von Diazoessigester in organischen Lösungsmitteln.“

Bei kinetischer Untersuchung der Reaktion



in Gegenwart von organischen Säuren als Katalysatoren haben Bredig u. Fraenkel gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist.

$$k = k_h \cdot (H^+) \quad (1)$$

In dieser Gleichung ist k_h ein Proportionalitätsfaktor, abhängig von der Temperatur und der Natur der Lösungsmittel. In wässriger Lösung und bei 25° ist $k_h = 38,5$. Durch Messungen in einem weiten Konzentrationsbereich des Katalysators (0,05—0,0005 g Mol/l) haben Votr. gezeigt, daß die Gleichung nur annähernd stimmt, k_h schwankt zwischen 39 und 35,5. Da keine strenge Proportionalität zwischen k und (H^+) besteht, wurde versucht, die Geschwindigkeitskonstante mit der Wasserstoffionenaktivität zu verknüpfen. Dazu wurde die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente von folgendem Typus in denselben Lösungen gemessen:

Pt—Hg / saure Lösung / KCl, gesättigt / HgCl / Hg

Die Spannung dieser Elemente ist durch folgende Formel gegeben:

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{F} \lg a_H \quad (2)$$

Die Formel erlaubt die Wasserstoffionenaktivität zu erhalten, sobald man die Konstanten E_0 , R , F , T kennt. Die Schlußfolgerungen, die man aus diesen Untersuchungen ableiten kann, sind folgende:

1. Wenn der Katalysator eine reine organische Säure ist, so ist, die Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffionenaktivität streng proportional nach der Formel:

$$k = k'_h \cdot a_H \quad (3)$$

Der Proportionalitätskoeffizient k_h hat bei 25° den Wert 37,3 für irgendeine Säure und irgendeine Konzentration des sauren Katalysators.

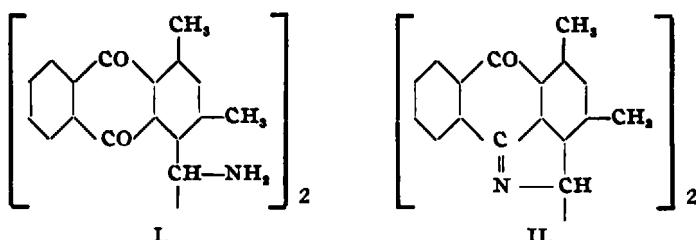
2. Ist der saure Katalysator mit seinem Natriumsalz gemischt, so schwankt das Verhältnis k/a_H zwischen 39,9 und 33,3; es beweist, daß Gleichung (3) nicht mehr genau gilt. Überdies stellt man fest, daß $a_H = (H^+)$, d. h. daß in diesen Mischungen die Wasserstoffionenaktivität gleich der gewöhnlichen Konzentration dieser Ionen ist.

Diese Ergebnisse können nützlicherweise mit denen von Duboux u. Rochat in der Untersuchung der Saccharoseinversion in salzauren Lösungen verglichen werden. In beiden Reaktionen gibt die Wasserstoffionenaktivitätstheorie eine bessere Erklärung der Experimente als die alte Theorie, die auf der Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration, von elektrischen Leitfähigkeiten ausgehend, beruht.

H. de Diesbach, Freiburg: „Über das 2,4-Dimethyl-1-formylanthrachinon.“

Durch die Kondensation von 1,3-Dimethyl-anthrachinon mit Methylol-trichloracetamid oder Methylol-phthalimid in konzentrierter Schwefelsäure erhält man Derivate des 1-Amino-methyl-2,4-dimethyl-anthrachinons. Durch alkalische Verseifung in wässriger oder alkoholischer Lösung erhält man das

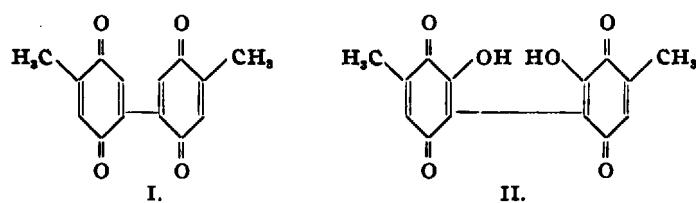
freie Amin, welches aber äußerst unbeständig ist. Erhitzen des Amins über 100° in Substanz oder in geeigneten Lösungsmitteln verwandelt es in 2,2',4,4'-Tetramethyl-dianthrachinonyl-äthylen-diamin (I). Dieses Produkt bildet aus Nitrobenzol braune Kristalle, welche bei 300° noch nicht geschmolzen sind und welche in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich sind. Dieses letzte Produkt verliert in siedendem Chinolin 2 Mol Wasser und verwandelt sich in 2,2',4,4'-Tetramethyl-di-isopyrrol-anthon (II).



