

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 20.

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**, Schneidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **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 (Fortsetzung) 769.
Fr. Schreiber: Die Untersuchung von Verbrauchsmaterialien in dem Laboratorium der Fürstlich Pleßschen Bergwerke zu Waldenburg in Schlesien (Schluß) 775.

Referate:

Metallurgie und Hüttenfach; Metallbearbeitung 782.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York 788; — Kanada: Schlackenzementfabrik; — Japan: Kupfermine von Besshi; — Frankreich: Produktion von Kohle, Eisen und Stahl; — London; — Handelsnotizen 789; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 790; — Patentlisten 791.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Sachsen und Anhalt: Prof. Dr. von Lippmann: Die physiologische Rolle der Kohlehydrate 794; — Ing. Ziemann: Die Tantallampe 795.

Hauptversammlung in Bremen: Tagesordnung der geschäftlichen Sitzung und ausführliches Programm 799.

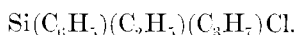
Bericht über die Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1904.

Von E. WEDEKIND.

(Fortsetzung von S. 726.)

Die außerordentliche Geschäftigkeit, die im vergangenen Jahre auf den meisten Gebieten der speziellen und synthetischen organischen Chemie geherrscht hat, wird durch nichts besser illustriert, als durch die Fülle von Synthesen aller Art, die durch die so eminent fruchtbare Grignardsche Methode (mit Hilfe der magnesiumorganischen Verbindungen) gezeitigt sind. Einzelne Anwendungen dieser Methode wurden schon erwähnt, andere sind weiter unten zu behandeln. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die sonstigen mit Hilfe der magnesiumorganischen Verbindungen ausgeführten Reaktionen gegeben werden (hierbei sind die in den Patentschriften niedergelegten Arbeiten nicht berücksichtigt).

F. S. Kipping⁵⁴⁾, P. Pfeiffer⁵⁵⁾ und W. Dilthey⁵⁶⁾ haben auf diesem Wege mit Vorteil Alkyl- und Arylderivate des Siliciums, Zinns, Antimons und Bleies dargestellt; Kipping erhielt so sogar ein asymmetrisches Siliciumderivat



Auch die Halogenide des Phosphors und Arsens wurden mit Organomagnesiumlösungen

zusammengebracht unter Bildung von Alkyl- und Arylderivaten dieser Elemente⁵⁷⁾. Hamonet⁵⁸⁾ beschreibt eine Darstellung der Äther mit Hilfe von Magnesiumverbindungen und der halogensubstituierten Methyläther $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{X}$. Grignard⁵⁹⁾ selbst hat mit seiner Methode ein neues Verfahren zur Synthese der tertiären Alkohole gefunden; derselbe Autor⁶⁰⁾ fand, daß die Organomagnesiumverbindungen auf Bromphenetol in ganz verschiedener Weise reagieren, je nach der Natur derselben. Die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf die Halogenester der tertiären Alkohole hat L. Bouveault⁶¹⁾ studiert; untersucht wurde ferner die Reaktionsfähigkeit der Phtalimide⁶²⁾ und des Phenylphtalimids, der Senföle und der Isonitrile⁶³⁾ (letztere liefern Aldehyde $\text{O}:\text{CH} \cdot \text{Ar}$), der Säureanhydride⁶⁴⁾, der Dicarbonsäuren⁶⁵⁾, der Lak-

⁵⁷⁾ Auger und Billy, Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 597; — R. Sauvage, Compt. r. d. Acad. sciences **139**, 674.

⁵⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 813.

⁵⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 152.

⁶⁰⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1048.

⁶¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1108.

⁶²⁾ Béis, Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 61, **138**, 987; — F. Sachs u. A. Ludwig, Berl. Berichte **37**, 385.

⁶³⁾ F. Sachs und H. Loewy, Berl. Berichte **37**, 874.

⁶⁴⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 201; vgl. H. Bauer, Darstellung von Dialkylphtaliden aus Phtalsäureanhydrid und Alkylmagnesiumverbindungen. Berl. Berichte **37**, 735.

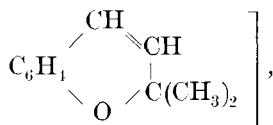
⁶⁵⁾ Dilthey u. Last, Berl. Berichte **37**, 2639.

⁵⁴⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 15.

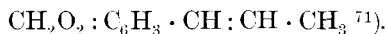
⁵⁵⁾ Berl. Berichte **37**, 319.

⁵⁶⁾ Berl. Berichte **37**, 1139.

