

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 19.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke K. Rlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I (bei Ernst Keils Nchf., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

E. Wedekind: Bericht über die Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1904 721.
Fr. Schreiber: Die Untersuchung von Verbrauchsmaterialien in dem Laboratorium der Fürstlich Pleßschen Bergwerke zu Waldenburg in Schlesien 726.

E. Grimsehl: Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte 734.

M. Neumann: Zur Berichtigung hinsichtlich der Phosphordarstellung 735.

A. Goldberg: Zur Frage der Abscheidungsprodukte aus Kesselspeisewässern (Entgegnung) 736.

Referate:

Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Wasserversorgung 737; — Gerichtliche Chemie 744; — Apparate und Maschinen 746; — Explosivstoffe, Zündstoffe 751; — Mineralöle, Asphalt 753; — Ätherische Öle und Riechstoffe 755.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die Produktion und der Konsum in Rohblei der Erde; — Die Gesamtproduktion an Kupfer; — Produktion an Calciumcarbid 756; — Neu-York. Die Mexican National Sugar Refining Company; — Die Elektromanganes Company; — Die Alsen Portland-Cement Company; — Lösliche Kartoffelstärke; — England. Die Statistik des Welthandels 757; — Das Baumwollgeschäft in England; — Brauereiwesen; — Eisenindustrie Englands; Wien; — Erhöhung japanischer Einfuhrzölle; — Columbien. Erhöhung der Einfuhrzölle und Beseitigung der Zollfreiheiten 758; — Die Pyrite Spaniens; — Manganerze in Indien; — Schwefelsäurefabriken in St. Petersburg; — Syndikat der Zuckerfabrikanten Japans; — Die rumänische Petroleum-Produktion; — Längste elektrische Kraftübertragung Europas; — Eine biologische Anstalt für Land- und Forstwissenschaft; — Feier zum Gedächtnis von Ernst Abbe; — Mexiko. Dynamitfabrik in La Tinaya 759; — Versammlung der Naturforscher und Ärzte; — Handelsnotizen 760; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 762; — Patentlisten 764.

Verein deutscher Chemiker:

Hannoverscher Bezirksverein: Dr. Ing. Weiskopf: Die Anwendung des Gayleyschen Lufttrocknungsverfahrens im Hochofenbetrieb 767; — Märkischer Bezirksverein: Dr. W. Lohmann: Entstehung der Mineralquellen 768.

Hauptversammlung 1905 768.

Bericht über die Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1904.

Von E. WEDEKIND.

(Eingeg. d. 27./3. 1904.)

Die Zahl der auf dem Gebiete der organischen Chemie im Jahre 1904 erschienenen neuen Arbeiten ist so groß, daß sich der Berichterstatter mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum mit einem Überblick über diejenigen Veröffentlichungen begnügen muß, die von allgemeinerem Interesse sind.

Die gegenwärtigen Probleme der organischen Chemie behandelt W. A. Noyes¹⁾ in einem sehr lesenswerten Aufsätze. Noyes tritt der Auffassung entgegen, nur diejenigen Kenntnisse zur chemischen Wissenschaft zu rechnen, die sich durch genaue mathematische Formeln wiedergeben lassen. Lange Erfahrungen über die chemische Struktur z. B. haben gezeigt, daß unsere Kenntnisse nicht an die Grenzen unserer sinnlichen Wahrnehmung gebunden sind, und daß wir sehr wohl zu einem Einblick in den Aufbau der chemischen Verbindungen gelangen können. Der Verf. bringt schließlich, nachdem er die Ansichten einiger Fachgenossen kritisiert hat,

eine eigene Hypothese über die Vorgänge bei der Bindung von Atomen, indem er annimmt, daß Elektronen bei jeder Bindung und Trennung von Atomen vorhanden sind, und daß die Anziehung zwischen den Elektronen als Ursache der Bindung zu betrachten ist, wobei letztere auch einen Einfluß auf andere Atome der Molekel ausüben können. Auch für die Doppelbindungen versucht Noyes eine theoretische Erklärung mit Hilfe der Elektronen zu geben, indem er die geringe Beständigkeit derselben durch die Annahme deutet, daß jedes der beiden verbundenen Atome sowohl ein positives als ein negatives Elektron enthält.