Das 1-Aminomethyl-2,4-dimethylanthrachinon verwandelt sich beim längeren Kochen mit Alkalien in 2,4-Dimethyl-1-formylanthrachinon. Farblose Kristalle aus Eisessig oder Benzol vom Schmp. 159° . Dieses Produkt reagiert nicht mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin und wird von den üblichen Oxydationsmitteln nicht verändert. Mit Anilin in Eisessig tritt keine Blaufärbung ein. Durch verdünntes HNO_3 (D 1,15) im Rohr bei 200° bildet sich Anthrachinon-1,2,4-tricarbonsäure.

Th. Posternak, Genf: „Über die Konstitution und Synthese des Phoenicins, des Pigmentes aus Penicillium phoenicium.“

Das Phoenicin wurde 1933 von Friedheim isoliert; dieser Farbstoff wirkt sehr wahrscheinlich in *Penicillium phoeniceum* als Sauerstoffüberträger. Das Pigment ist eine zweibasische Säure von der Bruttoformel $C_{14}H_{10}O_6$ und gibt eine starke Eisenchloridreaktion; sein Diacetyl derivat ist dagegen in Laugen unlöslich und gibt keine Eisenchloridreaktion mehr, was auf die Anwesenheit von zwei phenolartigen Hydroxylgruppen im Pigment hinweist. Das Phoenicin verhält sich wie ein Dichinonabkömmling und wird durch Addition von vier Wasserstoffatomen in ein Leukoderivat umgewandelt. Durch Chromsäureoxydation bilden sich zwei Moleküle Essigsäure. Diese Tatsachen lassen sich am besten durch die Konstitution eines Dimethyl-dioxy-dichinons erklären, was auf synthetischem Wege bestätigt werden konnte. Durch Thielesche Acetylierung des 4,4'-Ditoluchinons I gewinnt man nämlich u. a. das Hexaacetyl derivat des Leukophoenicins, das durch Verseifung und nachträgliche Eisenchloridoxydation in Phoenicin umgewandelt werden kann. Das Phoenicin bildet sehr leicht durch Addition von zwei Mol Cyclopentadien eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_6$, in welcher eine phenolartige zweibasische Säure vorliegt; andererseits verliert das Pigment unter verschiedenen Umständen ein Mol Wasser und gibt Derivate eines Anhydrophoenicins. Durch diese Tatsachen ist die 2,2'-Stellung der beiden Hydroxylgruppen des Pigmentes sehr wahrscheinlich gemacht. Im Phoenicin liegt also das 4,4'-Dimethyl-2,2'-dioxy-dichinon vor (II). Dichinonderivate dieser Art sind bis jetzt in der Natur nicht gefunden worden.



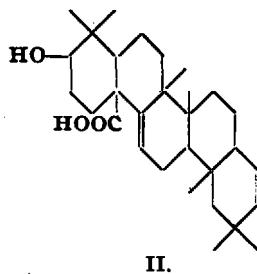
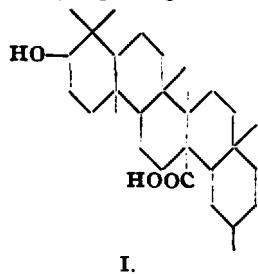
L. Ruzicka, Zürich: „Über die Aufspaltung des Ringes A der Oleanolsäure.“

Kitasato¹⁾ glaubte vor einiger Zeit eine Umsetzung der Oleanolsäure beobachtet zu haben, welche den Ersatz der von Ruzicka, Goldberg u. Hofmann²⁾ vorgeschlagenen Formel für Oleanolsäure I durch Formel II rechtfertigen sollte. Die von Kitasato beschriebenen Umsetzungen würden nach seiner

¹⁾ Acta phytochim. 10, 199 [1937].

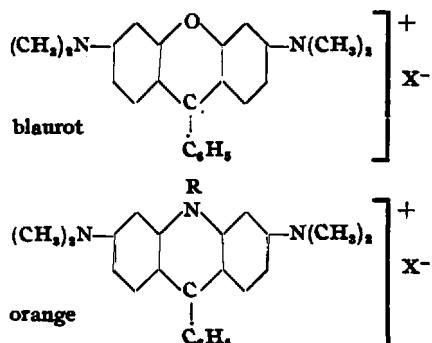
²⁾ Helv. chim. Acta 20, 325 [1937].