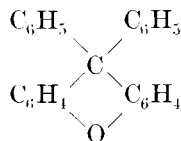
tone⁶⁶⁾ [Überführung des Cumarins in Dimethylchromen



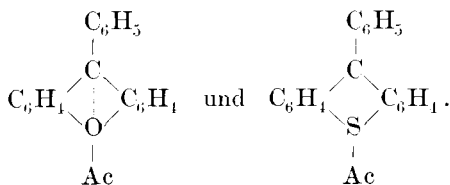
der Ketonalkohole⁶⁷⁾, der ungesättigten Verbindungen⁶⁸⁾ und der Diketone⁶⁹⁾. Die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Kampferchinon⁷⁰⁾ führt zu einer Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$, die Umsetzung mit Piperonal zu einer Synthese des Iso-safrols



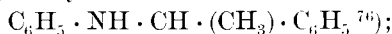
Ullmann und Engi haben das 9-Diphenylxanthen



aus Phenyläthersalicylsäuremethylester und Bromphenylmagnesium unter intermediärer Bildung von Phenoxytriphenylcarbinol synthetisiert⁷²⁾; aus Xanthon, und Thioxanthon, bilden sich mit Phenylmagnesiumbromid Phenylxanthonium- und -thioxanthoniumsalze⁷³⁾:



Andere synthetische Anwendungen der Grignardschen Reaktion stammen von Klages, von Hell und Hoffmann⁷⁴⁾, sowie von Störmer und Simon⁷⁵⁾. Sehr mannigfaltig ist auch das Verhalten von stickstoffhaltigen Substanzen gegen Magnesiumalkyle: Busch erhielt aus Benzylidenanilin und Methylmagnesiumbromid das C-Methylbenzylanilin



Nitrobenzol, Äthylmagnesiumbromid und Py-

ridin liefern Äthylanilin⁷⁷⁾. Decker und Pschorr⁷⁸⁾ haben die Reaktion zwischen Benzylmagnesiumchlorid und Cyklaminonen untersucht, während M. Freund die Umsetzung mit Pseudobasen⁷⁹⁾, Berberin und Kristallviolett studierte⁸⁰⁾. Eine Übertragung der Kolbeschen Salicylsäuresynthese auf stickstoffhaltige Benzolabkömmlinge hat J. Houben⁸¹⁾ mit Hilfe der Grignardschen Methode bewirkt. Die Verbindung aus Methylmagnesiumjodid und Methylanilin, welche unter Abspaltung von Methan entsteht, absorbiert CO_2 unter Bildung von phenylcarbaminsäurem Salz, das sich beim Erhitzen ähnlich dem phenolkohlensäuren Natrium umlagert; allerdings fast ausschließlich zu einem p-Derivat: p-Methylaminobenzoessäure. Es sei auch erwähnt, daß tertiäre Amine den Äther in der Grignardschen Reaktion ersetzen können; die additionellen Verbindungen bestehen aus 1 Mol. Amin und 1 Mol. der magnesiumorganischen Verbindung⁸²⁾. Primäre, sekundäre und tertiäre Amine können durch ihr Verhalten gegen Methylmagnesiumjodid unterschieden werden (vgl. Proc. Chem. Soc. 20, 165). Auch alkylierte Saccharine reagieren mit den Organomagnesiumsalzen⁸³⁾. Eine abnorme Wirkungsweise des Magnesiumäthyljodids haben Franke und Kohn beobachtet und zwar bei der Reaktion mit Formisobutyraldol; das Salz wirkt hier lediglich kondensierend⁸⁴⁾. Schließlich werden die magnesiumorganischen Verbindungen mit Vorteil zur Darstellung der Alkylsulfinsäuren $\text{R} \cdot \text{SO} \cdot \text{OH}$ an Stelle der Zinkalkyle benutzt, indem man trockenes SO_2 -Gas in die ätherische Alkylmagnesiumsalzlösung einleitet⁸⁵⁾.

Über die wichtigsten Fortschritte der speziellen organischen Chemie soll nach folgendem Schema berichtet werden: 1. Aliphatische Körper. 2. Carbocyclische Verbindungen. 3. Heterocyclische Verbindungen. 4. Farbstoffe und verwandte Substanzen. 5. Alkaloide. 6. Eiweißkörper.

⁷⁷⁾ Atti. R. Accad. Roma [5] 13, II, 220.

⁷⁸⁾ Berl. Berichte 37, 3396.

⁷⁹⁾ Verfahren zur Darstellung solcher Verbindungen, welche sich von den Pseudobasen durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Kohlenwasserstoffreste herleiten, vgl. Berl. Berichte 37, 4666.

⁸⁰⁾ Berl. Berichte 37, 4673 ff.

⁸¹⁾ Berl. Berichte 37, 3978.

⁸²⁾ F. u. L. Sachs, Berl. Berichte 37, 3088; vgl. auch B. Oddo, Atti. R. Accad. Roma [5] 13, II, 100.

⁸³⁾ F. Sachs, F. v. Wolf u. A. Ludwig, Berl. Berichte 37, 3252.

⁸⁴⁾ Wiener Monatshefte 25, 865.

⁸⁵⁾ A. Rosenheim u. L. Singer, Berl. Berichte 37, 2152.

⁶⁶⁾ J. Houben, Berl. Berichte 37, 489.
⁶⁷⁾ Franke und Cohn, Berl. Berichte 37, 4730.

⁶⁸⁾ E. P. Kohler, Am. Chem. J. 31, 642.

⁶⁹⁾ Acree, Berl. Berichte 37, 2753; über die Reaktion mit Mesityloxyd und Phoron, vgl. Berl. Berichte 37, 3578.

