

lichen, alles mitreißenden Humor, ausgestattet mit einer seltenen Rednergabe, die es verstand, zu begeistern, geizte der Verstorbene nicht mit seinen Fähigkeiten, wenn es galt, der Allgemeinheit einen Dienst zu erzeigen oder einen Genuß zu bereiten. In der Erinnerung aller Teilnehmer klingen noch heute die herrlichen Worte nach, welche er gelegentlich der Hauptversammlung zu Frankfurt a. M. am Niederwalddenkmal dem deutschen Vaterlande, bei der Hauptversammlung in Darmstadt auf dem Auerbacher Schloß dem großen Kanzler Deutschlands und bei der Hauptversammlung in Hannover im Kaiserhause zu Goslar dem deutschen Kaisertum widmete. Es ist nur zu bedauern, daß seine von wärmstem patriotischen Gefühle, von feinsinniger Auffassung und geistiger Schärfe durchwirkten Reden niemals zum Druck gelangten.

Kathreiner gehörte zu den Begründern des Frankfurter und des Oberrheinischen Bezirksvereins; er war in beiden Vereinen ein fleißiger und stets gern gesehener Teilnehmer, überall belebend und anregend wirkend, wo er sich nur zeigte. Seine zahlreichen Freunde bewahren ihm ein treues Gedenken!

Am 9. April wurden die sterblichen Überreste des Entschlafenen im Krematorium zu Mannheim eingäschert²⁾. Es sei zum Schluß hier die Ansprache wiedergegeben, die Nic. Reinhart aus Worms bei der Feier hielt:

„In tiefer Trauer und schmerzbewegt stehen wir an der Bahre eines seltenen Mannes.

Franz Kathreiner, der schaffensfrohe Mann, ein echter deutscher Mann, erfüllt von den edelsten Gesinnungen, unser langjährigster und eifrigster Mitarbeiter ist nach kurzem Leiden durch einen plötzlichen Tod von uns genommen. Sein Heimgang bedeutet nicht nur für seine Verwandten, sondern auch für uns und die zahlreiche Arbeiterscholar des seiner Leitung unterstellten Betriebes einen unendlich schweren Verlust.

Mit seinem Eintritt in unser Haus vor fast 25 Jahren hielt die Wissenschaft Einzug in einen Betrieb, der bis dahin nur nach der Praxis und der Überlieferung geleitet worden war. Franz Kathreiners reiches Wissen, verbunden mit praktischen Erfahrungen, bilden von da ab einen Markstein in der Entwicklungsgeschichte unseres Hauses. Das in ihn gesetzte Vertrauen hat Kathreiner uns mit unwandelbarer Treue belohnt. Und wie er uns ein weiser Berater gewesen ist, so war

er auch der ihm unterstellten Arbeiterscholar ein treuer Freund und Ratgeber. Wahrlich, ein hochbegabter, guter und edler Mensch.

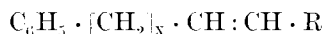
Zum Zeichen unserer Dankbarkeit schmücke ich seine Bahre mit diesem Kranz. Die Blumen und Blätter sind vergänglich, wie alles Irdische, unvergänglich aber wird sein das treue Andenken an unseren treuen Freund Kathreiner.“ Lütj.

Bericht über die Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1904.

Von E. WEDEKIND.

(Schluß von S. 775.)

Aus der Reihe der carbocyclischen Verbindungen seien zunächst die Benzolabkömmlinge besprochen. Die Darstellung von optisch-aktiven Benzolkohlenwasserstoffen durch Klages und Sautter ist schon erwähnt; ersterer hat in Gemeinschaft mit Ch. Stamm und H. Haehn seine Untersuchungen über die Styrole¹⁴²⁾ fortgesetzt und zunächst die Styrole der Mesitylenreihe untersucht. Styrole kann man je nach der Stellung der Arylgruppe zur Doppelbindung in 1^1 -, 1^2 -, bis 4^x -Styrole