Interpretation zur Verlegung des Carboxyls von der in Formel I angegebenen Stellung zu jener in II angenommenen führen. Es konnte gezeigt werden, daß die von *Kitasato* vorgebrachten Stützen für die Bindung des Carboxyls entsprechend der Formel II auf einem Irrtum beruhen. Es läßt sich ferner zeigen, daß Formel II auch gewisse andere Eigenschaften der Oleanolsäure weniger gut zu erklären vermag als Formel I. Es ist daher vorläufig für die Annahme der Formel II kein klarer Grund vorhanden. Es ist uns ferner kein stichhaltiger Widerspruch gegen die Formel I bekannt, so daß diese auch weiterhin zur Formulierung der Umsetzungen der zur Oleanolsäuregruppe gehörigen Diterpene verwendet werden soll^{2a)}.

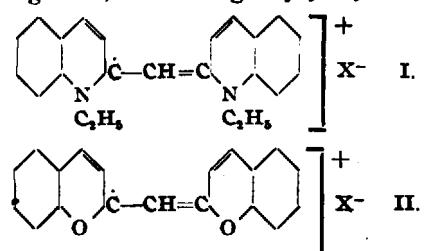


R. Wizinger, Zürich: „Über Pyrylocyanine.“

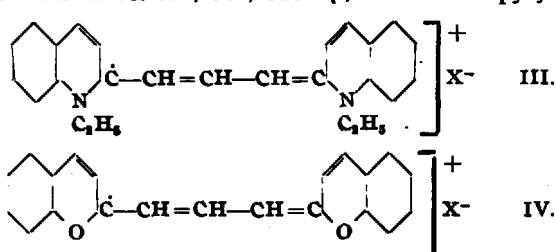
Wie der Vergleich analog gebauter Xanthen- und Acridinfarbstoffe, ferner von Oxazin- und Diazinfarbstoffen zeigt, sind Farbstoffe mit Ringschluß durch —O— tieferfarbig als solche mit Ringschluß durch —NR—, wie z. B.:



Es wurde daher vermutet, daß auch die —O-Analogen zu den Pyridino- und Chinocyaninen, die bisher unbekannten „Pyrylocyanine“, tieferfarbig sein müßten als diese. Es gelang nun zahlreiche Vertreter der neuen Farbstoffklasse zu synthetisieren. Der Vergleich mit den — z. T. ebenfalls erstmalig dargestellten — Pyridinanalogen ergab die Bestätigung der Voraussage in vollem Umfang. So ist das Pseudoiso-cyanin I gelbrot, das analoge Pyrylocyanin II aber rho-

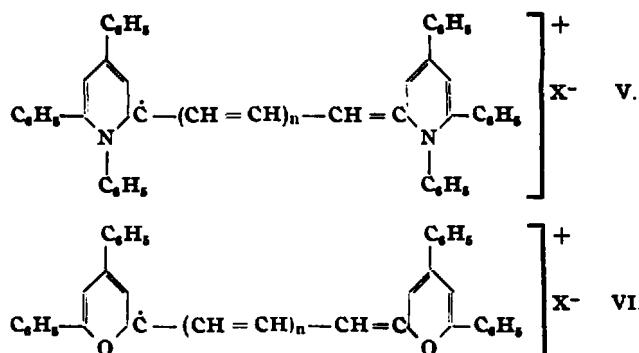


daminrot. Der bathochrome Effekt beträgt 20 m μ . Bei den entsprechenden Tricyaninen ist die farbvertiefende Wirkung des O-Ringschlusses wesentlich größer. Das Pinacyanol III hat drei Maxima bei 607, 561, 526 m μ , das Dibenzopyrylocyanine IV hat zwei Maxima bei 676, 649, 622 m μ .