⁷⁰⁾ M. O. Forster, Proc. Chem. Soc. 20, 207.

⁷¹⁾ Atti. R. Accad. Roma [5] 13, II, 315.

⁷²⁾ Berl. Berichte 37, 2367.

⁷³⁾ Bünzli u. Decker, Berl. Berichte 37, 2931.

⁷⁴⁾ Berl. Berichte 37, 4188.

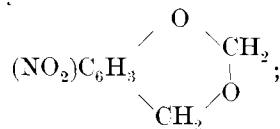
⁷⁵⁾ Berl. Berichte 37, 4163.

⁷⁶⁾ Berl. Berichte 37, 2691.

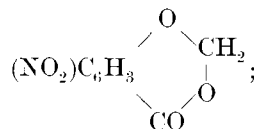
Zur Darstellung der Trihalogensubstitutionsprodukte des Methans liegen neue elektrolitische Verfahren vor: Chloroform wird nach J. E. Teeple⁸⁶⁾ durch Elektrolyse von Aceton bei Gegenwart von Kochsalz gewonnen, indem man gleichzeitig zur Neutralisation des gebildeten Alkalis einen langsamen Chlorstrom einleitet (Anodenstromdichte ca. 6 Ampère). Teeple⁸⁷⁾ hat auch die alte Methode von Suilliot und Raynaud zur Darstellung von Jodoform aus Aceton in eine elektrolitische verwandelt; bei Anwendung einer rotierenden Anode und von Jod als Neutralisationsmittel wurden 3,34 g Jodoform pro Amp.-St. erhalten (die anderen elektrolitischen Verfahren liefern 1,43 bzw. 1,46 g pro Amp.-St.). Bromoform wird zweckmäßig nach dem elektrolitischen Verfahren von E. Müller und R. Loebe — ohne Diaphragma — dargestellt (Ausbeute 90%)⁸⁸⁾. Das reine Dijodacetylen ist nach R. Schenck⁸⁹⁾ und J. Litzendorf farblos, schmilzt bei 74° und hat einen widerwärtigen Geruch. Die Geschwindigkeit des Zerfalls nach der Gleichung $2C_2J_2 = C_2J_4 + C_2$ ist auch in Lösungsmitteln meßbar; als positive Katalysatoren wirken Phosphorjodür und HgJ_2 . Die Lichtempfindlichkeit des Dijodacetylens ist so groß, daß Lösungen desselben, auf Papier gebracht, Kohledrucke geben. Kohlenstoffchloride CCl_4 , C_2Cl_6 usw. können nach einem eigenartigen Verfahren⁹⁰⁾ im elektrischen Ofen aus einem Gemisch von Koks, Kochsalz und Kieselsäure dargestellt werden: das bei der Bildung von Natriumsilikaten frei werdende Chlor greift den Kohlenstoff an⁹⁰⁾. Ein Verfahren zur Darstellung der niederen Halogenmethylalkyläther aus Trioxymethylen und alkoholischem Halogenwasserstoff beschreibt F. M. Litterscheid⁹¹⁾. Derselbe Autor⁹²⁾ hat in Gemeinschaft mit K. Thimme die Nichtexistenz des sog. Chlormethylalkohols von Loesekann und Coops dargetan; durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf reinen Formaldehyd entstehen nur Dichlormethyläther ($ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$ und Dichlortrioxymethylen (Dichlormethylal) neben Dichlortetraoxymethylen (käuflisches, holzgeisthaltiges Formalin liefert außerdem Chlormethyläther $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_3$).

Darstellung und Eigenschaften des Pentamethylenglykols $OH(CH_2)_5OH$ hat Hammonet⁹³⁾ beschrieben.

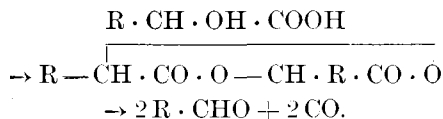
Die Literatur über Aldehyde ist auch wieder stark angeschwollen; hervorgehoben sei das folgende: H. Henriet⁹⁴⁾ hat die Gegenwart von Formaldehyd in der atmosphärischen Luft nachgewiesen; der Gehalt an Aldehyd schwankt zwischen $\frac{1}{100\,000}$ und $\frac{5}{100\,000}$ und ist proportional der äußeren Temperatur (außerdem kommt in der Luft Ameisensäure vor!). Neue Polymere des Formaldehyds haben A. Seyewetz und Gibello⁹⁵⁾ durch Erhitzen von Trioxymethylen mit Wasser erhalten; die Molegewichtsbestimmungen ergeben in allen Fällen Werte nahe bei 30. Die Einwirkung von Formaldehyd auf p-Nitrophenol führt zu einem dieyklischen System, dem Nitrosaligeninmethylenäther



durch Oxydation entsteht daraus der entsprechende Salicylsäuremethylenätherester⁹⁶⁾



ähnlich verhält sich Nitroresorcin. Aldehydsynthesen stammen von Blaise⁹⁷⁾ und von Darzens⁹⁸⁾; ersterer erhitzte α -Oxysäuren, die unter Wasserverlust in Laktide übergehen; diese liefern bei der Destillation unter Entwicklung von CO den um ein C-Atom ärmeren Aldehyd, entsprechend dem Schema:



Dargestellt wurden nach dieser Methode n-Pentanal, n-Oktanal, Tridekanal und Pentadekanal. Darzens hat eine allgemeine Methode zur Synthese der Aldehyde mit Hilfe der substituierten Glycidssäuren ausgearbeitet: durch Kondensation von Ketonen mit Chloressigester (bei Gegenwart von Na-Äthylat) entstehen β -disubstituierte Glycidester; diese

⁸⁶⁾ J. Am. Chem. Soc. **26**, 536.