Der internationale Kongreß für Kunst und Wissenschaften, der anlässlich der Weltausstellung in St. Louis tagte, hat einen weiteren Vortrag allgemeineren Inhalts gezeitigt: J. N. Nef²⁾ sprach „über die fundamentalen Vorstellungen zur Erkenntnis der Chemie des Elementes Kohlenstoff“, indem er sich zunächst gegen die Anschauung wendet, daß der Kohlenstoff in den organischen Verbindungen konstant vierwertig ist. Nach Nef ist die Valenz des Kohlenstoffs nicht konstant: unter bestimmten Bedingungen, die

¹⁾ Chem. News. 90, 212 ff., 228 ff.

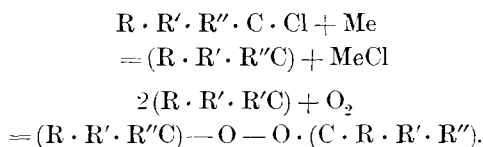
Ch. 1905.

²⁾ J. Am. Chem. Soc. 26, 1549 ff.

auch durch die Natur der an das Kohlenstoffatom gebundenen Radikale hervorgerufen bzw. beeinflusst werden, erscheint der Kohlenstoff zweiwertig. Unterhalb dieser Grenzen soll ein Gleichgewichtszustand zwischen zwei- und vierwertigem Kohlenstoff vorhanden sein. Abgesehen vom Kohlenoxyd sind Verbindungstypen des zweiwertigen Kohlenstoffs die folgenden: Blausäure (und ihre Salze) $\text{HN}=\text{C}$, Isonitrile $\text{RN}=\text{C}$, Knallsäure (und ihre Salze) $\text{OHN}=\text{C}$, sowie gewisse mono- und disubstituierte Acetylene $\text{XHC}=\text{C}$ und $\text{X}_2\text{C}=\text{C}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , oder J). Nef wendet sich ferner gegen die herrschenden Vorstellungen über die Substitution, die nicht länger haltbar sein sollen und durch die Annahme von Dissoziationen im weitesten Sinne ersetzt werden müßten. Den meisten chemischen Reaktionen zwischen zwei Substanzen geht ein Additionsprozeß voraus unter teilweiser Spaltung in reaktionsfähige Bestandteile. Das entstandene Additionsprodukt dissoziiert dann häufig spontan und gibt zwei neue Molekeln. Dieser Mechanismus soll eine gewisse Ähnlichkeit mit den sog. Ionenreaktionen haben.

An die Frage nach der Zweiwertigkeit des Kohlenstoffs schließt sich das noch interessantere Problem über die event. Dreiwertigkeit desselben Elementes, das durch die schönen Arbeiten von Gomborg³⁾ über das Triphenylmethyl spruchreif geworden ist. In seiner letzten Mitteilung hatte Gomborg über eine Klasse dem Triphenylmethyl analoger Körper berichtet, welche entstehen, wenn Homologe und Halogensubstitutionsprodukte des Triphenylchlormethans unter ähnlichen Bedingungen mit Metallen behandelt werden, wie das Triphenylchlormethan. Auch hier erhält man gefärbte Lösungen, die nur unter Abschluß von Sauerstoff beständig sind und andernfalls unter Bildung von Peroxyden sofort oxydiert werden.

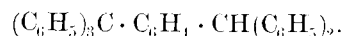
Der Reaktionsverlauf soll folgenden allgemeinen Gleichungen entsprechen:



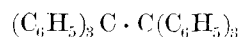
Die Zahl der Analoga des Triphenylmethyls wurde so auf 10 vermehrt, wenn auch auf die Reindarstellung (im trockenen Zustande) wegen experimenteller Schwierigkeiten verzichtet werden mußte. Von besonderem Interesse war die Untersuchung der p-substituierten Verbindungen, um zu ermitteln, in welchem Maße die Bildung dieser eigen-

artigen Körper mit der Parastellung der drei Benzolkerne zusammenhängt. Die Konstitution der Triphenylmethylanalogen wird durch die Formel $(\text{R} \cdot \text{R}' \cdot \text{R}'')\text{C}$ wiedergegeben, obwohl das Triphenylmethyl in Lösungen dimolekular ist. Die Bildung der Peroxyde ist von einer Wärmeentwicklung begleitet; dieselben zeigen charakteristische Reaktionen mit den Halogenen, sowie mit Phosphorpentachlorid.

