

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

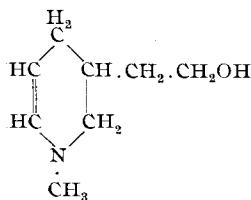
72. Jahrg. Nr. 5. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 77—92 —

10. Mai

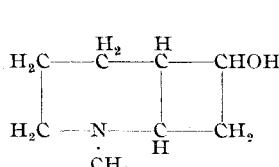
GEORG MERLING 1856—1939 *)

Merling, am 22. Juli 1856 in Berlin geboren, studierte an der Technischen Hochschule in Hannover Chemie, war im Jahre 1877—1878 Einjährig-Freiwilliger beim 1. Hannoverschen Infanterie-Regiment 74 und promovierte an der Universität Marburg im Jahre 1881 mit einer Arbeit „Zur Kenntnis der Tropine“. In den Jahren 1882—1886 war er Assistent bei Zinke in Marburg und bei Kraut in Hannover.

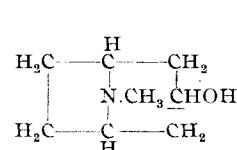
Im Krautschen Laboratorium hatte Merling über Atropasäure und Tropasäure¹⁾ gearbeitet. Dabei erhielt er aus Atropin das zweite Spaltungsprodukt, das Tropin, dessen Untersuchung Kraut schon früher begonnen, aber aus Materialmangel nicht fortgesetzt hatte. Inzwischen hatte auch Ladenburg die Untersuchung dieser Base aufgenommen und als Ergebnis seiner Arbeiten das Tropin als ein Tetrahydropyridin (I) formuliert. Gegen den Merlingschen Nachweis, daß durch Oxydation des Tropins mit Chromsäure eine gesättigte Säure, die *N*-Methyl-piperidin-dicarbonsäure, die Tropinsäure²⁾ entsteht, war die Ladenburgsche Formel nicht mehr zu vertreten. Merlings Annahme, daß im Tropin ein bicyclischer, gesättigter Aminoalkohol (II) vorliegt, wurde noch besonders durch die Überführung des Tropins durch Wasserabspaltung in Tropidin gestützt. Damit ist die Merlingsche Tropinformel zur unmittelbaren Vorstufe der heutigen Tropinformel geworden, welche durch die Synthese Willstätters bewiesen worden ist (III).



I. Ladenburg.



II. Merling.

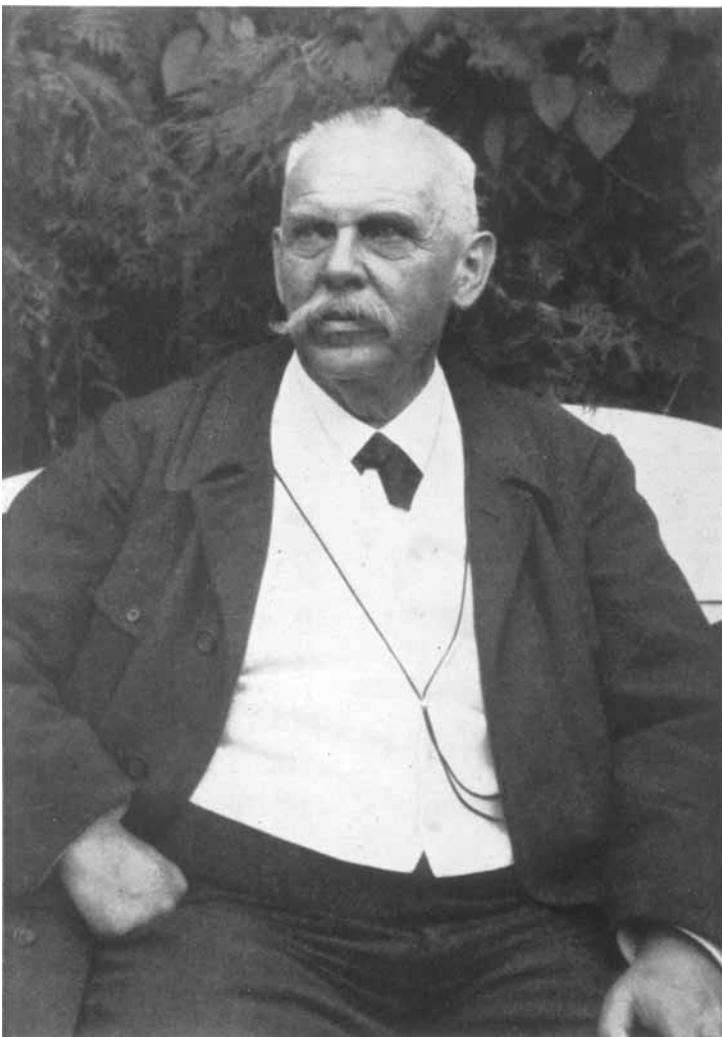


III. Willstätter.

*) vergl. auch B. 72 (A), 46 [1939].

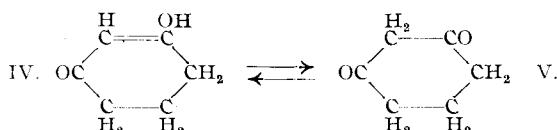
1) A. 209, 1 [1881].

2) A. 216, 329 [1882].