⁸⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. **26**, 170.

⁸⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 409.

⁸⁹⁾ Berl. Berichte **37**, 3453.

⁹⁰⁾ Machalske, Elektrochem. Z. **10**, 265.

⁹¹⁾ Liebigs Ann. **330**, 108; ein ähnliches Verfahren war vor einiger Zeit von E. Wedekind angegeben worden, vgl. Berl. Berichte **36**, 1384.

⁹²⁾ Liebigs Ann. **334**, 1 ff.

⁹³⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 59.

⁹⁴⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 203.

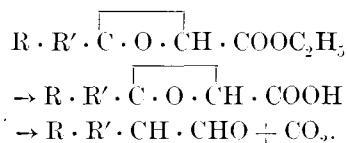
⁹⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1225; vgl. auch Körber, Pharm. Ztg. **49**, 608.

⁹⁶⁾ Vgl. Borsche u. Berkhout, Liebigs Ann. **330**, 82.

⁹⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 697.

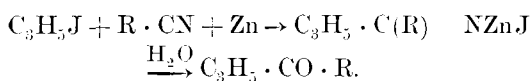
⁹⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 1214.

werden verseift und in CO_2 und den korrespondierenden Aldehyd gespalten:

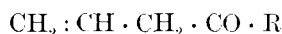


Eine neue Darstellungsweise der Aminoaldehyde haben Harries und Reichard⁹⁹⁾ entdeckt: Allylamin wird in salzsaurer Lösung durch Ozon unter Abspaltung von Formaldehyd und Bildung von Hydroperoxyd zu Aminoacetaldehyd (dickes Öl) oxydiert; in ähnlicher Weise wurde der α -Aminopropionaldehyd dargestellt.

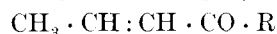
Von neuen Ketonen sind zu nennen die Allylalkylketone von Blaise¹⁰⁰⁾, welche durch Kondensation von Allyljodid mit den Nitrilen in Gegenwart von Zink und Benzol bei 0° dargestellt werden:



Die Allylketone



addieren leicht Halogenwasserstoff und werden durch Säuren glatt zu Propenylalkylketonen



isomerisiert. Das Verhalten von nitrosen Gasen gegen 1,3-Diketone haben H. Wieland und S. Bloch¹⁰¹⁾ untersucht; im Verlauf der Arbeit wurden Triketone

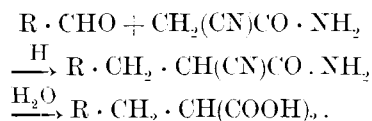


erhalten.

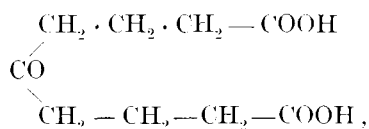
C. Harries hat eine Übersicht der Ergebnisse der von ihm und seinen Schülern über die Reaktionen ungesättigter Ketone angestellten Untersuchungen veröffentlicht¹⁰²⁾.

Außerordentlich vielseitig sind wiederum die Publikationen über Carbonsäuren; von Fittig stammen ausgedehnte Studien über die Umlagerung von ungesättigten Säuren¹⁰³⁾ sowie über Laktensäuren¹⁰⁴⁾, Laktone und ungesättigte Säuren. Aus Leitfähigkeitsmessungen an ungesättigten Säuren folgern F. Fichter und A. Pfister¹⁰⁵⁾, daß die α, β -ungesättigten Säuren schwächer sind, als sie nach den Erfahrungen über den negativen Charakter der Doppelbindung und über den Einfluß der α -Substituenten auf die Affinitätskonstanten

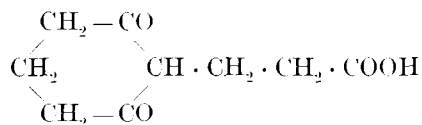
der Säuren sein sollten. G. Piccinini¹⁰⁶⁾ beschreibt eine allgemeine Darstellungsmethode der substituierten Malonsäuren auf Grund folgender Reaktionen:



Den Reaktionsmechanismus bei der Umlagerung β, γ -ungesättigter α -Hydroxysäuren in die isomeren γ -Ketonsäuren deutet E. Erlenmeyer¹⁰⁷⁾ dahin, daß das α -Hydroxyl mit dem γ -Wasserstoffatom unter Verschiebung der Doppelbindung direkt die Plätze tauscht. Bei Versuchen über die elektrolytische Reduktion von Carbonsäuren und deren Estern fanden J. Tafel und G. Friedrichs¹⁰⁸⁾, daß auf diesem Wege Oxalsäure in Glyoxylsäure $\text{CHO} \cdot \text{COOH}$ übergeführt werden kann; die Ester mancher zweibasischen Säuren sind leicht reduzierbare Carbonsäuren, können in Form ihrer Alkalisalze mit Hilfe von Dimethylsulfat bequem in die zugehörigen Methyl-ester verwandelt werden¹⁰⁹⁾. Eingehende Studien über α -Ketonsäuren und ihre Umwandlungen, insbesondere über die sog. α -Oxolaktone hat E. Erlenmeyer jun. veröffentlicht¹¹⁰⁾. Nach Versuchen von H. v. Pechmann und N. V. Sidgwick¹¹¹⁾ entsteht aus Acetonpropionsäure und β -Jodpropionsäureester in Gegenwart von Natriäthylat und folgendem Kochen des entstandenen Esters mit Salzsäure Acetondipropionsäure



welche beim Erhitzen auf ca. 320° (unter H_2O -Abspaltung) in Dihydroresorcypropionsäure



übergeht. Die Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit zweibasischen Säuren

¹⁰⁶⁾ Atti. R. Accad. Torino **39**; — Chem. Centralbl. 1904, I, 878.

¹⁰⁷⁾ Berl. Berichte **37**, 3124.

¹⁰⁸⁾ Berl. Berichte **37**, 3187; — vgl. C. Mettler, Berl. Berichte **37**, 3692.

¹⁰⁹⁾ A. Werner u. W. Seybold, Berl. Berichte **37**, 3658; — H. Meyer, Berl. Berichte **37**, 4144; — H. v. Liebig, Berl. Berichte **37**, 4036.

¹¹⁰⁾ Liebigs Ann. **333**, 160.

¹¹¹⁾ Berl. Berichte **37**, 3816.

⁹⁹⁾ Berl. Berichte **37**, 612.

¹⁰⁰⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 284 und 636.

¹⁰¹⁾ Berl. Berichte **37**, 1524.

¹⁰²⁾ Liebigs Ann. **330**, 185.

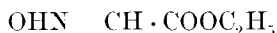
¹⁰³⁾ Liebigs Ann. **331**, 88.

¹⁰⁴⁾ Liebigs Ann. **334**, 68.

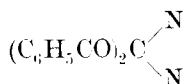
¹⁰⁵⁾ Liebigs Ann. **334**, 201.

führt zu einer Reihe von neuen Verbindungen¹¹²⁾.

Auf stickstoffhaltige Fettkörper beziehen sich u. a. folgende Arbeiten: Darstellung¹¹³⁾ von Isonitrosoessigester

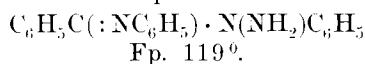
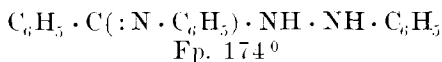


aus Acetessigester, Schwefelsäure und Bleikammerkristallen, Darstellung¹¹⁴⁾ von Nitroessigester (aus Acetessigester und absoluter Salpetersäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid), Untersuchungen über Diazofettsäureester von Th. Curtius und E. Müller¹¹⁵⁾ (nur α -Aminosäureester mit einem Wasserstoff an demselben C-Atom können in Diazofettsäureester übergeführt werden), Darstellung¹¹⁶⁾ von Dibenzoyldiazomethan

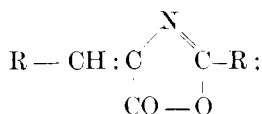


(gelbe Täfelchen vom Zersp. 114°) aus Dibenzoylmethan und nitrosen Gasen. Beiträge zur Kenntnis der Nitrime und Nitriminsäuren hat R. Scholl geliefert (vgl. Liebigs Ann. 338, 1 ff.).

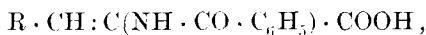
Isomeren in der Amidinreihe haben H. L. Wheeler und T. B. Johnson¹¹⁷⁾ klar gestellt: die nach v. Pechmann aus Benzimidimidchlorid und Phenylhydrazin entstehenden zwei Amidine sind strukturalisomer (nicht tautomer) und entsprechen den folgenden beiden Formeln:



Als Azlaktone bezeichnet E. Erlenmeyer jun.¹¹⁸⁾ stickstoffhaltige Laktone von der allgemeinen Formel:



dieselben entstehen aus den α -Aminosäuren, besonders aus den Alkylidenhippursäuren



¹¹²⁾ Näheres s. R. Fittig, Liebigs Ann. 331, 151.

¹¹³⁾ Bouveault u. Wahl, Bll. Soc. chim. Paris 31, 675. — Überführung in die Nitroverbindung, Bll. Soc. chim. Paris 31, 679.

¹¹⁴⁾ Bouveault u. Wahl, Bll. Soc. chim. Paris 31, 847.

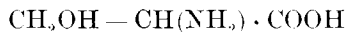
¹¹⁵⁾ Berl. Berichte 37, 1261. — Vgl. A. Angeli, Berl. Berichte 37, 2080.