Die Tatsache, daß Lösungen von Triphenylmethylanalogen beim Aufbewahren ohne Luftzutritt ihren ungesättigten Charakter verlieren unter gleichzeitiger Entfärbung, ist nunmehr auch aufgeklärt: es handelt sich nicht um eine Polymerisation, sondern um eine Wirkung des Lichtes, welche in Benzollösung hauptsächlich zu Triphenylmethan führt; in keinem Falle wurde Hexaphenyläthan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ beobachtet. Noch am Schluß des Jahres ist die „Triphenylmethyl-Frage“ in ein neues Stadium getreten, und zwar durch die wichtige Beobachtung Tschischibabins⁴⁾, daß der von Ullmann und Borsum⁵⁾ als Hexaphenyläthan angesprochene Kohlenwasserstoff eine andere Konstitution besitzt, nämlich die eines Diphenylmethyl-(Benzhydryl)-tetraphenylmethans



Dadurch wird für das Triphenylmethyl die Formel des bisher unbekannten Hexaphenyläthans frei, zumal die Molekulargewichtsbestimmungen des Triphenylmethyls nicht auf die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{15}$, sondern auf die Formel $\text{C}_{38}\text{H}_{30}$ stimmen. Die ungemeine Reaktionsfähigkeit des „Triphenylmethyls“ soll auch durch die neue Formulierung verständlich sein unter Berücksichtigung der Tatsache, daß manche gesättigte Verbindungen, bei welchen ungewöhnliche sterische Verhältnisse, Spannungen usw. anzunehmen sind, vielfach so reagieren, als wenn sie Doppelbindungen enthielten. Demgegenüber macht P. Jacobson⁶⁾ darauf aufmerksam, daß die Formulierung des „Triphenylmethyls“ als



nicht mit der Tatsache in Einklang steht, daß der Gomborgsche Kohlenwasserstoff unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff äußerst leicht in den Körper von Ullmann und Borsum übergeht; Jacobson betrachtet das sog. Triphenylmethyl als durch Vereinigung eines chinoiden und eines nicht-chinoiden Triphenylmethylrestes entstanden,

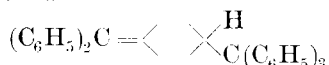
⁴⁾ Berl. Berichte **37**, 4709 ff.

⁵⁾ Loc. cit. **35**, 2877.

⁶⁾ Loc. cit. **38**, 196.

³⁾ Vgl. Berl. Berichte **37**, 1626 ff., 3538 ff.

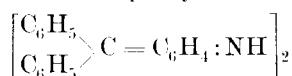
wonach ihm folgende Strukturformel zukommen würde:



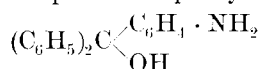
1-Diphenylmetylen-4-triphenylmethylcyklohexadien (2,5).

Ein derartig konstituierter Körper könnte leicht in das nichtchinoide Diphenylmethyltetraphenylmethan (s. o.) übergehen. Das eigentliche Hexaphenyläthan wäre demnach noch nicht bekannt. Das Triphenylmethyl ist übrigens nach J. Schmidlin (Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 732) ein stark endothermischer Kohlenwasserstoff (Bildungswärme — 71 Kal.), der bei der Oxydation 124 Wärmeeinheiten entwickelt.

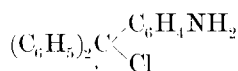
In einem gewissen Zusammenhange mit diesen Fragen stehen die Studien von A. Baeyer und V. Villiger⁷⁾ „über Dibenzalacetone und Triphenylmethan“; ein schon früher erwähntes sauerstoffreies Anhydrid⁸⁾ des p-Aminotriphenylcarbinols ist jetzt als dimolekulares Imid des Diphenylchinomethans



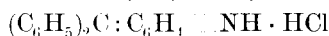
erkannt worden, dessen N-Phenylderivat auch in der monomolekularen Form erhalten wurde. Das Diphenylchinomethan wird aus p-Aminobenzophenon und Phenylmagnesiumbromid erhalten. Das p-Aminotriphenylcarbinol



kann mit 1 Mol. HCl entweder das normale Ammoniumsalz oder das um 1 H₂O ärmere Salz



bilden; ersterer Salztypus wird als „salzsaures Carbinol“, der letztere als „Carbinolchlorid“ bezeichnet. Dieses wird sich nach der Theorie der chinoiden Gruppen in das salzsaure Chinonimid („Farbsalz“)



umlagern. Auf die sich anschließende Diskussion⁹⁾ über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe sowie auf die diesbezüglichen Untersuchungen von Hantzsch¹⁰⁾ kann hier nur verwiesen werden. Was die Reaktionen des o-Aminotriphenylcarbinols betrifft, so können dieselben in zwei Klassen zerlegt werden, nämlich in solche, welche mit denen