einteilen; erstere wirkt auf die Reduktionsfähigkeit der Doppelbindung in gleicher Weise ein, wie die Carboxylgruppe in den α , β -ungesättigten Säuren, nur daß in den Styrolen auch die Kernsubstituenten ihren Einfluß geltend machen. Für Kohlenwasserstoffe, die 2, 3 oder 4 Doppelbindungen in der Seitenkette enthalten, werden die Namen Styrolene, Styrodiene, Styrotriene usw. vorgeschlagen, welche je nach Lage der Doppelbindung wieder in Unterabteilungen zerfallen. Stilben und Homologe entstehen nach C. Hell¹⁴³⁾ ziemlich glatt durch Einwirkung von Benzylmagnesiumbromid auf aromatische Aldehyde unter intermediärer Bildung der betreffenden Phenylbenzylcarbinole; weitere Untersuchungen von Hell betreffen die Alkyl(Aryl)phenylpropene¹⁴⁴⁾. Für die Gleichwertigkeit der Stellungen 2 und 6 im Benzolkern hat E. Noeltling¹⁴⁵⁾ einen neuen experimentellen Beweis — ausgehend vom 1-, 2-, 6-Dinitrotoluol — erbracht. Benzolabkömmlinge liefert durch eine eigenartige Kondensation¹⁴⁶⁾ der Glutakonsäure-ester, und zwar entsteht neben 4-Oxyisophthal-

¹⁴²⁾ Berl. Berichte **37**, 924, 1721, 2301.

¹⁴³⁾ Berl. Berichte **37**, 453.

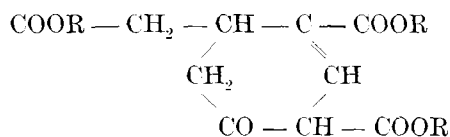
¹⁴⁴⁾ Berl. Berichte **37**, 225, 230.

¹⁴⁵⁾ Berl. Berichte **37**, 1015.

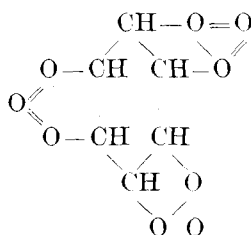
¹⁴⁶⁾ H. v. Pechmann, W. Bauer und J. Obermiller; Berl. Berichte **37**, 2113.

²⁾ An der erhebenden Feier nahmen neben dem Vorsitzenden unseres Vereins, dem Vorsitzenden des Frankfurter Bezirksvereins zahlreiche Freunde des Verbliebenen von fern und nah teil.

säureester der Triäthylester der Dihydro-5-oxyphenyllessigsäure-2,4-dicarbonsäure



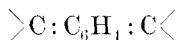
Ein interessanter Körper ist das sogen. Ozobenzol von C. Harries und V. Weiß¹⁴⁷⁾; es hat entsprechend den drei Doppelbindungen des Benzols die empirische Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3$ und folgende Konstitution:



(aus Benzol und 5%igem Ozonsauerstoff; wird unter Eiswasser kristallinisch, ist sehr explosibel und gibt mit warmem Wasser Glyoxal $\text{CHO} - \text{CHO}$). Die Anlagerungsprodukte von Ozon an Doppelbindungen nennt Harries allgemein Ozonide¹⁴⁸⁾ (dicke, farblose bis hellgrüne Öle von erstickendem Geruch und verschieden starker Explosibilität), bei Gegenwart von Wasser tritt Spaltung an der Doppelbindung ein unter Entbindung von H_2O_2 .

Eine merkwürdige Reaktion ist die Umsetzung von Nickelcarbonyl mit aromatischen Kohlenwasserstoffen: Benzol liefert bei gewöhnlicher Temperatur Benzaldehyd, bei 100° Anthracen (vgl. T. Dewar und H. O. Jones, Proc. Chem. Soc. **20**, 6).

J. Thiele und H. Balhorn¹⁴⁹⁾ ist es gelungen, einen chinoiden Kohlenwasserstoff vom Typus



darzustellen, und zwar aus Tetraphenyl-pyxylenbromid $\text{C}_6\text{H}_4[\text{C} \cdot \text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ¹⁴⁴⁾, das durch Einwirkung von molekularem Silber (unter Licht- und Luftabschluß) den rotorange gefärbten Kohlenwasserstoff Tetraphenyl-pyxylen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ liefert; derselbe löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Das o-Dichlorbenzol kann nach einer merkwürdigen Reaktion aus o-Bromnitrobenzol durch Erhitzen mit Chlorammonium auf 320° erhalten werden¹⁵⁰⁾.

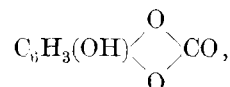
¹⁴⁷⁾ Berl. Berichte **37**, 3431.

¹⁴⁸⁾ vgl. Berl. Berichte **37**, 839, 842, 845, 2708.