¹¹⁶⁾ H. Wieland u. S. Bloch, Berl. Berichte 37, 2524.

¹¹⁷⁾ Am. Chem. J. 31, 577.

¹¹⁸⁾ Liebigs Ann. 337, 265.

welche unter Wasserabspaltung als Acylaminosäuren reagieren. α -Amino- β -oxysäuren entstehen durch Kondensation von Aldehyden mit Glykokoll nur in beschränktem Maße; für den einfachsten Körper dieser Reihe, für das Serin



wurde eine neue Synthese gefunden und zwar durch Spaltung des Formylhippursäureesters



Auf ähnlichem Wege wurde auch das Thio-serin (Cystein) dargestellt¹¹⁹⁾. Diaminofettsäuren können aus doppelt ungesättigten Säuren durch Einwirkung von Ammoniak dargestellt werden: aus Sorbinsäure entsteht eine Diaminocaprinsäure, die beim Erhitzen für sich in das giftige Aminohexansäureanhydrid übergeht. Diaminopropionsäure wurde von Ellinger in Iso-serin übergeführt¹²⁰⁾.

Von schwefelhaltigen Körpern der aliphatischen Reihe seien die neuen von Th. Posner dargestellten Disulfone zitiert, die durch Umsetzung von ungesättigten Ketonen mit Mercaptanen und durch darauffolgende Oxydation entstehen. Die Ketone reagieren entweder in der Carbonylgruppe oder an den Doppelbindungen; bezüglich der hierbei gefundenen Gesetzmäßigkeiten muß auf das Original verwiesen¹²¹⁾ werden. Im Anschluß hieran sei der merkwürdigen Tatsache gedacht, daß Schwefelstickstoff N_1S_4 beim Erhitzen mit organischen Substanzen stickstoffhaltige Derivate liefert: so entsteht mit Benzaldehyd Triphenyleyanidin [Cyanphenin]¹²²⁾.

Nach V. Auger wird Methylarsenik CH_3As als gelbes Öl (Kp. 190° bei 13 mm) aus Natriummethylarseniat, Natriumhypophosphit und verd. Schwefelsäure gewonnen¹²³⁾.

Aus dem Gebiete der Kohlehydrate liegen viele Spezialarbeiten vor, auf die einzugehen nicht möglich ist; von allgemeinerem Interesse ist die von A. Seyewetz und Gibello¹²⁴⁾ bewirkte Synthese von Zuckern aus Trioxy-methylen und Natriumsulfitlösungen: es entstehen farblose, stark nach Karamel riechende, zuckerartige Substanzen, unter denen Formose und Glycerose nachgewiesen wurde. Die Inversion des Rohrzuckers, hervorgerufen durch Platinmetalle, haben F. Plizák und B.

¹¹⁹⁾ E. Erlenmeyer, Liebigs Ann. 337, 205 ff.

¹²⁰⁾ E. Fischer u. F. Schlotterbeck, Berl. Berichte 37, 2357, und Ellinger, Berl. Berichte 37, 335.

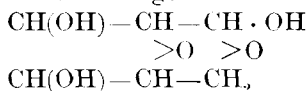
¹²¹⁾ Berl. Berichte 37, 502.

¹²²⁾ F. E. Francis u. O. Davis, J. chem. soc. 85, 259.

¹²³⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 1705.

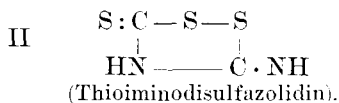
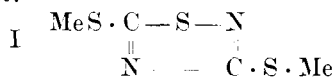
¹²⁴⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 150.

Hušek¹²⁵⁾ studiert; die Isomerie der Rhodose und Fukose wurde von Votoček verfolgt¹²⁶⁾, während R. Behrend und P. Roth¹²⁷⁾ die Birotation der Glukose untersuchten, um die Ursache dieser Erscheinung zu ergründen. Dieselbe zeigt sich auch in Pyridinlösung, was gegen die Hydrattheorien und für die Annahme spricht, nach denen die Glukose in den Lösungen von verschiedenem Drehungsvermögen in isomeren Formen vorhanden ist. Über die Konstitution der Zellulose haben A. G. Green¹²⁸⁾ und Cross und Bevan¹²⁹⁾ gearbeitet; nach Green ist die Konstitution derselben folgendermaßen wiederzugeben



(inneres Anhydrid der Glykose). Cross und Bevan erheben Bedenken gegen diese Formulierung. Die der Zellulose zugrunde liegende Zellose untersuchten Maquenne und Goodwin¹³⁰⁾; die beim Kochen von Nitrozellulose mit Atzalkalien entstehenden Zersetzungsprodukte isolierte C. Haeußer-mann¹³¹⁾.