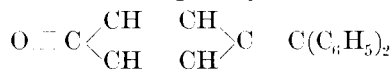
⁷⁾ Loc. cit. **37**, 597 ff.

⁸⁾ Loc. cit. **36**, 2774.

⁹⁾ Berl. Berichte **37**, 2848 ff.

¹⁰⁾ Berl. Berichte **33**, 278; **37**, 3434 ff.

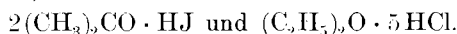
der p-Verbindungen übereinstimmen, und in solche, die der o-Stellung der Aminogruppe zuzuschreiben sind; zu den ersteren gehört die Salzbildung (Carboniumsalze) und die Bildung eines bimolekularen Carbinolanhydrids. Zur Nomenklatur der Farbbasen der Triphenylmethanreihe machen Baeyer und Villiger folgende Vorschläge: als Grundlage derselben wird die Muttersubstanz des Aurins, das Diphenylchinomethan



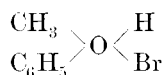
gewählt und mit dem Namen Fuchson belegt. Das sich davon ableitende Imin erhält den Namen Fuchsonimin, und dessen Hydrochlorid heißt Fuchsonimoniumchlorid (der Name Imonium bedeutet eine Ammoniumgruppe, in welchem sich eine doppelte Bindung befindet).

Die Fähigkeit der ungesättigten Verbindungen, Säuren zu addieren, ist weitverbreitet, wie namentlich aus den umfassenden Untersuchungen von Baeyer (s. o.), Vorländer¹¹⁾ und Strauß¹²⁾ über die Additionsfähigkeit des Dibenzalacetons und der Azoverbindungen hervorgeht. Bemerkenswert ist, daß ein und dasselbe ungesättigte Keton sich mit der gleichen Säure in verschiedenartiger Weise so verbinden kann, daß isomere Additionsprodukte entstehen (sog. Additionsisomerie). Nach Strauß und Baeyer handelt es sich bei den labilen Hydrochloriden des Dibenzalacetons um Verbindungen des mehrwertigen Sauerstoffs.

Die basischen Eigenschaften (sog. Oxoniumnatur) des Sauerstoffs sind auch sonst im vergangenen Jahre vielfach studiert worden, u. a. von v. Braun¹³⁾, von Douglas und McIntosh¹⁴⁾, von J. B. Cohen¹⁵⁾, von Blaise¹⁶⁾, sowie von Rosenheim und Levy¹⁷⁾. Archibald und Douglass erhielten Additionsprodukte der Halogenwasserstoffsäuren mit Aceton, Äthyläther und Alkoholen, wie



Das Salz



(Phenylmethyloxoniumbromid) wird als eine Verbindung mit asym. Sauerstoff bezeichnet

¹¹⁾ Berl. Berichte **37**, 1644, 3364.

¹²⁾ Berl. Berichte **37**, 3277 ff.

¹³⁾ Nachrichten Ges. d. Wiss. Göttingen 1903, 331.

¹⁴⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 139; — J. chem. soc. **85**, 919.

¹⁵⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 194.

¹⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 1211.

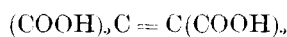
¹⁷⁾ Berl. Berichte **37**, 3662.

