

# 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**, Schweidnitzerstr. 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 Nohf., 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.

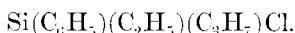
## Bericht über die Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1904.

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 Grignard'sche Methode (mit Hilfe der magnesiumorganischen Verbindungen) gezeigt 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 magnesium-organischen Verbindungen ausgeführten Reaktionen gegeben werden (hierbei sind die in den Patentschriften niedergelegten Arbeiten nicht berücksichtigt).

F. S. Kipping<sup>54)</sup>, P. Pfeiffer<sup>55)</sup> und W. Dilthey<sup>56)</sup> haben auf diesem Wege mit Vorteil Alkyl- und Arylderivate des Siliciums, Zinns, Antimons und Bleies dargestellt; Kipping erhielt so sogar ein asymmetrisches Silicium-derivat



Auch die Halogenide des Phosphors und Arsens wurden mit Organomagnesiumlösungen

zusammengebracht unter Bildung von Alkyl- und Arylderivaten dieser Elemente<sup>57)</sup>. Hamonet<sup>58)</sup> beschreibt eine Darstellung der Äther mit Hilfe von Magnesiumverbindungen und der halogensubstituierten Methyläther R·O·CH<sub>2</sub>X. Grignard<sup>59)</sup> selbst hat mit seiner Methode ein neues Verfahren zur Synthese der tertiären Alkohole gefunden; der selbe Autor<sup>60)</sup> fand, daß die Organomagnesiumverbindungen auf Bromphenol in ganz verschiedener Weise reagieren, je nach der Natur derselben. Die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf die Halogenester der tertiären Alkohole hat L. Bouveault<sup>61)</sup> studiert; untersucht wurde ferner die Reaktionsfähigkeit der Phtalimide<sup>62)</sup> und des Phenylphtalimids, der Senföle und der Isonitrile<sup>63)</sup> (letztere liefern Aldehyde O:CH·Ar), der Säureanhydride<sup>64)</sup>, der Dicarbonsäuren<sup>65)</sup>, der Lak-

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

<sup>58)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 813.

<sup>59)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 152.

<sup>60)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1048.

<sup>61)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1108.

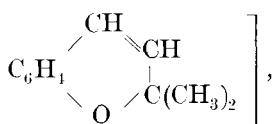
<sup>62)</sup> Béis, Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 61, **138**, 987; — F. Sachs u. A. Ludwig, Berl. Berichte **37**, 385.

<sup>63)</sup> F. Sachs und H. Loeyy, Berl. Berichte **37**, 874.

<sup>64)</sup> Proc. Chem. Soc. **20**, 201; vgl. H. Bauer, Darstellung von Dialkylphtaliden aus Phtalsäure-anhydrid und Alkylmagnesiumverbindungen. Berl. Berichte **37**, 735.

<sup>65)</sup> Dilthey u. Last, Berl. Berichte **37**, 2639.

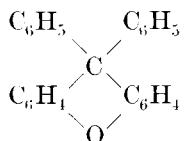
tone<sup>66)</sup> [Überführung des Cumarins in Dimethylchromen]



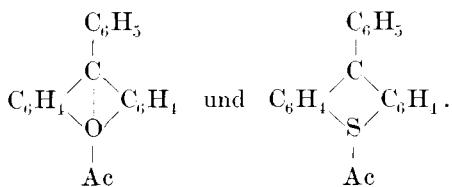
der Ketonalkohole<sup>67)</sup>, der ungesättigten Verbindungen<sup>68)</sup> und der Diketone<sup>69)</sup>. Die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Kampferchinon<sup>70)</sup> führt zu einer Verbindung  $C_{12}H_{22}O_2$ , die Umsetzung mit Piperonal zu einer Synthese des Isosafrols



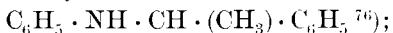
Ullmann und Engi haben das 9-Diphenylxanthen



aus Phenyläthersalicylsäuremethylester und Bromphenylmagnesium unter intermediärer Bildung von Phenoxytriphenylcarbinol synthetisiert<sup>72)</sup>; aus Xanthon, und Thioxanthon, bilden sich mit Phenylmagnesiumbromid Phenylxanthonium- und -thioxanthoniumsalze<sup>73)</sup>:



Andere synthetische Anwendungen der Grignardschen Reaktion stammen von Klages, von Hell und Hoffmann<sup>74)</sup>, sowie von Störmeyer und Simon<sup>75)</sup>. 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 Äthylanilin<sup>77)</sup>. Decker und Schorr<sup>78)</sup> haben die Reaktion zwischen Benzylmagnesiumchlorid und Cykloaminonen untersucht, während M. Freund die Umsetzung mit Pseudobasen<sup>79)</sup>, Berberin und Kristallviolett studierte<sup>80)</sup>. Eine Übertragung der Kolbeschen Salicylsäuresynthese auf stickstoffhaltige Benzolabkömmlinge hat J. Houben<sup>81)</sup> mit Hilfe der Grignardschen Methode bewirkt. Die Verbindung aus Methylmagnesiumjodid und Methylanilin, welche unter Abspaltung von Methan entsteht, absorbiert  $CO_2$  unter Bildung von phenylcarbaminsaurem Salz, das sich beim Erhitzen ähnlich dem phenolkohlensäuren Natrium umlagert; allerdings fast ausschließlich zu einem p-Derivat: p-Methylaminobenzoësäure. 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 Verbindung<sup>82)</sup>. Primäre, sekundäre und tertiäre Amine können durch ihr Verhalten gegen Methylmagnesiumjodid unterschieden werden (vgl. Proc. Chem. Soc. 20, 165). Auch alkalierte Saccharine reagieren mit den Organomagnesiumsalzen<sup>83)</sup>. Eine abnorme Wirkungsweise des Magnesiummethyljodids haben Franke und Kohn beobachtet und zwar bei der Reaktion mit Formisobutyraldol; das Salz wirkt hier lediglich kondensierend<sup>84)</sup>. Schließlich werden die magnesiumorganischen Verbindungen mit Vorteil zur Darstellung der Alkylsulfinsäuren  $R \cdot SO \cdot OH$  an Stelle der Zinkalkyle benutzt, indem man trockenes  $SO_2$ -Gas in die ätherische Alkylmagnesiumsalzlösung einleitet<sup>85)</sup>.

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.

<sup>66)</sup> J. Houben, Berl. Berichte 31, 489.

<sup>67)</sup> Franke und Cohn, Berl. Berichte

37, 4730.

<sup>68)</sup> E. P. Kohler, Am. Chem. J. 31, 642.

<sup>69)</sup> Acree, Berl. Berichte 31, 2753; über die Reaktion mit Mesityloxyd und Phoron, vgl. Berl. Berichte 31, 3578.

<sup>70)</sup> M. O. Forster, Proc. Chem. Soc. 20, 207.

<sup>71)</sup> Atti. R. Accad. Roma [5] 13, II, 315.

<sup>72)</sup> Berl. Berichte 31, 2367.

<sup>73)</sup> Bünzli u. Decker, Berl. Berichte 31, 2931.

<sup>74)</sup> Berl. Berichte 31, 4188.

<sup>75)</sup> Berl. Berichte 31, 4163.

<sup>76)</sup> Berl. Berichte 31, 2691.

<sup>77)</sup> Berl. Berichte 31, 3396.

<sup>78)</sup> Verfahren zur Darstellung solcher Verbindungen, welche sich von den Pseudobasen durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Kohlenwasserstoffreste herleiten, vgl. Berl. Berichte 37, 4666.

<sup>79)</sup> Berl. Berichte 31, 4673ff.

<sup>80)</sup> Berl. Berichte 31, 3978.

<sup>81)</sup> F. u. L. Sachs, Berl. Berichte 37, 3088; vgl. auch B. Oddo, Atti. R. Accad. Roma [5] 13, II, 100.

<sup>82)</sup> F. Sachs, F. v. Wolf u. A. Ludwig, Berl. Berichte 31, 3252.

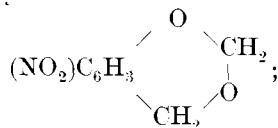
<sup>83)</sup> Wiener Monatshefte 25, 865.

<sup>84)</sup> A. Rosenheim u. L. Singer, Berl. Berichte 31, 2152.