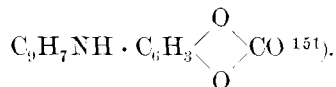
¹⁴⁹⁾ Berl. Berichte **37**, 1463.

¹⁵⁰⁾ J. Schmidt und G. Ladner, Berl. Berichte **37**, 4402.

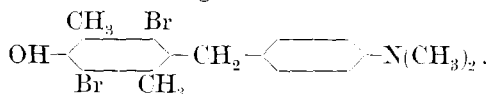
Pyrogallol bildet mit Phosgen das Carbonat



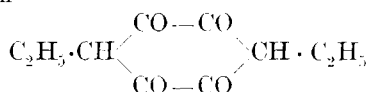
sowie das Dipyrogalloltricarbonat; ersteres erzeugt mit Alkoholen, primären und sekundären Aminen Pyrogallolkohlensäureester, bzw. -amide; tertiäre Amine werden addiert, z. B.



Die Kondensationsprodukte aus Pseudophenolen mit Dimethylanilin und analogen tertiären Basen gehören nach den neuesten Untersuchungen von K. Auwers¹⁵²⁾ zur Gruppe des Diphenylmethans und sind nicht Salze von Ammoniumbasen, wie z. B. folgende Strukturformel zeigt:

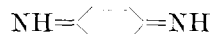


Die Chinone sind wieder vielfach bearbeitet worden; F. Fichter und A. Willmann haben dialkylierte Dioxychinone synthetisch durch Ringschluß aus Oxalester und Buttersäureester bei Gegenwart von Natrium dargestellt. Das p-Diäthyldioxychinon



kann auch nach der tautomeren Enolform formuliert werden¹⁵³⁾.

R. Willstätter¹⁵⁴⁾ ist es gelungen, das p-Chinondiimin



aus dem Dichlorimid in reinem Zustande darzustellen, und zwar aus dem zunächst entstehenden Dichlorhydrat; auch das Monimin wurde erhalten durch Oxydation von Aminophenol in ätherischer Lösung mit Silberoxyd; in analoger Weise entsteht das freie Diimin direkt aus p-Phenylendiamin¹⁵⁵⁾. (Beide Körper sind farblos, ihre Lösungen färben nicht: die Gruppe $\text{C} = \text{NH}$ ist also ein schwächerer Chromophor als $\text{C} = \text{O}$ und $\text{C} = \text{C}$; das Monimin ist noch unbeständiger als das Diimin.) Das Oxydationsverfahren mit trockenem Silberoxyd hatte noch einen weiteren wichtigen Erfolg: Willstätter und Pfannenstiel¹⁵⁶⁾ erhielten mit demselben aus Brenz-

¹⁵¹⁾ A. Einhorn, Cobliner u. Pfeiffer, Berl. Berichte **37**, 100.

¹⁵²⁾ Berl. Berichte **37**, 3058.

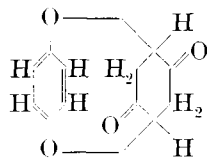
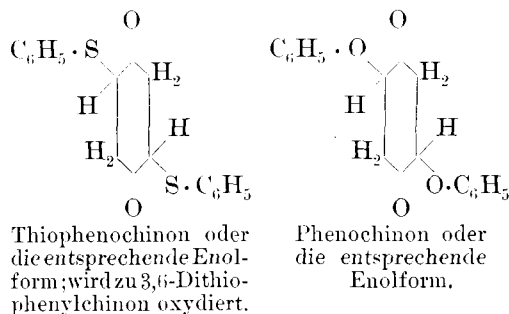
¹⁵³⁾ Berl. Berichte **37**, 2384.

¹⁵⁴⁾ Berl. Berichte **37**, 1494.

¹⁵⁵⁾ Berl. Berichte **37**, 4605.

¹⁵⁶⁾ Berl. Berichte **37**, 4744.

katechin das lange gesuchte Orthochinon, $C_6H_4O_2$ (hellrote, durchsichtige Tafeln, die sehr unbeständig, aber reaktionsfähig sind: aus saurer KJ-Lösung wird z. B. sofort Jod frei gemacht). Einige Zeit vorher hatten C. L. Jackson und H. C. Porter¹⁵⁷⁾ gefunden, daß das Tetrabrom-o-benzochinon eine sehr große Tendenz besitzt, mit Vertretern der verschiedensten Körperklassen Additionsprodukte zu bilden, namentlich aber mit Alkohol und Wasser. Einen Versuch zur einheitlichen Erklärung der Additionsvorgänge hat Th. Posner¹⁵⁸⁾ gemacht, indem er die Konstitution der Phenochinone, Thiophenochinone und Chinhydrone erforschte. Diesen Körpern werden auf Grund des Verhaltens des Thiophenochinons die folgenden Strukturformeln zuerteilt:

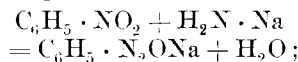


Chinhydrone oder die entsprechende Enolform.