(derartige Oxoniumsalze sind aber schon oft dargestellt). Nitrate des Äthyl- und Propyläthers $(\text{Alk})_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$ wurden von J. B. Cohen und Gatecliff gewonnen. Die Beständigkeit der 1 Mol. Äther enthaltenden gemischten Organomagnesiumverbindungen ist nach Blaise auf den Übergang des Äthersauerstoffs in den vierwertigen Zustand zurückzuführen; das Einwirkungsprodukt von Jod auf Magnesium bei Gegenwart von Äther hat folgende Konstitution:



Der basische Charakter des Sauerstoffatoms nimmt mit dem Gewicht der an demselben hängenden Radikale zu (ausgenommen bei Gegenwart von zyklischen Resten); so verdrängt der Amyläther den gewöhnlichen Äther aus seiner MgJ_2 -Verbindung, während letzterer wiederum das Anisol aus der entsprechenden Verbindung verdrängt. Rosenheim und Levy haben Additionsprodukte von wasserfreien Metallchloriden mit ungesättigten Ketonen dargestellt; die Neigung zur Bildung dieser Verbindungen bei gesättigten und ungesättigten sauerstoffhaltigen Substanzen ist durch ihren Sauerstoffgehalt bedingt; die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs, also die basischen Eigenschaften werden durch das Vorhandensein von Kohlenstoff-Doppelbindungen gesteigert.

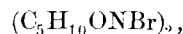
Das Verhalten der ungesättigten Verbindungen wurde wieder von einer Reihe von Forschern¹⁸⁾ untersucht; von Interesse ist, daß die Fähigkeit einer Doppelbindung, Brom zu addieren, durch Anhäufung von gewissen Radikalen an den beiden Kohlenstoffatomen aufgehoben werden kann; Äthantetracarbonsäure



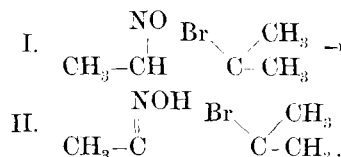
addiert z. B. kein Brom¹⁹⁾. Die Addition von Bisulfit, schwefliger Säure und Blausäure an ungesättigte Verbindungen hat E. Knoevenagel²⁰⁾ studiert. Über die Verbrennungswärmen von einigen organischen Verbindungen, besonders von ungesättigten, sowie von Aminosäuren liegen ausführliche Untersuchungen von E. Fischer und F. Wiedemann vor (vgl. Sitzungsber. kgl. preuß. Akad. Wissen. 1904, 687).

Bemerkenswerte Fortschritte sind auf dem Gebiete der Tautomerie- und Desmotropieerscheinungen gemacht worden: nach P. Rabe²¹⁾ gehen die desmotrop-isomeren For-

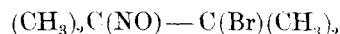
men des 3,5-Dimethyleyklohexanol-(3)-ondicarbonsäureesters-(4,6) und ähnlicher Verbindungen wechselseitig ineinander über. Im Schmelzfluß und in Lösung sind dieselben nicht haltbar, sondern geben Gemische von Keto- und Enolformen, aus denen sich unter geeigneten Bedingungen die schwerer löslichen Ketoformen abscheiden. Julius Schmidt²²⁾ und F. Leipprand haben zur Schaustellung der für das Trimethyläthylennitrosat, -nitrosit und -nitrosochlorid aufgestellten Formeln die Addition von Nitrosylbromid an Trimethyl- und Tetramethyläthylen untersucht. Das zunächst entstehende blaugrüne 2-Brom-3-nitroso-2-methylbutan (I) geht einerseits durch Polymerisation in das farblose Bistrimethyläthylennitrosobromid



andererseits durch Schmelzen in Trimethyläthylenisonitrosobromid (Bromisopropylmethylketoxim II) über:

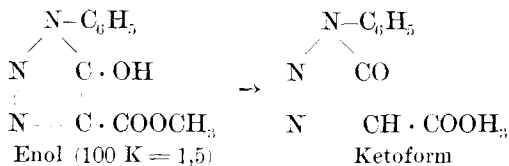


Das Tetramethyläthylennitrosobromid



läßt sich weder polymerisieren, noch isomerisieren. Über die Konstitution des Acetessigesters und über die Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters hat sich L. Knorr verbreitet (vgl. Berl. Berichte 37, 3488 u. 3490).

Messende Versuche über die Geschwindigkeit der desmotropen Umlagerung unter Berücksichtigung des Einflusses der Lösungsmittel hat O. Dimroth²³⁾ in der 1,2,3-Triazolreihe angestellt; dieselbe verläuft in dem durch das folgende Schema dargestellten Falle



nach der Gleichung der monomolekularen Reaktion. Die Umlagerungsgeschwindigkeit hängt in eminenter Weise vom Lösungsmittel ab (in Chloroform 10 000 mal größer als in Wasser); dieselbe ist auch proportional dem undissoziierten Teil des Enolesters.