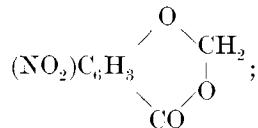
Zur Darstellung der Trihalogensubststitutionsprodukte des Methans liegen neue elektrolytische Verfahren vor: Chloroform wird nach J. E. Teeple<sup>86</sup>) durch Elektrolyse von Aceton bei Gegenwart von Kochsalz gewonnen, indem man gleichzeitig zur Neutralisation des gebildeten Alkalis einen langsamem Chlorstrom einleitet (Anodenstromdichte ca. 6 Ampère). Teeple<sup>87</sup>) hat auch die alte Methode von Suilliot und Raynaud zur Darstellung von Jodoform aus Aceton in einer elektrolytischen verwandelt; bei Anwendung einer rotierenden Anode und von Jod als Neutralisationsmittel wurden 3,34 g Jodoform pro Amp.-St. erhalten (die anderen elektrolytischen Verfahren liefern 1,43 bzw. 1,46 g pro Amp.-St.). Bromoform wird zweckmäßig nach dem elektrolytischen Verfahren von E. Müller und R. Loebe — ohne Diaphragma — dargestellt (Ausbeute 90%)<sup>88</sup>). Das reine Dijodacetylen ist nach R. Schenck<sup>89</sup>) 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 Verfahren<sup>90</sup>) 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 an<sup>90</sup>). Ein Verfahren zur Darstellung der niederen Halogenmethylalkyläther aus Trioxymethylen und alkoholischem Halogenwasserstoff beschreibt F. M. Litterscheid<sup>91</sup>). Derselbe Autor<sup>92</sup>) 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 (käufliches, holzgeisthaltiges Formalin liefert außerdem Chlormethyläther  $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_3$ ).

Darstellung und Eigenschaften des Pentamethylenglykols  $\text{OH}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$  hat Hammann<sup>93)</sup> beschrieben.

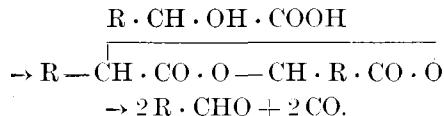
Die Literatur über Aldehyd ist auch wieder stark angeschwollen; hervorgehoben sei das folgende: H. Henriet<sup>44)</sup> hat die Gegenwart von Formaldehyd in der atmosphärischen Luft nachgewiesen; der Gehalt an Aldehyd schwankt zwischen  $1/_{100\,000}$  und  $5/_{100\,000}$  und ist proportional der äußeren Temperatur (außerdem kommt in der Luft Ameisensäure vor!). Neue Polymere des Formaldehyds haben A. Seyewetz und Gibello<sup>45)</sup> durch Erhitzen von Trioxymethylen mit Wasser erhalten; die Molekulargewichtsbestimmungen ergeben in allen Fällen Werte nahe bei 30. Die Einwirkung von Formaldehyd auf p-Nitrophenol führt zu einem dicyklischen System, dem Nitrosaligeninmethylénäther



durch Oxydation entsteht daraus der entsprechende Salicylsäuremethylenätherester<sup>96</sup>)



ähnlich verhält sich Nitroresorcin. Aldehydsynthesen stammen von Blaise<sup>97)</sup> und von Darzens<sup>98)</sup>; ersterer erhitzte  $\alpha$ -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 Penta-dekanal. Darzens hat eine allgemeine Methode zur Synthese der Aldehyde mit Hilfe der substituierten Glycidäuren ausgearbeitet: durch Kondensation von Ketonen mit Chlor-essigester (bei Gegenwart von Na-Äthylat) entstehen  $\beta$ -disubstituierte Glycidester; diese

<sup>86</sup> J. Am. Chem. Soc., **26**, 536.

<sup>87</sup> J. Am. Chem. Soc. **26**, 170.

<sup>88</sup> Z. f. Elektrochem. **10**, 409.

<sup>89</sup> Berl. Berichte 37, 3453.

<sup>99</sup> Machalske, Elektrochem. Z. **10**, 265.

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

<sup>92</sup> Liebigs Ann., 334, 1 ff.

<sup>93)</sup> Compt. rend. Acad. des sciences 139, 59.