J. Neelings.

In den Jahren 1886—1890 arbeitete er in der Chemischen Praxis, darunter zwei Jahre in einer Chemischen Fabrik in Manchester, von wo er 1888 auf Veranlassung des damaligen Direktors der Höchster Farbwerke, Prof. Dr. A. Laubenheimer, wieder nach Deutschland zurückgeholt wurde und zum ersten Male in die Höchster Farbwerke eintrat. Im Jahre 1891 habilitierte er sich an der Technischen Hochschule Hannover mit einer Abhandlung „Über Pyrrolidin — und Piperidinbasen aus ungesättigten Basen der Fettreihe und Umwandlung der Piperidinbasen in Pyrrolidinbasen“. In Hannover entstand auch seine interessante Arbeit über die Tautomerie des Dihydroresorcins, die er im Jahre 1894 unter dem Titel: „Über das Dihydroresorcin“ veröffentlichte³). Durch Reduktion einer siedenden wäßrigen Resorcinlösung mit Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure hat er unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen eine Verbindung erhalten, welche einerseits den Charakter einer schwachen Säure (IV) zeigte, die sich verestern ließ und ein Mono-Phenylhydrazon gab, anderseits aber als Diketon (III) reagierte, indem sie ein Dioxim und ein Di-Oxynitril lieferte, sodaß dadurch die Tautomerie des Dihydroresorcins, ähnlich wie beim Phloroglucin, klargestellt war.

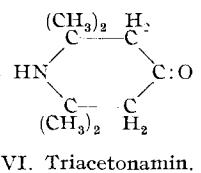


Aus diesem Dioxim des Dihydroresorcins gelangte Merling durch Reduktion zum 1,3-Diamino-cyclohexan.

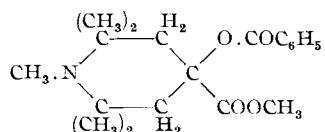
Mit dem Ausscheiden von Kraut aus dem Lehramt verließ Merling Hannover und übersiedelte nach München, wo er bei Adolf von Baeyer arbeitete, der ihn besonders hoch schätzten lernte; in seinem Laboratorium fand er Freunde für sein Leben, wie Königs, Besthorn, Johannes Thiele und andere.

Von München kam er 1895 an eine leitende Stelle der Chemischen Fabrik Schering in Berlin; dort stellte er u. a. die beiden Cocain-Ersatzmittel, das Eucain A und B her.

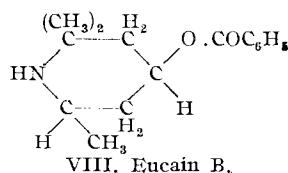
Aus dem Triacetonamin (VI) (aus Ammoniak und Aceton) wurde durch Blausäureaddition und darauffolgendes Verseifen des Cyanhydrins die Triacetonalkamincarbonsäure erhalten, welche durch Benzoylierung der OH-Gruppe und Methylierung der Carboxylgruppe das Eucain A liefert (VII). Das Eucain A hat ebenso wie das in der Augenheilkunde verwendete chemisch nahe verwandte Eucain B (VIII) mit dem Cocain die Natur eines cyclischen γ -Amino-alkohols gemeinsam.



VI. Triacetonamin.



VII. Eucain A

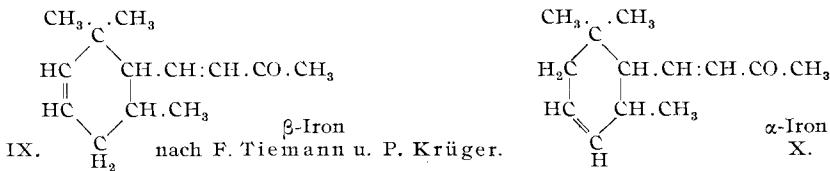


VIII. Eucain B.

³⁾ A. 278, 36 [1893].

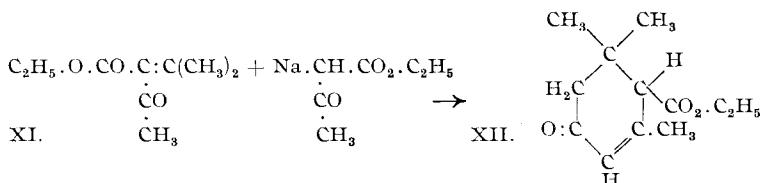
Die Eucaine werden noch heute als Cocainersatzmittel in Form ihrer Hydrochloride in den Handel gebracht.

Im Jahr 1898 kam Merling zum zweiten Male in die Farbwirke vorm. Meister, Lucius und Brüning nach Höchst a. M., wo er bis zum Jahre 1906 verblieb. In dieser Zeit gelang es ihm, einen Veilchenrechstoff synthetisch herzustellen, welcher die Konstitutionsformel besitzt, die Ferdinand Tiemann und Paul Krüger⁴⁾ dem Iron (IX u. X) zugeschrieben haben.



Merling konnte diese Arbeiten nur teilweise in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlichen, da er nach Abschluß seiner Untersuchungen durch seine Stellung in der Industrie vor neuen Aufgaben stand, so daß ihm die Ruhe fehlte, welche er für die ihm eigene tadellose Formulierung und Gestaltung seiner Veröffentlichungen benötigte. Aber er hat seine Arbeiten u. a. auch in einer größeren Anzahl von Patentschriften niedergelegt, welche zusammen mit den erwähnten Veröffentlichungen uns von dem Gang des Verfahrens, wie auch über das von ihm erreichte Ziel Kenntnis geben.

Aus Natriumacetessigester und Isopropylidenacetessigester⁵⁾ (XI) wurde zunächst der Isophoroncarbonsäure-ester (XII) dargestellt, für den auch die Enolform nachgewiesen wurde.



Die Natur eines δ-Ketonesters wurde durch die Lactonbildung der entsprechenden gesättigten Oxsäuren festgestellt; die Formulierung als β-Ketoester war durch die Unzersetzlichkeit der freien Säure bei der Destillation ausgeschlossen.