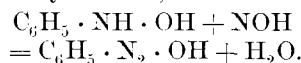
Die theoretischen Erörterungen müssen aus dem Original ersehen werden. Aromatische Ketone, wie das Dibenzylketon, können durch Chlorphosphor in Kohlenwasserstoffe übergeführt werden; dieses Keton liefert mit Zimtaldehyd Triphenylcyclohexanon¹⁵⁹⁾. Eine physikalisch-chemische Untersuchung über die Benzoinbildung aus Benzaldehyd in Gegenwart von Cyaniden haben G. Bredig und E. Stern angestellt; danach handelt es sich hier um eine Katalyse durch Cyanionen¹⁶⁰⁾.

Von Arbeiten über stickstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols seien die folgenden erwähnt: nach der bekannten Hydrierungsmethode von Sabatier und Senderens (Wasserstoff und fein verteiltes Nickel bei ca. 200°) kann das Anilin direkt zu Cyclohexylamin reduziert werden; zugleich ent-

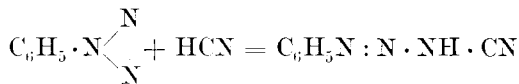
steht Cyclohexylanilin und Dicyclohexylamin¹⁶¹⁾. Die Bedeutung des Kathodenmaterials für die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols haben W. Löb und R. W. Moore¹⁶²⁾ untersucht; C. A. Lobry de Bruyn hat im Verlauf seiner Arbeiten über aromatische Nitrokörper die Einwirkung von Cyanalkalium auf die Dinitrobenzole erforscht¹⁶³⁾. W. Borsche und Böcker verfolgten die Konstitution der aromatischen Purpursäuren, indem sie die Purpuratreaktion bei den 2,4-Dinitrophenolen studierten¹⁶⁴⁾. Eine eigenartige Reaktion ist die sogen. Diazotierung des Nitrobenzols; dasselbe wird durch Einwirkung von Natriumamid bei guter Kühlung in Diazobenzol übergeführt im Sinne folgender Gleichung:



bei Gegenwart von β -Naphthol entsteht direkt Benzolazo- β -naphthol¹⁶⁵⁾. Eine weitere neue Bildungsweise von Diazoverbindungen ist die Einwirkung von naszierendem Nitroxyl auf Phenylhydroxylamin¹⁶⁶⁾:



Bei dieser Gelegenheit sei eingeschaltet, daß M. Betti eine Diazotierung des Hydrazins bewirkt und neuerdings die Reaktion zwischen Acetessigester, salpetriger Säure und Hydrazinsulfat studiert hat¹⁶⁷⁾. Die Einwirkung von Chlorkalk auf Diazo- und Isodiazoverbindungen verläuft nach Th. Zincke und A. Kuchenbecker¹⁶⁸⁾ z. T. ziemlich kompliziert; Diazobenzol-p-sulfosäure liefert o-Dinitroazobenzol-p-disulfosäure; als Zwischenprodukte sind Nitramine anzunehmen; tatsächlich gelang in einem Fall die Isolierung einer Dibromphenylnitraminsulfosäure. Isodiazoverbindungen reagieren mit Chlorkalk einfacher: es werden zwei OH-Gruppen aufgenommen unter Bildung von Abkömmlingen der Diazobenzolsäure. Fettaromatische Diazaminoverbindungen (Triazene) entstehen durch Kondensation von Diazobenzolimid mit Cyanalkalium:



Das Phenylecyantriazin (farbloser Körper) zerfällt mit konz. Säuren in Diazobenzol und

¹⁶¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 457.

¹⁶²⁾ Z. physik. Chem. **47**, 418.

¹⁶³⁾ Recueil trav. chim. Pays-Bas **23**, 26, 39, 47.

¹⁶⁴⁾ Berl. Berichte **37**, 1843.

¹⁶⁵⁾ E. Bamberger und A. Wetter, Berl. Berichte **37**, 629.