<sup>94</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 203.

<sup>95)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 203; Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1225; vgl. auch Körber, Pharm. Ztg. **49**, 608.

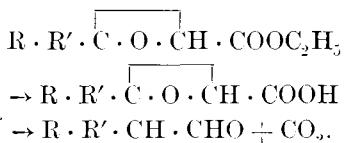
<sup>96)</sup> Vgl. Borsche u. Berkhout, Lie-

*Ann.* 330, 82.

<sup>97</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 697.

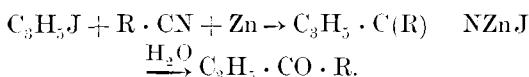
<sup>98)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 1214.

werden verseift und in  $\text{CO}_2$  und den korrespondierenden Aldehyd gespalten:

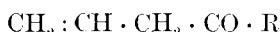


Eine neue Darstellungsweise der Aminoaldehyde haben Harries und Reichard<sup>99)</sup> entdeckt: Allylamin wird in salzsaurer Lösung durch Ozon unter Abspaltung von Formaldehyd und Bildung von Hydroperoxyd zu Aminooacetaldehyd (dickes Öl) oxydiert; in ähnlicher Weise wurde der  $\alpha$ -Aminopropionaldehyd dargestellt.

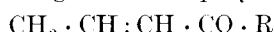
Von neuen Ketonen sind zu nennen die Allylalkylketone von Blaïsse<sup>100)</sup>, welche durch Kondensation von Allyljodid mit den Nitrilen in Gegenwart von Zink und Benzol bei  $0^\circ$  dargestellt werden:



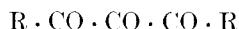
Die Allylketone



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. Bloch<sup>101)</sup> 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 veröffentlicht<sup>102)</sup>.

Außerordentlich vielseitig sind wiederum die Publikationen über Carbonsäuren; von Fittig stammen ausgedehnte Studien über die Umlagerung von ungesättigten Säuren<sup>103)</sup> sowie über Laktionsäuren<sup>104)</sup>, Laktone und ungesättigte Säuren. Aus Leitfähigkeitsmessungen an ungesättigten Säuren folgern F. Fichter und A. Pfister<sup>105)</sup>, daß die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren schwächer sind, als sie nach den Erfahrungen über den negativen Charakter der Doppelbindung und über den Einfluß der  $\alpha$ -Substituenten auf die Affinitätskonstanten

<sup>99)</sup> Berl. Berichte **37**, 612.

<sup>100)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 284 und 636.

<sup>101)</sup> Berl. Berichte **37**, 1524.

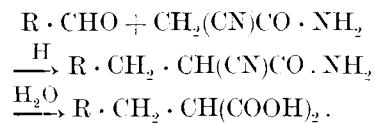
<sup>102)</sup> Liebigs Ann. **330**, 185.

<sup>103)</sup> Liebigs Ann. **331**, 88.

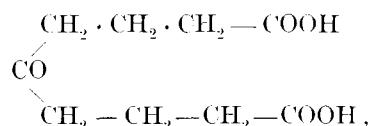
<sup>104)</sup> Liebigs Ann. **334**, 68.

<sup>105)</sup> Liebigs Ann. **334**, 201.

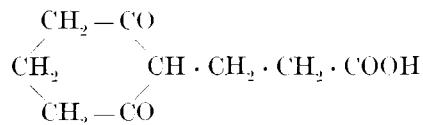
der Säuren sein sollten. G. Piccinini<sup>106)</sup> beschreibt eine allgemeine Darstellungsmethode der substituierten Malonsäuren auf Grund folgender Reaktionen:



Den Reaktionsmechanismus bei der Umlagerung  $\beta, \gamma$ -ungesättigter  $\alpha$ -Hydroxsäuren in die isomeren  $\gamma$ -Ketonsäuren deutet E. Erlenmeyer<sup>107)</sup> dahin, daß das  $\alpha$ -Hydroxyl mit dem  $\gamma$ -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. Friedrichs<sup>108)</sup>, 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 Alkalosalze mit Hilfe von Dimethylsulfat bequem in die zugehörigen Methyl ester verwandelt werden<sup>109)</sup>. Eingehende Studien über  $\alpha$ -Ketonsäuren und ihre Umwandlungen, insbesondere über die sog.  $\alpha$ -Oxolakte hat E. Erlenmeyer jun. veröffentlicht<sup>110)</sup>. Nach Versuchen von H. v. Pechmann und N. V. Sidgwick<sup>111)</sup> entsteht aus Acetonpropionsäure und  $\beta$ -Jodpropionsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat und folgendem Kochen des entstandenen Esters mit Salzsäure Aceton-dipropionsäure



welche beim Erhitzen auf ca.  $320^\circ$  (unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung) in Dihydioresoreyl-propionsäure



übergeht. Die Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit zweibasischen Säuren

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

<sup>107)</sup> Berl. Berichte **37**, 3124.

<sup>108)</sup> Berl. Berichte **37**, 3187; — vgl. C. Mettler, Berl. Berichte **37**, 3692.

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

<sup>110)</sup> Liebigs Ann. **333**, 160.

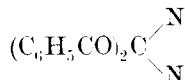
<sup>111)</sup> Berl. Berichte **37**, 3816.

führt zu einer Reihe von neuen Verbindungen<sup>112</sup>).

Auf stickstoffhaltige Fettkörper beziehen sich u. a. folgende Arbeiten: Darstellung<sup>113)</sup> von Isonitrosoesigester

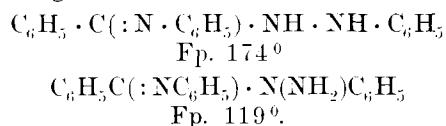


aus Acetessigester, Schwefelsäure und Bleikammerkristallen, Darstellung<sup>111)</sup> von Nitroessigester (aus Acetessigester und absoluter Salpetersäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid), Untersuchungen über Diazofettsäureester von Th. Curtius und E. Müller<sup>115)</sup> (nur  $\alpha$ -Aminosäureester mit einem Wasserstoff an denselben C-Atom können in Diazofettsäureester übergeführt werden), Darstellung<sup>116)</sup> von Dibenzoyldiazomethan

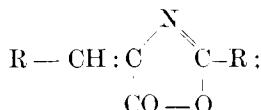


(gelbe Täfelchen vom Zersp. 114<sup>0</sup>) aus Dibenzoylmethan und nitrosen Gasen. Beiträge zur Kenntnis der Nitrimine und Nitriminsäuren hat R. Schöll geliefert (vgl. Liebigs Ann. 338, 1 ff.).

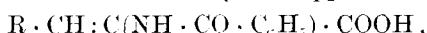
Isomerien in der Amidinreihe haben H. L. Wheeler und T. B. Johnson<sup>117)</sup> klar gestellt: die nach v. Pechmann aus Benz-anilidimidchlorid und Phenylhydrazin entstehenden zwei Amidine sind struktur-isomer (nicht tautomer) und entsprechen den folgenden beiden Formeln:



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



dieselben entstehen aus den *a*-Aminosäuren, besonders aus den Alkylidenhippursäuren



<sup>112</sup> Näheres s. R. Fittig, Liebigs Ann. 331, 151.

<sup>113)</sup> Bouveault u. Wahl, Bll. Soc. chim. Paris **31**, 675. — Überführung in die Nitroverbindung, Bll. Soc. chim. Paris **31**, 679.

<sup>114</sup> Bouveault u. Wahl, Bll. Soc. chim. Paris **31**, 847.

<sup>115</sup> Berl. Berichte **37**, 1261. — Vgl. A. Angeli, Berl. Berichte **37**, 2080.

<sup>115</sup> A. Giese, *J.* **21**, 555.

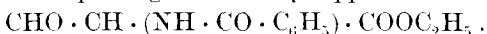
<sup>117</sup> Am. Chem. J. **31**, 577.

<sup>118</sup> Liebigs Ann. 337, 265.

welche unter Wasserabspaltung als Acylamino-zimtsäuren reagieren.  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -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 Formylhippuräureesters



Auf ähnlichem Wege wurde auch das Thio-  
serin (Cystein) dargestellt<sup>119</sup>). Diamino-  
fettsäuren können aus doppelt ungesättigten  
Säuren durch Einwirkung von Ammoniak  
dargestellt werden: aus Sorbinsäure entsteht  
eine Diaminocapronsäure, die beim Erhitzen  
für sich in das giftige Aminohexansäurean-  
hydrid übergeht. Diaminopropionsäure wurde  
von Ellinger im Isoserin übergeführt<sup>120</sup>).