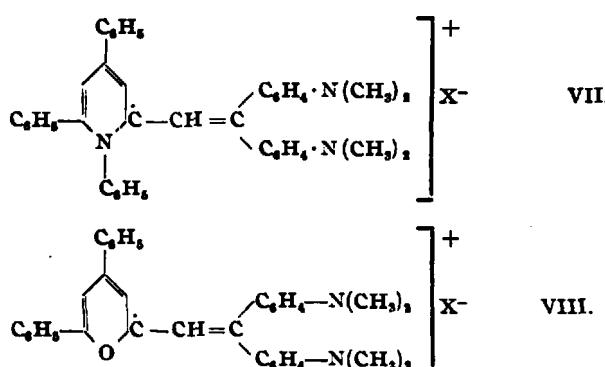


^{2a)} Experimentelle Einzelheiten s. *Helv. chim. Acta* **21**, 1371 [1938]

anin IV jedoch bei 676, 649, 622 m μ . Noch stärkere Unterschiede bestehen zwischen den Farbstoffen V und VI. Bei den Monocyaninen der Reihe VI (n = 0) beträgt der Sprung nach längeren Wellen gegenüber Reihe V rund 110 m μ ,

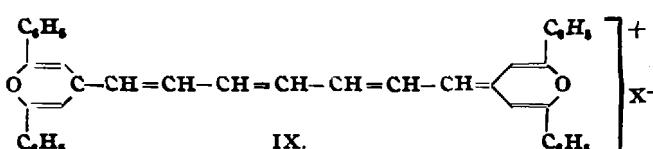


bei den Tricyaninen (n = 1) sogar rund 160 m μ . Die allergrößten Verschiebungen des Absorptionsmaximums wurden jedoch bei den unsymmetrischen Pyrylomethinen festgestellt. So ist das Pyridinomethin VII blaurot, das Pyrylomethin VIII



jedoch blaugrün. Die Maxima sind 494 m μ und 725 m μ . Der Rück nach längeren Wellen macht 230 m μ aus, d. h. fast zwei Drittel der ganzen Spektralbreite.

Das Gebiet wurde noch in verschiedener Richtung ausgebaut. Eine große Zahl interessanter Varianten wurde dargestellt. Zu diesen Synthesen wurden z. T. neuartige Ausgangsmaterialien und Methoden angewandt. Aus dem umfang-



reichen Tatsachenmaterial sei das Heptamethin IX hervorgehoben. Es besitzt Maxima bei 938, 822, 728 m μ ; zwei der Maxima liegen schon im Ultrarot.

Die Cyanine der Pyridinreihe sind wesentlich hydrolysenbeständiger als die Pyrylocyanine, d. h. das ionoide C-Atom (durch hervorgehoben) der Pyrylocyanine lagert leichter Hydroxylionen u. ä. an als das ionoide C-Atom der Pyridino-cyanine. Es besitzt somit eine größere Elektronenaffinität. Daraus ergibt sich: Ein positiv ionoides Atom ist optisch um so wirksamer, je größer seine Elektronenaffinität ist. Dieser Satz hat grundlegende Bedeutung; seine Gültigkeit wurde nämlich bei allen Farbsalzen bestätigt gefunden.

Der Vortrag ist ein knapper Auszug aus umfangreichen Arbeiten, die in den Jahren 1930—1938 in Bonn ausgeführt wurden gemeinsam mit A. *Bellefontaine* (unsymmetrische Pyrylomethine), Frl. A. *Grüne* (unsymmetrische Benzopyrylomethine u. a.), O. *Riester* (symmetrische und unsymmetrische Pyrylocyanine), W. *Stevens* (Methine der Tetrahydroxanthylumreihe).

K. Huber, Bern: „Zum Chemismus des Kristallwachstums.“

Während die abstrakte Betrachtungsweise der Kristallbildung, wie sie namentlich von *Kossel* und *Stranski* angelegt und entwickelt wurde, die Kristallmorphologie auf die Gittervorstellung in Verbindung mit der elektrostatischen Auf-

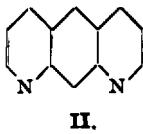
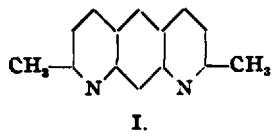
fassung der chemischen Bindung zurückführt, sucht die reale Betrachtungsweise die Kristalle als Ergebnis des Kristallisationsvorganges als Ganzes zu beschreiben und Beziehungen herzustellen zu den chemischen Vorgängen, die mit dem Kristallwachstum verknüpft sind. Es ist zu beachten, daß die erwähnten theoretischen Überlegungen nur unter sehr idealisierten Bedingungen volle Geltung besitzen; in der Natur aber überlagern sich stets die Wirkungen des umgebenden Mediums dem Formwillen der kristallisierenden Substanz.