Von Untersuchungen über Cyanverbindungen und Derivate der Kohlensäure seien die folgenden zitiert: W. Traube¹³²⁾ studierte das Verhalten des Dicyans zu Methylenverbindungen; die zunächst entstehenden sog. α -Cyaniminoverbindungen, z. B. der aus Acetessigester erhältliche Cyaniminomethylacetessigester vereinigen sich mit einem weiteren Molekül der Methylenverbindung zu Diiminokörpern. A. Hantzsch und W. Wolvekamp¹³³⁾ klärten die Konstitution der sog. Dithiocyansäure und Persulfocyansäure auf; erstere ist auf Grund der Synthese des K-Salzes aus Schwefelkohlenstoff und Cyanamid (in alkal. Lösung) eine Cyanamido-dithiocarbonsäure $(\text{HS})_2\text{C}=\text{N}\cdot\text{CN}$. Salze und Äther der Persulfocyansäure entsprechen der Formel I, während die freie Säure — Xanthanwasserstoff — nach Formel II konstituiert ist:



¹²⁵⁾ Z. physikal. Chem. **47**, 733.

¹²⁶⁾ Berl. Berichte **37**, 3859.

¹²⁷⁾ Liebigs Ann. **331**, 359.

¹²⁸⁾ Z. Farb.- u. Textilchem. **3**, 97.

¹²⁹⁾ Z. Farb.- u. Textilchem. **3**, 197.

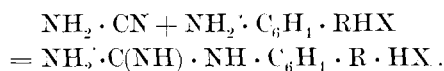
¹³⁰⁾ Bll. Soc. chim. Paris **31**, 854.

¹³¹⁾ Berl. Berichte **37**, 1624.

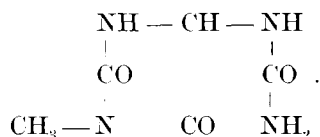
¹³²⁾ Liebigs Ann. **332**, 104.

¹³³⁾ Liebigs Ann. **331**, 265.

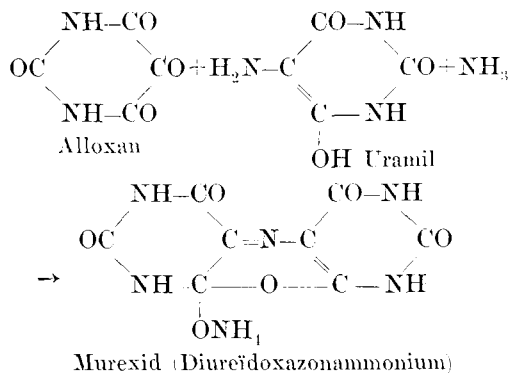
Aromatisch substituierte Guanidine aus Cyanamid stellte A. Kämpf¹³⁴⁾ auf Grund folgender Gleichung her:



Die Sauerstoffäther des Harnstoffs untersuchte W. H. Bruce¹³⁵⁾, während Burian Diazoaminoverbindungen der Purine (und der Imidazole) zu gewinnen vermochte¹³⁶⁾. Die Konstitution des β -Methylallantoins ist nach Siemonsen die folgende¹³⁷⁾:



Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung klärte R. Behrend¹³⁸⁾ den Verlauf der Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung auf. Eingehende neue Untersuchungen über die Harnsäuregruppe veröffentlichte O. Piloty¹³⁹⁾; von besonderem Interesse ist die Erforschung der Konstitution des Murexids von der empirischen Formel $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_6$; folgende Strukturformel, mit der die Synthese des Murexids aus Alloxan und Uramil zugleich veranschaulicht werden soll, ist jetzt sehr wahrscheinlich geworden:



Es sei erwähnt, daß im Laufe der Untersuchung die Chinonnatur des Alloxans erkannt wurde (Bildung von Ureidaminoazinen aus Violursäure und m-Phenylendiamin und Darstellung von Oxazonfarbstoffen aus Alloxan und Aminoresorcin). Das Alloxantin, als unvollständiges Reduktionsprodukt des Alloxans wird dem Chinhydron an die Seite gesetzt und entsprechend formuliert. Mit der Konstitution der Purpursäure und des Murexids haben sich auch M. Slimmer und J.

¹³⁴⁾ Berl. Berichte **37**, 1681.

¹³⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. **26**, 419.

¹³⁶⁾ Berl. Berichte **37**, 696.

¹³⁷⁾ Vgl. Liebigs Ann. **333**, 191.

¹³⁸⁾ Liebigs Ann. **333**, 141.

¹³⁹⁾ Liebigs Ann. **333**, 22, 71.

Stieglitz¹⁴⁰⁾, sowie R. Möhlau¹⁴¹⁾ beschäftigt. C-Dialkylbarbitursäuren bzw. Ureide der Dialkylessigsäure entstehen allgemein durch Kondensation von Harnstoff mit Dialkylmalonestern bei Gegenwart von Natriumäthylat; Diäthylbarbitursäure ist das bekannte Hypnotikum Veronal (vgl. E. Fischer und A. Dilthey, Liebigs Ann. 335, 334). W. Traube hat in Fortführung seiner bekannten Purinsynthesen aus Cyaneessigsäure das Hypoxanthin und Adenin aufgebaut, indem er den Thioharnstoff und das Malonitril als weitere Ausgangspunkte benutzte (vgl. Liebigs Ann. 331, 64 ff.).

(Schluß folgt.)

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

Von FR. SCHREIBER.

(Schluß von S. 734.)