Von schwefelhaltigen Körpern der aliphatischen Reihe seien die neuen von Th. Posner dargestellten Disulfone zitiert, die durch Umsetzung von ungesättigten Ketonen mit Merkaptanen und durch darauf folgende Oxydation entstehen. Die Ketone reagieren entweder in der Carbonylgruppe oder an den Doppelbindungen; bezüglich der hierbei gefundenen Gesetzmäßigkeiten muß auf das Original verwiesen<sup>121)</sup> werden. Im Anschluß hieran sei der merkwürdigen Tatsache gedacht, daß Schwefelstickstoff N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> beim Erhitzen mit organischen Substanzen stickstoffhaltige Derivate liefert: so entsteht mit Benzaldehyd Triphenyleyanidin [Cyanophenin]<sup>122)</sup>.

Nach V. Auger wird Methylarsenik  $\text{CH}_3\text{As}$  als gelbes Öl (Kp.  $190^\circ$  bei 13 mm) aus Natriummethylarsenat, Natriumhypophosphit und verd. Schwefelsäure gewonnen<sup>123</sup>.

Aus dem Gebiete der Kohlehydrate liegen viele Spezialarbeiten vor, auf die einzugehen nicht möglich ist; von allgemeinerem Interesse ist die von A. Seyewetz und Gibello<sup>124)</sup> bewirkte Synthese von Zuckern aus Trioxymethylen 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. Plzák und B.

<sup>119)</sup> E. Erlenmeyer, Liebigs Ann. **337**, 205 ff.

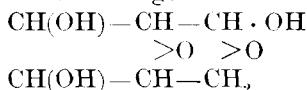
<sup>120</sup>) E. Fischer u. F. Schlotterbeck, Berl. Berichte **31**, 2357, und Ellinger, Berl. Berichte **31**, 335.

<sup>121)</sup> Berl. Berichte 37, 502.

<sup>122</sup> F. E. Francis n. O. Davis, J. chem. 85, 259.

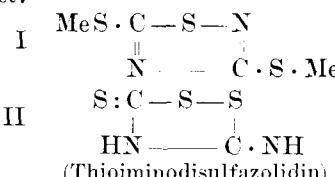
<sup>123)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1705.  
<sup>124)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 150.

Husék<sup>125)</sup> studiert; die Isomerie der Rhamnose und Fukose wurde von Votoček verfolgt<sup>126)</sup>), während R. Behrend und P. Roth<sup>127)</sup> 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. Green<sup>128)</sup> und Cross und Bevan<sup>129)</sup> 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 Goodwin<sup>130);</sup> die beim Kochen von Nitrozellulose mit Ätzalkalien entstehende Zersetzungprodukte isolierte C. Haeußermann<sup>131).</sup>

Von Untersuchungen über Cyanverbindungen und Derivate der Kohlensäure seien die folgenden zitiert: W. Traube<sup>132)</sup> studierte das Verhalten des Dicyans zu Methylenverbindungen; die zunächst entstehenden sog.  $\alpha$ -Cyaniminoverbindungen, z. B. der aus Acetessigester erhältliche Cyaniminomethylacetessigester vereinigen sich mit einem weiteren Molekül der Methylenverbindung zu Diiminokörpern. A. Hantzsch und W. Wolvencamp<sup>133)</sup> klärten die Konstitution der sog. Dithiocyanäure und Persulfocyanäure auf; erstere ist auf Grund der Synthese des K-Salzes aus Schwefelkohlenstoff und Cyanamid (in alkal. Lösung) eine Cyanamino-dithiocarbonäure  $(HS)_2C \cdot N \cdot CN$ . Salze und Äther der Persulfocyanäure entsprechen der Formel I, während die freie Säure — Xanthanwasserstoff — nach Formel II konstituiert ist:



<sup>125)</sup> Z. physikal. Chem. 47, 733.