Die Δ³-Cyclogeraniunsäure (XIII) vom Sdp.₆ 123.5° (Anilid Schmp. 157°, Äthylester Sdp.₆ 94°) stellte er durch Wasserabspaltung aus einer der stereomeren Oxy-trimethyl-cyclohexancarbonsäuren (XIX) dar, deren vier geometrische Isomere er isoliert und bestimmt hatte⁷⁾. Hierbei zeigte sich, daß die beiden *trans*-Formen sehr leicht, die beiden *cis*-Formen aber schwer und erst nach Umlagerung in die *trans*-Konfiguration — wohl infolge der sterischen Hinderung der *gem*-Dimethylgruppe — hauptsächlich in die Δ³- und zum kleineren Teil in die Δ⁴-Cyclogeraniunsäure übergehen. Andererseits stellte

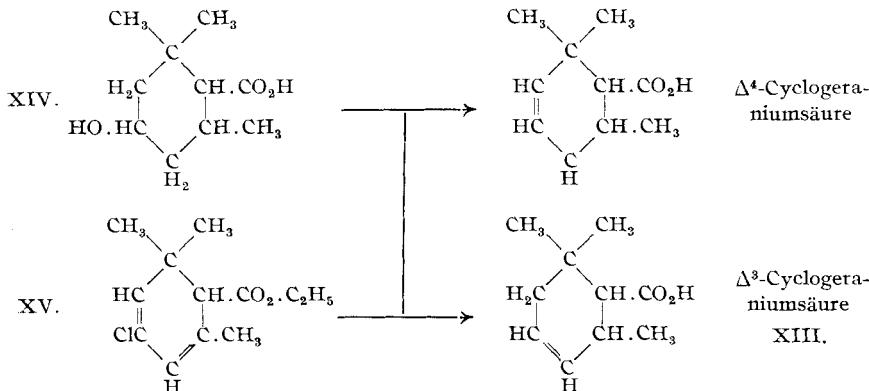
⁴⁾ B. 28, 1754 [1875].

⁵⁾ Pauly, B. 30, 482 [1897].

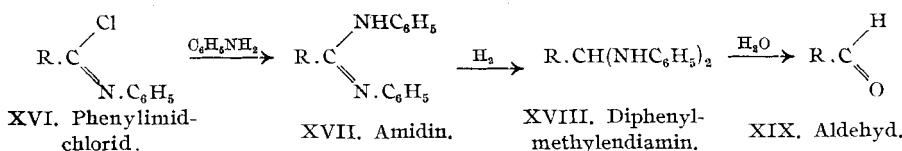
⁶⁾ Merling, B. 38, 979 [1905].

⁷⁾ Merling-Welde, A. 365, 188 [1909].

er die Δ^3 -Cyclogeraniunsäure aus dem Isophoroncarbonsäure-ester durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und darauffolgende Reduktion und Verseifung des so erhaltenen 5-Chlor-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-carbonsäureesters-(2) (XV) dar.



Bei der Destillation des Kalksalzes dieser Säure erhielt er aus der Δ^3 -Cyclogeraniunsäure den entsprechenden Aldehyd, den er Pseudocyclocitral nannte. In wesentlich besseren Ausbeuten bekam er diesen Aldehyd nach einer von ihm zu diesem Zweck ausgearbeiteten Methode zur Darstellung von Aldehyden aus Carbonsäuren⁸⁾. Hierbei gelangte er über das Phenylimidchlorid XVI (aus Anilid und Phosphorpentachlorid), das Diphenyl-amidin XVII und das Diphenylmethylen-diamin XVIII zum Aldehyd XIX. Dieser Weg ist in vielen Fällen trotz seiner Länge wegen seiner guten Ausbeuten namentlich bei hydrocyclischen Verbindungen allen andern bisher bekannten Verfahren vorzuziehen.



Das Δ^3 -Pseudocyclocitral, ein gelblich, campherartig riechendes Öl, besitzt den Siedepunkt₁₂ 76°, siedet also wesentlich tiefer als die Ionen-Aldehyde, das α - und β -Cyclocitral. Es oxydiert sich an der Luft zur Cyclogeraniunsäure vom Schmp. 65°, die weder mit der α -Cyclogeraniunsäure vom Schmp. 106° noch mit der β -Cyclogeraniunsäure vom Schmp. 94° identisch ist. Die den verschiedenen Cyclogeraniunsäuren entsprechenden Aldehyde zeichnen sich durch wesentlich verschiedene spezifische Gewichte aus. Der Siedepunkt des Acetonkondensationsproduktes des Pseudocyclocitrals ist nahezu derselbe wie der des natürlichen Irons, wie an einem von der Chemischen Fabrik Haarmann & Reimer in Holzminden a. d. Weser gelieferten Präparat festgestellt worden ist. Beide Substanzen zeigten den Sdp.₃ 113—114°.

⁸⁾ B. 41, 264 [1908].

Von den Jononen unterscheidet sich das Acetonkondensationsprodukt des Pseudocyclocitralis außer durch seine Entstehung aus einem andern Aldehyd noch durch seinen Geruch und durch sein *p*-Bromphenylhydrazon, das mit dem *p*-Bromphenylhydrazon der Jonone Schmelzpunktserniedrigung zeigt. Da Jonon, wie Tiemann festgestellt hat, selbst aus Gemischen leicht ein krystallisiertes Semicarbazon ausscheiden läßt, kann es nicht einmal als Gemengteil in dem Pseudocyclocitralaceton enthalten sein. Das Pseudocyclocitralaceton besitzt in Verdünnung einen Geruch nach blühenden Veilchen und Teerosen, der frei vom Cedernholzölgeruch des Jonons ist. Die Ketonkondensationsprodukte der zahlreichen Analogen und Homologen des Δ^3 -Pseudocyclocitralacetons besitzen diesen Geruch längst nicht in diesem Ausmaße mit Ausnahme des Acetonkondensationsproduktes des Δ^4 -Cyclocitralis, das in seinem Geruch dem Δ^3 -Pseudocyclocitralaceton sehr ähnlich ist.

Daß L. Ruzicka und Mitarbeiter⁹⁾ in dem Irisöl einen Veilchenriechstoff mit 14 Kohlenstoffatomen aufgefunden haben, widerspricht dem Ergebnis Merlings nicht. Auch nach Ansicht der letztgenannten Autoren hat die von Gildemeister vertretene Ansicht Geltung¹⁰⁾, daß die Zusammensetzung des Irisöls heute nicht mehr dieselbe ist wie früher, vielleicht infolge der verschiedenen Gewinnungsmethoden oder der verschiedenen Provenienz der Iriswurzel.