Ein derartiges Zusammenwirken verschiedener Faktoren in der Kristallbildung erzeugt typische Erscheinungen, die sich in mannigfalter Art äußern können. Dies wird an Hand von drei Beispielen erläutert, die i. allg. nicht im Zusammenhang genannt werden, aber doch auf dieselben Grundlagen zurückgehen, nämlich am sog. Haarkupfer³), an Somatoiden⁴) und an Vicinalerscheinungen⁵).

Das Wesentliche und Gleichartige bei allen angeführten Phänomenen liegt darin, daß ein systemeigener, zwangsläufig auftretender, angliederungsfähiger Formungsstoff, der aus beweglichem Material besteht, in den Vorgang des Kristallwachstums eingreift.

P. Ruggli, Basel: „Synthese des linearen Benzo-dipyridins.“

Wenn man versucht, an einen Benzolkern zwei Pyridinerne anzugliedern, etwa mittels der Reaktion von *Straup*, so entstehen angulare Verbindungen, die sog. Phenanthroline. Unser Bestreben, ein linear gebautes „Doppel-chinolin“ der Formel II darzustellen, wurde unter Mitarbeit von *P. Hindermann* und *H. Frey* auf folgendem Wege verwirklicht: Durch Kondensation von 4,6-Diamino-isophthalaldehyd mit Verbindungen, welche die Gruppe $-\text{CO} \cdot \text{CH}_2-$ enthalten, lassen sich zahlreiche heterocyclische Verbindungen der linearen Benzo-dipyridin-Reihe herstellen. Als Beispiel sei nur der Umsatz mit zwei Mol Acetessigester erwähnt, der nach Verseifung und Abspaltung des Carboxyls das lineare Dimethylbenzo-dipyridin der Formel I ergibt.



Die Substanz verhält sich wie ein wahres „Doppel-chinolin“ und zeigt nach beiden Seiten hin die Kondensationsfähigkeit der Methylgruppen mit Aldehyden und anderen geeigneten Verbindungen. Da eine Eliminierung der Methylgruppen auf dem gewöhnlichen Wege der Oxydation auf Schwierigkeiten stieß, wurde eine Bromierung vorgenommen und die entstehenden Gruppen $-\text{CBr}_3$ mit Oleum zu Carboxyl verseift, das sich schließlich abspalten ließ und zum linearen Benzo-dipyridin der Formel II führte⁶).

E. Briner, Genf: „Adsorption und Titrierung des Lufrozons mit Hilfe von abgekühltem Silicagel.“

Die Methode ist ähnlich derjenigen, die benutzt wird, um die sehr seltenen Gase (Krypton, Xenon) aus der Luft zu extrahieren. Ein genügendes Luftvolumen (12 m^3) wurde durch ein Rohr geführt, das granulierte Silicagel enthielt und in ein kaltes Bad (CO_2 fest-Alkohol, Temperatur -70°) eingetaucht war. Zum Nachweis und zur Titrierung des adsorbierten Ozons wurde es notwendig, das Silicagel mit einer Jodkaliumlösung zu behandeln. Die Analyse des befreiten Jods führte zu einer Konzentration an Ozon von $0,8 \cdot 10^{-6}$. Diese liegt innerhalb der Konzentrationen (0,7 bis $1 \cdot 10^{-6}$), welche mit physikalisch-chemischen oder optischen Methoden in 400—500 m Höhe über dem Meer gefunden wurden.

³) Vgl. Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d.Z. Kristallogr. Mineral., Petrogr.) **98**, 287 [1937].

⁴) Vgl. Helv. chim. Acta **18**, 858 [1935].

⁵) Ein Aufsatz über „Vicinalen und Somatoide“ ist in der Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) im Erscheinen begriffen.

⁶) Einzelheiten s. Helv. chim. Acta **21**, 1066 [1938].

NEUE BUCHER

Justus von Liebig. Die Lebensgeschichte eines Chemikers. Von Richard Blunck. 318 Seiten mit 7 Abb. und 1 Brief-Faksimile. Wilhelm Limpert-Verlag, Berlin 1938. Preis geb. RM. 7,80.