Ein weiteres, ebenfalls nicht unbedeutendes Verbrauchsobjekt ist die Putzwolle. Der Verbrauch auf unseren Gruben beziffert sich auf jährlich 6000 M. Sie wird aus den Abfällen der Tuchfabriken hergestellt und kann aus verschiedenen Arten Tuchfäden zusammengesetzt sein. Die Putzwolle wird zum Wischen ölgiger Maschinenteile usw. verwendet. Es wird also diejenige Putzwolle am besten ihren Zweck erfüllen, welche die größte Ölmenge absorbiert. Diese Absorptionsfähigkeit ist abhängig von der Art und Stärke der Tuchfaser, ferner von der Feuchtigkeit und den eventuellen mechanischen Verunreinigungen. Um auch für die Bewertung der Putzwolle Vergleichszahlen zu erhalten, hat Verf. einen Apparat konstruiert (s. Abb. 1 a. folg. S.), welcher den relativen Wert der Putzwolle ziemlich genau angibt und zwar auf Grund ihrer Absorptionsfähigkeit. Dieselbe wird bestimmt durch Sättigen der Putzwolle mit Öl und Auspressen der gesättigten Putzwolle bei bestimmtem Druck in der Zeiteinheit.

Zur Bestimmung werden genau 50 g einer Putzwolle abgewogen und auf den Siebboden (b) des Druckgefäßes (a) gebracht. Jetzt füllt man das Meßgefäß (m) bis zur Marke (o) mit raffiniertem Rüböl, gießt den Inhalt in das Druckgefäß auf die Putzwolle, nachdem man sich vorher davon überzeugt hat, daß der Ausflußhahn (q) geschlossen ist. Das entleerte Meßgefäß bringt man nun wieder unter die Ausflußöffnung, welche 5 mm weit ist. Nach genau 5 Minuten vom Zeitpunkt des Einfüllens an gerechnet, wird der Hahn geöffnet, und das nicht absorbierte Öl läuft ab. Sobald der Ausfluß unregelmäßig wird, was sich durch stoßweises Fließen bemerkbar macht, setzt man mittels eines Schlüssels den Preßkörper (e) ein. Das Ein-

setzen dieses Körpers von bestimmtem Gewicht hat den Zweck, den Druck allmählich auszuüben, weil durch eine plötzliche Einwirkung des Hauptgewichts (p) das Öl an der Wandung hochgepreßt wird und hierdurch Ungenauigkeiten hervorgerufen werden. Sobald nach Einsetzen des Preßkörpers das Öl wieder anfängt, stoßweise zu fließen, läßt man den Druck des Hauptgewichts (p) einwirken, indem man dasselbe durch Anheben des Ausgleichgewichts (k) auf den Preßkörper hinunterläßt. Durch Unterschieben der Tellerschraubenvorrichtung (i) und Drehen der Schraube (s) wird das Hauptgewicht von dem Ausgleichgewicht entlastet, so daß der Gesamtdruck frei einwirken kann. Nach 5 Minuten vom Zeitpunkt an gerechnet, wo das Gewicht frei einwirkt, schließt man den Hahn und liest auf der Skala des Meßgefäßes die von der Putzwolle absorbierte Ölmenge direkt ab. Die aufgenommene Ölmenge in ccm nennen wir die Absorptionszahl.

Aus folgenden Putzwollsorten wurden auf genanntem Apparat die Absorptionszahlen festgestellt:

Bezeichnung der offerierten Muster	Preis pro 100 kg	Absorptionszahl	Bemerkungen
Ia lange weiße Makofäden	66,50	212	
Weißer Makofäden	47,00	208	
Weißer und rosa Baumwollfäden	60,00	207	
Reine Baumwolle	48,00	205	
Reine Baumwolle	47,00	204	
Ia reine weiße Baumwollfäden	67,00	201	
Weißer Baumwolle	34,00	198	anscheinend gebraucht u. gereinigt
Weißer Baumwolle	47,00	197	
Bunte Baumwollfäden	38,00	197	
„ „	50,00	196	
„ „	67,00	196	
„ „	36,00	192	färbt ab
„ „	44,00	191	Ölschmutzige Färbung
„ „	47,00	190	
Reine Garnabfälle	44,00	186	
Reine Garnabfälle mit Leinfäden gemischt	36,00	182	
Bunte Putzfäden	56,00	181	
Baumwoll- und Leinfäden	45,00	180	
Bunte Putzfäden	46,00	163	fettig
Leinen-Putzfäden	42,00	144	

Die Putzwollsorten sind nach der Absorptionsfähigkeit der Reihe nach geordnet. Die letzte Probe mit der niedrigsten Absorptionszahl bestand fast aus reinen Zwirnfäden. Die größte Absorption ergeben die reinen weißen Baumwoll- besonders Makofäden. Am vorteilhaftesten ist ferner die Putzwolle, deren Fadenstärke die eines gewöhnlichen Zwirnfadens nicht überschreitet. Die

¹⁴⁰⁾ Am. Chem. J. 31, 661.

¹⁴¹⁾ Berl. Berichte 37, 2686.