Nach den Arbeiten von Merling und Ruzicka ist es wahrscheinlich, daß einerseits sowohl der von Tiemann formulierte und von Merling synthetisierte Veilchenriechstoff wie auch andererseits der von Ruzicka isolierte Veilchenriechstof in der Iris florentina vorhanden ist.

In Höchst fand er Prof. Roser wieder, mit dem er gleichzeitig Assistent bei Zinke in Marburg gewesen war und lernte Schirmacher kennen, mit dem er dauernd befreundet blieb; auch standen ihm dort die Herren Arnold Schmidt, B. Homolka und Jakobi nahe, welche ihm Freunde fürs Leben geblieben sind.

Nach seinem Austritt aus den Höchster Farbenfabriken war Merling kurze Zeit in der Chemischen Fabrik Schimmel u. Co. in Miltitz b. Leipzig, wo er sich mit der Synthese des als Keton erkannten Moschusriechstoffs beschäftigte. Aus dieser kurzen Episode stammen die Freundschaften zu Gildemeister und Walbaum, die ihm bis zu seinem Ende erhalten geblieben sind.

Auf Veranlassung von Adolf von Baeyer und Carl Duisberg trat Merling am 1. 4. 1909 in die Farbenfabriken Friedr. Bayer in Elberfeld ein, wo er sich gemeinsam mit Fritz Hofmann mit der Chemie des künstlichen Kautschuks beschäftigte. Besonders bekannt aus seinen damaligen Arbeiten wurde seine Isoprensynthese aus Acetylen und Aceton.

Die Arbeiten, die Merling mit seinen Mitarbeitern in Elberfeld durchführte¹¹⁾, waren folgende:

Zuerst wurde die Herstellung von Ketonalkoholen vom Typ des Ketonbutanols, $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, und Methylketobutanols aufgenommen, die in befriedigenden Ausbeuten aus den entsprechenden Ketonen und Form-

⁹⁾ Helv. chim. Acta **16**, 1143 [1933].

¹⁰⁾ Ätherische Öle, 1928, S. 419.

¹¹⁾ Die Zusammenstellung der Arbeiten Merlings in Elberfeld hat auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hörlein Hr. Dr. Bögemann in Leverkusen ausgeführt; die den Zitaten entsprechenden Patente sind im Verzeichnis der Merlingschen Arbeiten angeführt worden.

aldehyd unter Anwendung gelinde wirkender alkalischer Kondensationsmittel gewonnen werden konnte (1). Aus diesen Körpern erhielten sie durch Behandeln mit wasserabspaltenden Mitteln die interessanten Methylenketone, Methylenaceton (Methylvinylketon), $\text{CH}_3\text{CO.CH:CH}_2$, und Methylen-methyläthylketon (2).

Zu denselben Körpern gelangten sie dann auch durch Erhitzen von β -Acetylacrylsäuren und substituierten β -Acetylacrylsäuren, $\text{CH}_3\text{CO.CH:CH.COOH}$, die unter Abspaltung von Kohlensäure in Methylenketone übergehen (3).

Durch einfaches Erwärmen gehen die Methylenketone in ungesättigte 1,5-Diketone von der Art des Octendions, $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CO.CH:CH}_2$, über (4).

Die diesen Ketonen entsprechenden gesättigten Oxydiketone, z. B. Octadionol, $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, und seine Homologen, entstehen aus den Methylenketonen durch Erwärmen mit gelinde wirkenden alkalischen Reagenzien oder durch Wasseranlagerung an Octendione (5).

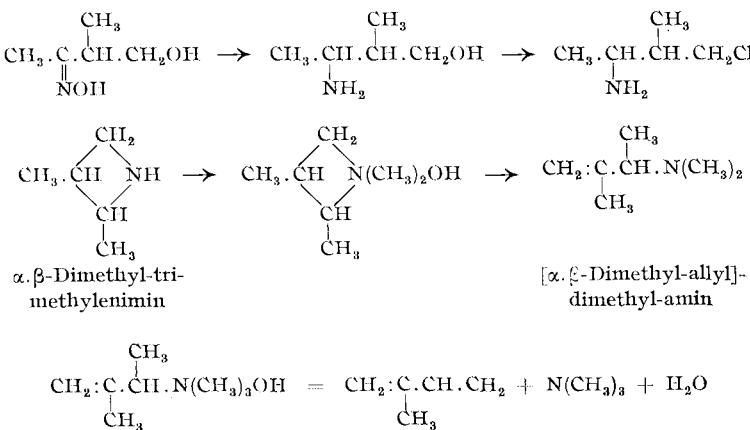
Diese Methylenketone dienten vor allen Dingen als Ausgangsstoffe für Synthesen zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe wie Erythren und Isopren, die zu einer größeren Anzahl von Patenten führten. Diese Kohlenwasserstoffe waren für die damals begonnenen Arbeiten über synthetischen Kautschuk im Elberfelder Werk von großer Bedeutung.

Zuerst wurden durch Anlagerung von Ammoniak oder Aminen an die Methylenketone die entsprechenden Ketobasen, $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$, bereitet. Diese wurden zu den entsprechenden Oxybasen reduziert, welche durch erschöpfende Methylierung quartäre Ammoniumbasen gaben, die durch Erhitzen in Trimethylamin und die entsprechenden Olefinkohole zerfielen (6):



Diese Olefinkohole gaben beim Behandeln mit wasserabspaltenden Mitteln Butadien bzw. Isopren (7).