In der Ehrengalerie der großen deutschen Chemiker ist wohl kein zweiter zu finden, dem eine ähnliche Anzahl von Lebensbeschreibungen, Nachrufen, Würdigungen, Erinnerungen usw. gewidmet worden ist, wie gerade *Justus Liebig*. Aus der Lebensnähe hat sein Schüler und Freund *A. W. Hoffmann* wiederholt und bereit das Wesen und Wirken *Liebigs* geschildert; als Schüler und Mitarbeiter (aus der Münchener Zeit) hat *J. Volhard* in einer zweibändigen Biographie ein literarisches Denkmal *Liebigs* errichtet. Als einer seiner Nachfolger in Gießen hat dann *A. Naumann* neue Daten (aus offiziellen Akten) zu dem Wirken *Liebigs* während der Gießener Periode beigeleitet. In seiner originellen Weise hat *Wilh. Ostwald* als Energetiker durch eine psychologische Studie (1909) das Genie *Liebigs* als eines „Forschers des romantischen Typus“ zu deuten versucht. Waren die vorgenannten Werke und Abhandlungen von Fachleuten für Fachleute geschrieben, so diente die von *A. Benrath* in gemeinverständlicher Darstellung gegebene *Liebig-Biographie* (1921) der „Bildung des Volkes“. Nun könnte man vielleicht die Frage stellen: Wozu nach all diesem noch eine neue Lebensgeschichte *Liebigs*, die doch kaum etwas Neues zu bieten vermag? Man könnte aber mit der Gegenfrage antworten: Kehren wir nicht immer wieder zu der Betrachtung, Bewertung und Bewunderung eines außerordentlichen Kunstwerkes, das ein Gottbegnadeter geschaffen, zurück? Ist nicht *Liebig* ein außerordentliches Geschenk der Natur, das wir immer wieder bewundern, gerade im Lichte unserer Zeit mehr bewundern und verstehen können, als solches ehedem möglich war? Wenn wir in der Gegenwart von einem „Zeitalter der Chemie“ reden, so sind zwangsläufig auch unsere Mentalität, unser Werturteil und unsere Ansprüche an die Biographie eines Chemikers einer Änderung unterworfen. „Anders lesen Knaben den Terenz, — Anders Grotius“, so könnte man vielleicht mit einem Goethewort sprechen.

Es bedarf daher keiner Entschuldigung wegen einer neuen Lebensgeschichte *Liebigs*, zumal diese das Einst des Kampfes der organischen Chemie um ihre Grundlagen und Entwicklungsbedingungen verlebendigt und uns an das Jetzt des Kampfes der organischen Chemie um Deutschlands wirtschaftliches Eigenleben mahnt. Das Werk von *R. Blunck* liest sich wie ein spannender chemiegeschichtlicher Roman, es ist aber zugleich ein Geschichtswerk, das sich der strengen Forderungen nach wissenschaftlicher Genauigkeit stets bewußt bleibt. Gewiß ist das Lebensbild *Liebigs* romanhaft genug, um auch den Nichtchemiker zu reizen: Der „Sohn des Krämers aus der Ochsengasse“ (wie *Liebig* gelegentlich selbst sagte, S. 253) bringt es in der Lateinschule nur bis zur Sekunda (S. 11), — durch Selbststudium aber, sowie nach einem Studium in Paris (S. 45) hat er es bereits mit 21 Jahren zum Professor der Chemie in Gießen gebracht (S. 61), und als Zweihundvierziger wird er in den erblichen Freiherrnstand erhoben (S. 225)! Er, der die Bezeichnung „als Gelehrter“ entrüstet von sich weist (S. 283), erlebt als deutscher Gelehrter in England Ehrungen (S. 224), wie sie kaum größer und herzlicher gedacht werden können; er wird der Schöpfer desjenigen Laboratoriums-Unterrichts, bei dem die chemische Forschung gelehrt wird, und diese chemische Gelehrten- und Forscherschule begründet den Aufstieg Deutschlands zur chemischen Weltmacht (S. 62 u. folg.); er zeigt den Wert der Chemie als Wissenschaft und gestaltet sie zugleich zu einem volkstümlichen Bildungsmittel, indem er durch seine „Chemischen Briefe“ (S. 230 u. folg.) als der große Stilist und Popularisator der Chemie sich an alle Volksschichten wendet; er als Gelehrter und Wissenschaftler unternimmt das Titanenwerk, die tausendjährige Praxis der Landwirtschaft zu revolutionieren und auf neue, chemisch-wissenschaftliche Grundlagen zu stellen (S. 170 u. folg.). Es bedurfte eines langen Kampfes, eines auf der Ackerkrume und in der Welt der Vorurteile ausgefochtenen „30jährigen Krieges“ (1840—1869), bis endlich *Liebig* sich seines Sieges erfreuen durfte (S. 306). Wie weitblickend war er vor fast hundert Jahren und wie gegenwartsnah, als er schrieb: „Wenn infolge der Erschöpfung und Verarmung seiner Äcker der