Weitere Untersuchungen aus dem Gebiete der allgemeinen organischen Chemie betreffen

¹⁸⁾ Vgl. u. a. F. W. Hinrichsen, Liebigs Ann. 336, 323 ff.

¹⁹⁾ Vgl. H. Bauer, Berl. Berichte 37, 3317.

²⁰⁾ Berl. Berichte 37, 4038, 4065.

²¹⁾ Liebigs Ann. 332, 22 ff.

²²⁾ Berl. Berichte 37, 532.

²³⁾ Liebigs Ann. 335, 1 ff.

den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Fluoreszenz, insbesondere das Ringsystem des Benzols (H. Kauffmann²⁴), die Enzymwirkung (E. F. Armstrong²⁵), sowie die Beziehungen derselben zur elektrolitischen Dissoziationshypothese und zu den Erscheinungen der Lebenstätigkeit (H. E. Armstrong²⁶). Chemische Lichtwirkungen in der Reihe der Nitrokörper haben F. Sachs und S. Hilpert²⁷ sowie Cianicican und Silber²⁸ studiert; die chemische Dynamik der Alkyljodide wurde von H. A. Burke und F. G. Donnan²⁹ untersucht. Wichtige physiko-chemische Untersuchungen der Kampfcocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze haben J. W. Brühl und H. Schröder veröffentlicht (vgl. Berl. Berichte 37, 2512 u. 3943). Von großem Interesse ist das von H. Stobbe³⁰) untersuchte Verhalten der farbigen Anhydride der Butadiëdicarbonsäuren gegen Licht und Wärme: es zeigte sich, daß neben der ersten phototropen Umformung (Übergang eines hellorangen Anhydrids in ein tiefbraunes unter dem Einfluß des Lichtes) eine zweite Photoreaktion rein chemischen Charakters nebenherläuft (Bildung von Isomeren). Der durch Temperaturerhöhung bedingte vorübergehende Farbumschlag wird „Thermochromie“ genannt; dieses Phänomen zeigt im hervorragenden Maße das Dibenzalbernsteinsäureanhydrid³¹). Die kondensierende Wirkung organischer Basen hat E. Knoevenagel³²) mit einer Reihe von Mitarbeitern weiter verfolgt.

Auch die Stereochemie hat im vergangenen Jahre eine Reihe von Fortschritten zu verzeichnen; aus der Raumchemie des Kohlenstoffs seien die folgenden Arbeiten erwähnt: W. Marckwald³³) und A. McKenzie³⁴) haben mit Erfolg das ebenso wichtige, wie schwierige Problem der asymmetrischen Synthese in Angriff genommen; ersterer ging von dem Gedanken aus, daß zweibasische Säuren vom Typus der Methyläthylmalonsäure zwei Arten von sauren Salzen bilden müssen, die Spiegelbildisomere sind. Hat man ein Salz einer optisch-aktiven Base, so müssen die beiden Formen verschieden löslich und

daher trennbar sein. Das ist mit dem sauren Brucinsalz der Methyläthylmalonsäure wirklich der Fall; beim Erhitzen desselben wird die freie Carboxylgruppe abgespalten unter teilweiser Bildung von l-Valeriansäure [vgl. auch die Einwände von J. B. Cohen und Patterson³⁵) und die Erwiderung von Marckwald³³)]. Eine neue Trennungsmethode racemischer Verbindungen haben E. Erlenmeyer jun. und A. Arnold³⁶) angegeben: racemische primäre Basen können mit Hilfe der Kondensationsprodukte mit aktiven Aldehyden von der allgemeinen Formel