Ferner gelang es, die, durch Reduktion der Oxime der Ketonalkohole wie Ketobutanol usw. erhaltenen Oxyamine über die Halogenamine in Tri-



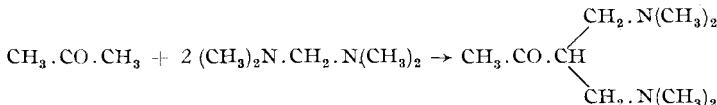
methylenederivate zu verwandeln, die durch 2-malige erschöpfende Methylierung und Hofmannschen Abbau die gewünschten Kohlenwasserstoffe gaben (8).

Die durch Addition von Amin an Methylenketone und nachträgliche Reduktion erhaltenen Oxybasen spalten sich nach erschöpfender Methylierung und Überführung in die Halogenammoniumchloride mit Kali ebenfalls in Trimethylamin und Dien (9).

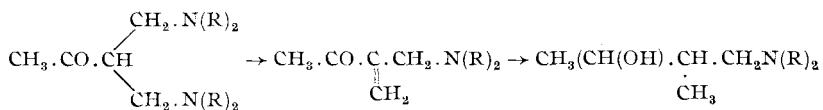


In gleicher Weise verhalten sich die im Dtsch. Reichs-Pat. 247144 beschriebenen Oxybasen (10).

Diese Verfahren zur Gewinnung von Dienen konnten wesentlich vereinfacht werden. Man ging direkt vom Aceton bzw. Methyläthylketon aus und setzte diese mit Dimethylamino-oxymethan bzw. Tetramethyldiamino-methan (11) oder anderen Dialkylamino-oxymethanen oder Tetraalkyl-diamino-methanen (12) zu den Ketomono- oder Diaminen um, die nach Reduktion in oben beschriebener Weise zu den Dienen abgebaut wurden.



Merling und seine Mitarbeiter erkannten ferner, daß man auch auf das teure Methyläthylketon verzichten kann und vom Aceton ausgehend über das Ketodiamin, durch Behandeln mit verdünnter Mineralsäure zu ungesättigten Oxybasen gelangen kann, die durch Reduktion zu gesättigten Oxybasen in bekannter Weise in die Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden können (13).



Schließlich fanden sie noch, daß Oxybasen wie das 3-Oxybutyl-dimethylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, und Homologe beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure in die ungesättigten Basen übergehen, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (14), deren salzaure Salze dann beim Erhitzen in Dien und Aminsalz zerfallen (15).

Um die bei diesen Spaltungsreaktionen anfallenden Mengen Trimethylamin zu verwerten, wurden mehrere Verfahren ausgearbeitet.

Die Umsetzung von Trimethylamin mit Chlorameisensäureestern verläuft unter Abspaltung von Chlormethyl unter Bildung von Dialkylurethanen, die beim Verseifen Dialkylamin liefern (16).

Andererseits gelang es auch, das anfallende Trimethylamin direkt in Dimethylamino-oxymethan zurückzuverwandeln (17).

Die bisherigen Synthesen der Diene waren noch zu teuer. Daher wurde ein ganz neuer Weg eingeschlagen, der vom Aceton und anderen Ketonen und Acetylen ausgeht. Allerdings können auf diese Weise nur Isopren und höhere Homologe gewonnen werden.

Die für diese Umsetzungen nötigen Keton-alkalimetall-Verbindungen konnten auf einfache Weise, beispielsweise aus Aceton und Natriumamid in indifferenten Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur hergestellt werden (18).

Diese Keton-alkalimetall-Verbindungen sind sehr reaktionsfähig und setzen sich z. B. mit Acetylen zum 3-Methyl-butinol um.

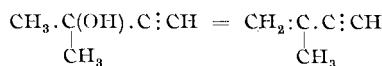


Auch mit Säureestern und Aldehyden treten sie in Reaktion (19).

Ebenso gelang es, umgekehrt Alkalimetall-acetylen-Verbindungen mit Ketonen zu den Acetylencarbinolen umzusetzen (20).

Die bei diesen Reaktionen entstehenden Acetylencarbinole, beispielsweise 3-Methyl-butinol, lassen sich durch geeignete Methoden in Olefinkohole überführen (21), die dann durch wasserabspaltende Mittel Isopren und seine Homologen liefern.

Die Acetylencarbinole liefern bei der Wasserabspaltung Kohlenwasserstoffe, die substituierte Vinylacetylene darstellen (22).



Später beschäftigte sich Merling mit den Additionsprodukten von Salzsäure an Kautschuk, wobei er einen Einblick in die Konstitution des Kautschuks zu erhalten hoffte. Außerdem studierte er die Isomeren an Alkylden-chloriden.

Besonders zahlreich waren seine Freunde aus Elberfeld und Leverkusen, die ihm weit über seine damalige Arbeitszeit hinaus bis zum Ende verbunden geblieben sind. Von diesen wären noch hervorzuheben, außer Fritz Hofmann, Robert Emanuel Schmidt, Heinrich Hörlein, Hermann Schmidt, Benno Merkel, der Physiker Walter Gerlach, Bögemann, Zimmermann und Schulemann.

Als ausgesprochene Forschernatur hat Merling sich mit den Anforderungen der chemischen Industrie, aber auch der Hochschule, nicht immer abgefunden, so daß sich daraus der öftere Wechsel seiner Stellung erklärt. Bei seiner hohen Begabung hätte er heute in einem Forschungslaboratorium eine ruhigere Entwicklung gefunden.

Besondere Sorgfalt legte er stets auf gewissenhaftes Arbeiten und eine tadellose Wiedergabe des Experiments und seiner theoretischen Auswertung bei seinen Veröffentlichungen. Darin erinnert er an den von ihm verehrten Hermann Kolbe, mit dem er eines Sinnes in der Kritik mancher moderner Arbeiten war. Eifrig sammelte er bis zu seinem Tode Isomeriefälle, die er im Sinne der Kolbeschen Radikaltheorie besser als mit der heutigen Strukturlehre zu erklären glaubte und erinnerte oft daran, daß Kolbe und Frankland zuerst die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs in der organischen Chemie zur Geltung gebracht haben.