¹⁶⁶⁾ A. Angeli, Berl. Berichte **37**, 2390.

¹⁶⁷⁾ Gaz. chim. ital. **34**, I, 201.

¹⁶⁸⁾ Liebigs Ann. **330**, 1 ff.

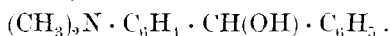
¹⁵⁷⁾ Am. Chem. J. **31**, 89.

¹⁵⁸⁾ Liebigs Ann. **336**, 85.

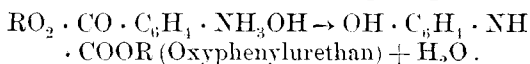
¹⁵⁹⁾ H. Wieland, Berl. Berichte **37**, 1142; vgl. auch ibid. 1148.

¹⁶⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 582.

Harnstoff¹⁶⁹⁾. Arbeiten über Aminobenzaldehydeliegen vor von Ullmann und Frey¹⁷⁰⁾ (aus Aldehyden und tertiären aromatischen Basen) und von F. Sachs und P. Steinert¹⁷¹⁾; letztere haben den p-Dimethylaminobenzaldehyd näher studiert, welcher infolge der von Ehrlich aufgefundenen Dimethylaminobenzaldehydreaktion des Harnes ein viel untersuchter Körper geworden ist; derselbe liefert u. a. mit Phenylmagnesiumbromid Dimethylaminobenzhydrol

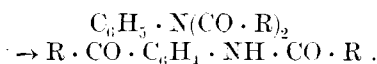


Die Aminophenylalkylcarbonate erleiden spontan folgende molekulare Umlagerung:

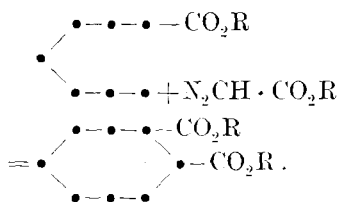


Die Hydrochloride werden in wässriger Lösung zuvor hydrolysiert; die Affinitätskonstanten und die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung wurden gemessen¹⁷²⁾.

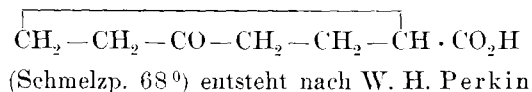
Eine andere Umlagerung ist die Umwandlung von Diacylaniliden in o- oder p-Acylaminoketone durch Erhitzen mit Salzsäure oder Chlorzink¹⁷³⁾:



Aus dem Gebiete der hydroaromatischen Verbindungen sind zunächst E. Buchners Versuche über Cyklooctanderivate von Interesse¹⁷⁴⁾; der Erfolg mit Synthesen von Kohlenstoffsiebenringen hat nunmehr auch zu Achtringen geführt, und zwar durch Einwirkung von Diazoessigestern auf Δ_1 -Cykloheptencarbonsäure, entsprechend dem Schema:



Die aus dem primären Produkt erhaltenen Säuren entsprechen der Formel $\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{CO}_2\text{H})_2$. Die für Terpensynthesen (siehe unten) wichtige δ -Ketoheptahydrobenzoesäure



¹⁶⁹⁾ L. Wolff und H. Linderhayn, Berl. Berichte **37**, 2374.

¹⁷⁰⁾ Berl. Berichte **37**, 855.

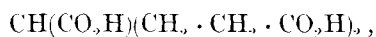
¹⁷¹⁾ Berl. Berichte **37**, 1733.

¹⁷²⁾ J. Stieglitz und H. Upson, Am. Chem. J. **31**, 458.

¹⁷³⁾ F. D. Chattaway, Proc. Chem. Soc. **20**, 43, 60.

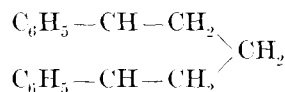
¹⁷⁴⁾ Buchner und Scheda, Berl. Berichte **37**, 931.

jun. durch innere Kondensation der Pentan- α , γ , ϵ -tricarbonsäure



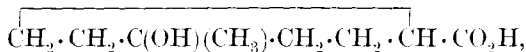
welche ihrerseits aus Cyanpentantricarbonsäureester gewonnen wird; letzterer bildet sich aus β -Jodpropionsäureester und Natriumcyanessigsäureester¹⁷⁵⁾.