gespalten werden, da aus letzteren durch Hydrolyse die Base zurückgewonnen werden kann; so wurde das Isodiphenyloxäthylamin mit Hilfe von Helicin gespalten. Auch das umgekehrte Problem — Spaltung von racemischen Aldehyden durch optisch-aktive Basen — ist durchführbar, wie jüngst Neuberg³⁷) gezeigt hat. Erlenmeyer und Arnold³⁸) haben auch eine neue Art von Stereoisomerie bei Äthylenderivaten entdeckt: aus Zimtaldehyd und l-Isodiphenyloxäthylamin entstehen zwei rechtsdrehende Verbindungen $C_{23}H_{21}ON$, aus der Rechtsbase ebenso zwei sonst gleiche, aber linksdrehende, so daß diese Verbindung mit der inaktiven Form in fünf Modifikationen existiert. Eine andere Isomerieart ist ausgeschlossen, da z. B. Benzaldehyd nur je eine Verbindung liefert. In welcher Weise die Autoren diese Isomerie durch Annahme sog. Zwischenlagen für die Äthylenbindung deuten, und wie diese neue Theorie für die Erklärung der Isomerie der drei Zimtsäuren verwertet wird, kann nur aus dem Original ersehen werden. A. Klages und R. Sautter³⁹) haben optisch-aktive Benzolkohlenwasserstoffe — Hexenylbenzol ($[\alpha]_D^{15} = +50,3^{\circ}$) und Hexylbenzol ($[\alpha]_D^{14.5} = +17,2^{\circ}$) — aus Benzaldehyd und d-Amyljodid mit Hilfe der Grignardschen Methode dargestellt. R. S. Morrell und E. Hanson⁴⁰) haben die α, β -Dioxybuttersäure (aus α -Crotonsäure) mit Hilfe des Chinidinsalzes aktiviert; sie erhielten zunächst die Linksform ($[\alpha]_D = -13,5^{\circ}$). F. S. Kipping und F. Tutin⁴¹) stellten fest, daß das durch Reduktion des l-Menthonoxims darstellbare Menthylamin aus vier optisch isomeren Basen zusammengesetzt ist. Ausgedehnte Studien über die Rotationserscheinungen der Laktose

²⁴) Berl. Berichte 37, 2612 ff., 2941 ff.

²⁵) Proc. royal Soc. 73, 516 ff.

²⁶) Proc. royal Soc. 73, 537 ff.

²⁷) Berl. Berichte 37, 3425.

²⁸) Chem. Centralbl. 1904, I, 373.

²⁹) J. chem. soc. 85, 555 ff.

³⁰) Berl. Berichte 37, 2263.

³¹) Berl. Berichte 37, 2468.

³²) Berl. Berichte 37, 4461 ff.

³³) Berl. Berichte 37, 349, 1368.

³⁴) J. chem. soc. 85, 1249.

³⁵) Berl. Berichte 37, 1012.

³⁶) Liebigs Ann. 337, 307.

³⁷) Berl. Berichte 36, 1192; 38, 868.

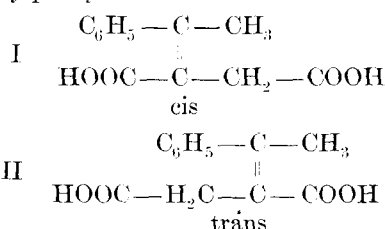
³⁸) Liebigs Ann. 337, 323.

³⁹) Berl. Berichte 37, 649.

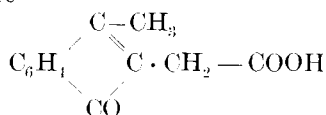
⁴⁰) Proc. Chem. Soc. 20, 20.

⁴¹) J. chem. soc. 85, 65.

hat H. Trey⁴²⁾ veröffentlicht, während wir P. Walden⁴³⁾ einen zusammenfassenden, geistvollen Vortrag über das Drehvermögen optisch-aktiver Körper verdanken. Einen neuen Fall von optischer Isomerie hat O. Wallach beim Benzoylcyclomethylhexanonoxim entdeckt; derartige Körper, welche nur ein asym. C-Atom enthalten, vermögen in drei optisch vorhandenen Modifikationen aufzutreten (vgl. Liebigs Ann. 338, 337 ff.). P. Pfeiffer⁴⁴⁾ hat einen theoretischen Beitrag zur Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, speziell der ungesättigten Systeme geliefert, indem er den Wernerschen Koordinationsbegriff auf den C₂-Komplex überträgt, welchem dadurch, wie dem Pt-Atom die räumliche Koordinationszahl 6 zuerteilt wird. Diese Betrachtungen sind nicht ohne Widerspruch geblieben⁴⁵⁾. H. Stobbe⁴⁶⁾ hat die Konfiguration der beiden geometrisch-isomeren Methylphenylitakonsäuren



dadurch bestimmt, daß er die Säure I indonisiert, d. h. in γ -Methyl- α -indonisigsäure