Anlässlich seines siebzigsten Geburtstages hat ihm die Technische Hochschule Hannover den Grad eines Ehrendoktors verliehen „in Würdigung seiner scharfsinnigen, originellen Arbeiten, durch welche er die hydrocyclische Chemie und besonders die Chemie der Alkaloide, der Riechstoffe und des synthetischen Kautschuks erweitert hatte“.

Er war verheiratet seit 1886 mit Amalie Peppler, die ihm eine treue Lebensgefährtin geblieben ist und mit der er bis zu seinem Ende in glücklicher Ehe gelebt hat.

Die letzten Lebensjahre verbrachte Georg Merling mit seiner Frau und Tochter zunächst in einem kleinen Ort bei Teterow in Mecklenburg und dann in Bensheim an der Bergstraße.

Wissenschaftlich und menschlich war er von unbestechlicher Wahrheitsliebe. Der Meister, wie er gewöhnlich von seinen Mitarbeitern genannt wurde, war ein vorbildlicher Lehrer in Wort und Experiment; oft rauh im Wort, aber immer groß und fein in seiner Seele. Jeder, der ihn wirklich kennengelernt hat, und besonders der, der das Glück hatte, mit ihm arbeiten zu dürfen, war von seinem geraden offenen Wesen so eingenommen, daß er ihn nicht wieder vergessen konnte.

A. Skita.

Veröffentlichungen Georg Merlings.

- 1881 B. **14**, 330: Additionsprodukte der Atropäsäure. (K. Kraut u. G. Merling.)
B. **14**, 1829: Über Tropin.
A. **209**, 1: Über Additionsprodukte der Atropäsäure.
A. **210**, 310: Jodwismutverbindungen organischer Basen. (K. Kraut, W. Haberland, E. Busse, Ed. Schlösser, E. Neugebauer u. G. Merling.)
- 1882 B. **15**, 287: Über Tropin.
A. **216**, 329: Über Tropin.
- 1883 B. **16**, 1238: Über Tropin.
- 1884 B. **17**, 381: Über Belladonin.
B. **17**, 2139: Über Bromsubstitutionsprodukte des Dimethylpiperidins und einige sich von diesen ableitende Verbindungen (I. Mitteil.).
- 1886 B. **19**, 2628: Über die bei Einwirkung von Brom auf Dimethylpiperidin entstehenden Verbindungen. — Neue Synthese von Piperidinderivaten.
- 1891 A. **264**, 310: Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff.
B. **24**, 3108: Über Tropin.
- 1892 B. **25**, 3123: Über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Piperidinbasen.
- 1894 A. **278**, 1: Über das Verhalten ungesättigter Basen gegen Chlorwasserstoff. (W. Jacobi u. G. Merling.)
A. **278**, 20: Über Dihydioresorcin.
- 1896 Ber. Dtsch. pharm. Ges. **6**, 173: Über Eucain.
- 1905 B. **38**, 979: Über die Konstitution der Cyclohexenomonocarbonsäureester. (Vorläuf. Mitteil.; mit R. Welde u. A. Skita.)
- 1908 B. **41**, 2064: Über die Umwandlung von Carbonsäuren in ihre Aldehyde. (Vorläuf. Mitteil.)
- 1909 A. **366**, 119: Synthese von Veilchenriechstoffen (mit R. Welde, H. Eichwede u. A. Skita).

Patentverfahren aus den Arbeitsgebieten Georg Merlings.

I) Eucaïn A u. B (Chemische Fabrik auf Aktien [vorm. E. Schering]).

Dtsch. Reichs-Pat.	Literatur	Gegenstand
90245. 26. 5. 1895	C. 1897 I, 1110; Frdl. 4, 1222	Benzoyl- γ -oxypiperidin- und N-Alkylbenzoyl- γ -oxypiperidincarbonsäureester. Vergl. auch C. 1896 I, 1131
91121. 26. 5. 1895	C. 1897 I, 1110; Frdl. 4, 1219	γ -Oxypiperidincarbonsäuren und N-Alkyl- γ -oxypiperidincarbonsäuren
91122. 26. 5. 1895	C. 1897 I, 1110; Frdl. 4, 1216	Cyanhydrine von γ -Piperidonen und N-Alkyl- γ -piperidonen
92588. 6. 3. 1896	C. 1897 II, 654; Frdl. 4, 1228	Acidylierte γ -Oxypiperidin- und acidylierte N-Alkyl- γ -oxypiperidincarbonsäuren
92589. 2. 5. 1896	C. 1897 II, 655; Frdl. 4, 1225	Acidyl- γ -oxypiperidin- und Acidyl-N-alkyl- γ -oxypiperidincarbonsäureester
95620. 10. 5. 1896	C. 1898 I, 967; Frdl. 5, 784	Acidyldeivate der labilen unsymmetrischen Cyclobasen der Acetonalkaminreihe
95621. 10. 5. 1896	C. 1898 I, 1048; Frdl. 5, 782	Stabile cyclische Basen der Acetonalkaminreihe
95622. 10. 5. 1896	C. 1898 I, 1048; Frdl. 5, 780	Isomere unsymmetrische Cyclobasen der Acetonalkaminreihe
97672. 10. 5. 1896	C. 1898 II, 693; Frdl. 5, 787	Acidyldeivate des Vinyldiacetonalkamins vom Schmp. 138°
97009. 10. 5. 1896	C. 1898 II, 237; Frdl. 5, 787	Acidyldeivate der stabilen unsymmetrischen Cyclobasen der Acetonalkaminreihe
91081. 23. 5. 1896	C. 1897 I, 1109; Frdl. 4, 1218	Imidoäther der Cyanhydrine des Triacetonamin und analoge Derivate des γ -Piperidons
90069. 15. 6. 1896	C. 1897 I, 351; Frdl. 4, 1215	Benzoyltriaceton und Benzoylbenzal-diacetonalkamin bzw. deren Salze
102235. 16. 6. 1896	C. 1899 I, 1262; Frdl. 5, 789	Acidyl-N-alkylderivate der stabilen unsymmetrischen Cyclobasen der Acetonalkaminreihe
108223. 23. 6. 1896	C. 1900 I, 1082; Frdl. 5, 790	Alkalimetallverbindungen von γ -Oxy-piperidinen
106492. 23. 6. 1896	C. 1900 I, 1081; Frdl. 5, 791	In der Hydroxylgruppe substituierte Alkamine und Alkamincarbonsäureester
96539. 13. 9. 1896	C. 1898 I, 1253; Frdl. 5, 781	Die beiden isomeren Vinyldiacetonalkamine
101332. 13. 9. 1896	C. 1899 I, 1093; Frdl. 5, 788	Acidyl-N-alkylderivate des bei 138° schmelzenden Vinyldiacetonalkamins
95623. 20. 11. 1896	C. 1898 I, 647; Frdl. 5, 795	Alkamine der cyclischen Acetonbasen auf elektrolyt. Wege
97501. 22. 11. 1896	C. 1898 II, 526; Frdl. 5, 793	Hydroxylaminderivate des Phorons
96657. 22. 11. 1896	C. 1898 II, 157; Frdl. 5, 895	Riechstoff aus Triacetondiamin oder Triacetonamin bzw. deren N-Alkyl-derivate
98705. 26. 11. 1896	Frdl. 5, 794	Triacetonalkadiamin
96362. 3. 2. 1897	C. 1898 I, 1251; Frdl. 5, 796	Alkamine der cyclischen Acetonbasen auf elektrolyt. Wege