<sup>126)</sup> Berl. Berichte **37**, 3859.

<sup>127</sup>) Liebigs Ann. 331, 359.

<sup>128</sup>) Z. Farb.- u. Textilchem. 3, 97.

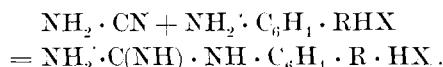
129) Z. Farb.- u. Textilchem.

<sup>130</sup> Bll. Soc. chim. Paris 3

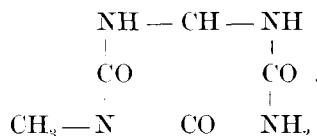
<sup>131)</sup> Berl. Berichte 37, 1624.

<sup>132)</sup> Liebigs Ann. 332, 104.

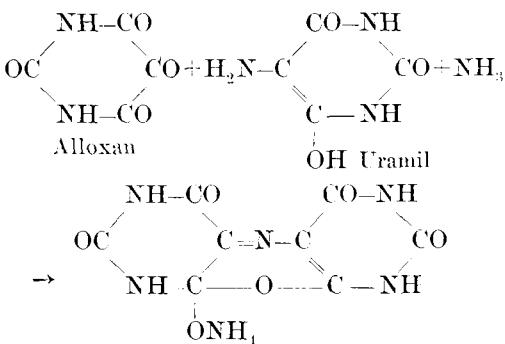
Aromatisch substituierte Guanidine aus Cyanamid stellte A. Kämpf<sup>131)</sup> auf Grund folgender Gleichung her:



Die Sauerstoffäther des Harnstoffs untersuchte W. H. Bruce<sup>135)</sup>), während Burian Diazoaminoverbindungen der Purine (und der Imidazole) zu gewinnen vermochte<sup>136)</sup>). Die Konstitution des  $\beta$ -Methylallantoins ist nach Siemonsen die folgende<sup>137)</sup>:



Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung klärte R. Behrend<sup>138)</sup> den Verlauf der Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung auf. Eingehende neue Untersuchungen über die Harnsäuregruppe veröffentlichte O. Piloy<sup>139)</sup>; von besonderem Interesse ist die Erforschung der Konstitution des Murexids von der empirischen Formel  $C_8H_{10}O_6N_6$ ; folgende Strukturformel, mit der die Synthese des Murexids aus Alloxan und Uramil zugleich veranschaulicht werden soll, ist jetzt sehr wahrscheinlich geworden:



Murexid (Diureidoxazonammonium) Es sei erwähnt, daß im Laufe der Untersuchung die Chinonatur 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 Chinhedron an die Seite gesetzt und entsprechend formuliert. Mit der Konstitution der Purpursäure und des Murexids haben sich auch M. Slimmer und J.

<sup>134)</sup> Berl. Berichte 37, 1681.

<sup>135</sup> J. Am. Chem. Soc. **26**, 419.

<sup>136</sup> Berl. Berichte **37**, 696.

<sup>137</sup> Vgl. Liebigs Ann. **333**, 191

<sup>133</sup> Liebigs Ann. 333, 141.

Stieglitz<sup>140)</sup>, sowie R. Möhlau<sup>141)</sup> 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 Cyanessigsäure 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 Labo- ratorium 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 öliger Maschinen-teile 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 Ausgleichsgewichts (k) auf den Preßkörper hinunterläßt. Durch Unterschieben der Tellerschraubenvorrichtung (i) und Drehen der Schraube (s) wird das Hauptgewicht von dem Ausgleichsgewicht 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	Absorp- tions- zahl	Bemerkungen
Ia lange weiße Makofäden . . . . .	66,50	212	
Weisse Makofäden . . . . .	47,00	208	
Weisse und rosa Baumwollfäden . . . . .	60,00	207	
Reine Baumwolle . . . . .	48,00	205	
Reine Baumwolle . . . . .	47,00	204	
Ia reine weiße Baumwollfäden . . . . .	67,00	201	
Weisse Baumwolle . . . . .	34,00	198	anscheinend gebraucht u. gereinigt
Weisse 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

<sup>140)</sup> Am. Chem. J. 31, 661.

<sup>141)</sup> Berl. Berichte 31, 2686.