überführen konnte. J. J. Sudborough⁴⁷⁾ hat gezeigt, daß Radiumstrahlen eine bedeutend geringere Fähigkeit besitzen, labile Stereoisomere (Allozimtsäure, Bromallozimtsäure) umzulagern, als das Sonnenlicht. Eine physikalisch-chemische Studie über die Baeyersehe Spannungstheorie stammt von A. F. Hollemann und G. Voermann⁴⁸⁾, welche die Beständigkeit der Anhydride der Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure usw. gegen Wasser quantitativ verglichen, und zwar mit Hilfe der Messung der elektrischen Leitfähigkeit der entstandenen Lösungen. Der Fünfring erwies sich tatsächlich dem Sechsring an Beständigkeit überlegen.

⁴²⁾ Z. physikal. Chem. **46**, 620.

⁴³⁾ Berl. Berichte **38**, 345.

⁴⁴⁾ Z. physikal. Chem. **48**, 40.

⁴⁵⁾ Vgl. W. A. Noyes, Chem. News **90**, 212, 228.

⁴⁶⁾ Berl. Berichte **37**, 1619.

⁴⁷⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 166.

⁴⁸⁾ K. Akad. d. Wissensch. Amsterdam 1903, 589.

Die Stereochemie des Stickstoffs wurde ebenfalls weiter gefördert: F. S. Kipping und A. H. Salway⁴⁹⁾ haben die Anordnung der mit dem dreiwertigen Stickstoff verbundenen Gruppen im Raum untersucht; sie kommen zu dem Schluß, daß in Verbindungen vom Typus N(R₁ · R₂ · R₃) die drei Radikale mit dem Stickstoffatom selbst in einer Ebene liegen, und daß das Ganze die größtmögliche Symmetrie aufweist. Verbindungen des fünfwertigen asymmetrischen Stickstoffs sind von H. O. Jones⁵⁰⁾, O. Aschan⁵¹⁾ und E. Wedekind⁵²⁾ studiert worden; ersterer hat das Phenylbenzyläthylmethylammoniumhydroxyd, (das inzwischen auch von Wedekind aktiviert wurde) mittels der Kampfersulfonate gespalten: die aktiven Jodide erleiden in Chloroformlösung Autorazemisierung. Aschan hat einen Fall von inaktiven Stereoisomeren in der Reihe des pentavalenten Stickstoffs entdeckt: das Salz Äthylendipiperidid + Trimethylenbromid ist verschieden von der Kombination Trimethyldipiperidid + Äthylenbromid; die Isomeren ließen sich nicht aktivieren. Wedekind und Oberheide untersuchten die Isomerieverhältnisse der asymmetrischen Tolyllammoniumsalze; dieselben ließen sich nicht aktivieren, wie in der Phenylreihe. Andeutungen für das Vorhandensein von inaktiven Stereoisomeren wurden nur in der o-Toluidinreihe gefunden.

Das Isomerieproblem von Verbindungen, die gleichzeitig ein as-C-Atom und ein as-N-Atom enthalten, hat M. Scholz dadurch mit Erfolg in Angriff genommen, daß er isomere quartäre Coniniumjodide darstellte (vgl. Berl. Berichte **37**, 3627). C. A. Bisschhoff⁵³⁾ hat seine bekannten Studien über Verkettungen fortgesetzt.

(Forts. folgt.)

Die Untersuchung von Verbrauchsmaterialien in dem Laboratorium der Fürstlich Pleßschen Bergwerke zu Waldenburg in Schlesien.

VON FR. SCHREIBER.

(Eingeg. d. 21. 3. 1905.)

Die Fürstlich Pleßschen Bergwerke in Schlesien haben einen jährlichen Verbrauch an laufenden Materialien von rund 320 000 M ohne Grubenholz, für welches die Ausgaben allein 1 000 000 M betragen.

Da bekanntlich jede Verkaufsfirma das Beste zu haben angibt, die Preise der angebotenen Mate-

⁴⁹⁾ J. chem. soc. **85**, 438.

⁵⁰⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 6.

⁵¹⁾ Z. physikal. Chem. **46**, 293.

⁵²⁾ Berl. Berichte **37**, 2712, 3984.

⁵³⁾ Berl. Berichte **37**, 4341 ff.