II) Veilchenriechstoffe (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning).

Dtsch. Reichs-Pat.	Literatur	Gegenstand
119862. 24. 12. 1899	C. 1901 I, 1024; Frdl. 6 , 1255	Hexahydroxybenzylaminbasen
119879. 24. 12. 1899	C. 1901 I, 1025; Frdl. 6 , 1259	Tetrahydrobenzoylaminbasen
121975. 24. 12. 1899	C. 1901 II, 248; Frdl. 6 , 1264	Hydrierte cyclische Aldehyde
121976. 24. 12. 1899	C. 1901 II, 151; Frdl. 6 , 1262	Hexahydrobenzylaminbasen
123909. 22. 5. 1900	C. 1901 II, 796; Frdl. 6 , 1268	Cyclische Alkohole
127855. 22. 5. 1900	C. 1902 I, 385; Frdl. 6 , 1270	Einwertige cyclische Alkohole
136873. 11. 1. 1902	C. 1902 II, 1371; Frdl. 7 , 739	Eine Cyclogeraniolanoxycarbonsäure
141699. 11. 1. 1902	C. 1903 I, 1244; Frdl. 7 , 741	Eine Cyclogeraniolenkarbonsäure
141973. 11. 1. 1902	C. 1903 II, 78; Frdl. 7 , 744	Ein Cyclogeraniolenaldehyd
142139. 11. 1. 1902	C. 1903 II, 78; Frdl. 7 , 745	Ein Cyclogeraniolenaldehyd
134982. 16. 3. 1902	C. 1902 II, 1164; Frdl. 6 , 1268	Isophoron
148080. 26. 9. 1902	C. 1904 I, 328; Frdl. 7 , 746	Trimethylcyclohexenoncarbonsäureester
148206. 26. 9. 1902	C. 1904 I, 485; Frdl. 7 , 751	Cyclohexencarbonsäuren und deren Ester
148207. 26. 9. 1902	C. 1904 I, 486; Frdl. 7 , 747	Oxycyclohexancarbonsäuren und Oxycyclohexanacbinole
158075. 20. 9. 1902	C. 1905 I, 782; Frdl. 7 , 745	Cyclogeraniolenacetone
164505. 11. 6. 1903	C. 1905 II, 1749; Frdl. 8 , 1296	Riechstoffe durch Kondensation von Aceton und seinen Homologen mit einem hydrierten cyclischen Aldehyd
175587. 25. 5. 1905	C. 1906 II, 1694; Frdl. 8 , 1298	Δ^4 -Cyclogeraniunsäure (1.3.3-Trimethylcyclohexen-(4)-carbonsäure-(2))

III) Kautschuksynthese (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.).

Dtsch. Reichs-Pat.	Literatur	Gegenstand
(1) 223207. 8. 1. 1909	C. 1910 II, 347; Frdl. 10 , 1007	Ketonalkohole
(2) 222551. 8. 1. 1909	C. 1910 II, 120; Frdl. 10 , 1008	Methylenketone
(3) 242612. 3. 6. 1910	C. 1912 I, 385; Frdl. 10 , 1008	Methylenaceton und seine Homologen
(4) 227176. 1. 9. 1909	C. 1910 II, 1421; Frdl. 10 , 1040	Octendion und seine Homologen
(5) 227177. 1. 9. 1909	C. 1910 II, 1421; Frdl. 10 , 1041	Octadienol und seine Homologen
(6) 233519. 22. 3. 1910	C. 1911 I, 1333; Frdl. 10 , 1011	Olefinalkohole

III. Kautschuksynthese (Fortsetzung).

Dtsch. Reichs-Pat.	Literatur	Gegenstand
(7) 246241. 22. 3. 1910	C. 1912 I, 1676; Frdl. 10 , 1013	Isopren
(8) 247144. 21. 1. 1911	C. 1912 II, 159; Frdl. 10 , 1016	Isopren und Erythren
(9) 247145. 2. 2. 1911	C. 1912 II, 72; Frdl. 10 , 1019	Erythren und Isopren
(10) 247271. 2. 2. 1911 267040. 21. 6. 1912	C. 1912 II, 160; Frdl. 10 , 1021 C. 1913 II, 1905; Frdl. 11 , 792	Erythren und Isopren Erythren und Isopren
(11) 254714. 17. 11. 1911 267347. 8. 11. 1912	C. 1913 I, 352; Frdl. 11 , 783 C. 1913 II, 2068; Frdl. 11 , 788	Amino- und Diaminoketone Amino- und Diaminoketone
(12) 266656. 21. 6. 1912	C. 1913 II, 1832; Frdl. 11 , 786	Amino- und Diaminoketone
(13) 254713. 17. 11. 1911	C. 1913 I, 351; Frdl. 11 , 790	β -Methyl- γ -oxybutyl-dimethylamin
(14) 254529. 13. 1. 1912	C. 1913 I, 347; Frdl. 10 , 1337	1-Dimethylaminobuten-3 und 1-Dimethylamino-2-methylbuten-3
(15) 261876. 31. 5. 1912	C. 1913 II, 395; Frdl. 11 , 791	Erythren und Isopren
(16) 255942. 15. 15. 1911	C. 1913 I, 670; Frdl. 11 , 115	Dialkylamino-ameisensäureester
(17) 266866. 7. 8. 1912 268012. 1. 12. 1912	C. 1913 II, 1832; Frdl. 11 , 113 C. 1914 I, 202; Frdl. 11 , 114	Dimethylamino-oxymethan Dimethylamino-oxymethan
269430. 19. 2. 1913	C. 1914 I, 509; Frdl. 11 , 114	Dimethylamin und Dimethylamino-oxy-methan
(18) 289497. 8. 8. 1913 287933. 22. 7. 1913	C. 1916 I, 239; Frdl. 12 , 49 C. 1915 II, 1061; Frdl. 12 , 48	Natrium- und Kaliumaceton Alkaliaceton
289498. 30. 11. 1913	C. 1916 I, 239; Frdl. 12 , 50	Alkaliketone
(19) 280226. 9. 9. 1913 284764. 29. 11. 1913	C. 1914 II, 1370; Frdl. 12 , 51 C. 1915 II, 216; Frdl. 12 , 53	Oxy-isopropyl-Derivate von Kohlenwasserstoffen und deren Abkömmlingen Oxy-isopropyl-Derivate von Kohlenwasserstoffen und deren Abkömmlingen
286920. 29. 11. 1913 289800. 30. 11. 1913	C. 1915 II, 932; Frdl. 12 , 54 C. 1916 I, 317; Frdl. 12 , 55	Oxy-isopropyl-Derivate von Kohlenwasserstoffen Oxy-alkyl-Derivate von Kohlenwasserstoffen
291185. 24. 3. 1914 293059. 14. 7. 1914	C. 1916 I, 815; Frdl. 12 , 56 C. 1916 II, 288; Frdl. 13 , 76	3-Methyl-butinol, seine Homologe und Analoge Alkaliacetone und Oxy-isopropyl-Derivate von Kohlenwasserstoffen
(20) 285770. 22. 11. 1913	C. 1915 II, 508; Frdl. 12 , 57	3-Methyl-butinol und seine Homologen
(21) 288271. 11. 12. 1913	C. 1915 II, 1223; Frdl. 12 , 58	Ungesättigte Alkohole
(22) 290558. 29. 1. 1914	C. 1916 I, 644; Frdl. 12 , 61	Isopropenylacetylen

Berichtigung zum Neunten Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie.

G. P. Baxter (Vorsitzender), M. Guichard, O. Höngschmid
und R. Whytlaw-Gray.

(Eingegangen am 13. April 1939.)

In dem Neunten Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie¹⁾ wurde infolge eines bedauerlichen Irrtums die von Gleu und Rehm²⁾ geschätzte Unsicherheit in der Zusammensetzung des Pürpureo-Ruthenium-Chlorids zu 0.1—0.2% angegeben statt zu 0.01—0.02% und die Unsicherheit im Atomgewicht des Rutheniums zu 0.3 Einheiten statt zu 0.03 Einheiten.

Trotz der optimistischen Schätzung von Gleu und Rehm ist die Kommission der Meinung, daß weitere experimentelle Belege nötig sind bevor eine Änderung des Tabellenwertes für Ruthenium vorgenommen werden kann.

Sitzung am 17. April 1939.

Vorsitzender: A. Schleede, Vizepräsident.

Am 10. März 1939 verschied in Nieder-Ingelheim unerwartet an einem Herzschlag Dr. h. c.

ALBERT BOEHRINGER

Ehrenbürger der Universität München.

Der C. H. Boehringer Sohn A.-G., Nieder-Ingelheim a. Rh., verdanken wir folgenden Nachruf:

Boehringer entstammt einer alten schwäbischen Fabrikantenfamilie, deren zahlreiche Zweige sich immer wieder der Herstellung von Chemikalien wandten. Am 11. August 1861 wurde er in Stuttgart geboren als zweiter Sohn des Fabrikanten Christoph Heinrich Boehringer und als Enkel von Christian Friedrich Boehringer, dem Gründer der chemischen Fabrik C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. Einer freudvollen Jugend folgten die Jahre des Studiums der Chemie und Pharmazie. Im Jahre 1885 erwarb Albert Boehringer eine kleine Weinstofffabrik in Nieder-Ingelheim a. Rhein. Diese Fabrik bildete den Grundstock für die spätere chemische Fabrik C. H. Boehringer Sohn. Schon im folgenden Jahre nahm er die Fabrikation von Weinsäure auf, die in vielen Kämpfen behauptet und ausgebaut wurde. Doch am Nachschaffen und Ausfeilen bekannter Fabrikationsmethoden fand der rastlose Geist Albert Boehringers kein Genügen. Frühzeitig hatte er erkannt, wie notwendig es ist, im eigenen Betrieb Zeit und Geld auf selbständige wissenschaftliche Untersuchungen zur Auffindung neuer Verfahren zu verwenden. So kam es zur Fabrikation der Milchsäure. Es war dies die erste technische Darstellung der Milchsäure überhaupt, eine Pionierleistung auf dem

¹⁾ B. 72 (A), 37 [1939].

²⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 235, 352 [1938].