Das Dibenzylacetone haben Vorländer und H. v. Liebig in Derivate des Diphenylcyclopentans

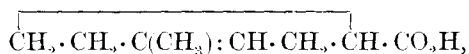


übergeführt¹⁷⁶⁾. Mit Hilfe der Grignard'schen Methode können aus Cyclohexylmagnesiumchlorid Alkohole der Cyclohexenreihe bereitete werden¹⁷⁷⁾, z. B. Cyclohexylcarbinol durch Einwirkung von Trioxymethylen.

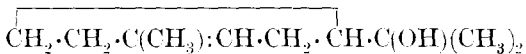
Die Chemie der Terpene und Kampfer ist wieder mit außerordentlich vielen Arbeiten bereichert worden; das größte Interesse besitzen die von W. H. Perkin jun.¹⁷⁸⁾ durchgeführten Terpensynthesen: Durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf die oben erwähnte δ -Ketoheptahydrobenzoesäure entsteht cis- δ -Oxyheptahydro-p-toluylsäure



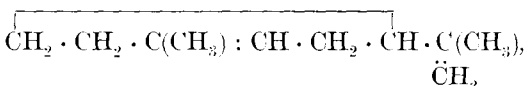
welche mit Bromwasserstoff Hydroxyl gegen Brom austauscht; diese gebromte Säure spaltet beim Digerieren mit Pyridin Bromwasserstoff ab unter Bildung von Δ^3 -Tetrahydro-p-toluylsäure



deren Äthylester durch Behandlung mit ätherischem Magnesiummethyljodid und Salzsäure i-Terpineol



liefert. Durch Digerieren mit Kaliumdisulfat wird dasselbe in Dipenten



durch Behandlung mit Schwefelsäure in Terpinhydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ übergeführt. Hierdurch sind die Formeln für Terpeneol, Dipenten, Terpinhydrat usw. endgültig bewiesen. W. H. Perkin jun. und

¹⁷⁵⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 51.

¹⁷⁶⁾ Berl. Berichte **37**, 1133.

¹⁷⁷⁾ P. Sabatier und A. Mailhe, Compt. r. d. Acad. d. sciences, **139**, 343. Vgl. auch A. Hollemann, Chem. Centralbl. 1904, I, 727.

¹⁷⁸⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 86; J. Chem. Soc. **85**, 654.

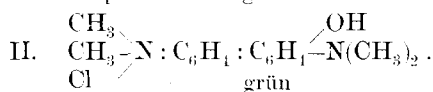
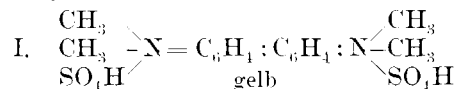
J. F. Thorpe haben auch die Synthese des inakt. α -Campholaktons, der α - und β -Campholytsäure (Isolauronolsäure) durchgeführt¹⁷⁹⁾. Bekanntlich ist im Jahre 1903 G. Komppa die totale Synthese der Kampfersäure und damit auch des Kampfers gelungen, und zwar im Sinne der Bredtschen Kampferformel¹⁸⁰⁾.

Im Beginn dieses Jahres haben übrigens A. Haller und C. Martine¹⁸¹⁾ eine Synthese des Menthons und Menthols publiziert; dieselbe gelang durch Einwirkung von Isopropyljodid auf Natriummethylcyklohexanon; das so gewonnene mit dem natürlichen Produkt identische Menthon geht durch Reduktion in Menthol (Schmelzp. 42–43°) über. Die synthetischen Fortschritte in der Terpenchemie sind demnach sehr bemerkenswert. Von anderen Arbeiten auf diesem Gebiete seien hervorgehoben die Untersuchungen von Wallach¹⁸²⁾ über die Additionsprodukte N_2O_3 und $NOCl$ an ungesättigte Verbindungen, über das 1,3-Methylcyklohexanon, über die Spaltung des Kampherphorons und über Verbindungen der Thujonreihe, ferner die Publikationen von Brühl¹⁸³⁾, von Forster¹⁸⁴⁾, von Thoms¹⁸⁵⁾ und von Konowaloff¹⁸⁶⁾.

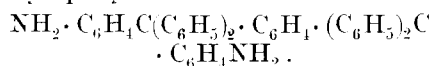
Die Totalsynthese des Rhodinols, des charakteristischen Alkohols des Rosenöls haben L. Bouveault und Gourmand ausgeführt, indem sie Rhodinsäureäthylester durch Natrium und Alkohol zu Rhodinol, $C_{10}H_{26}O$ (Schmelzp. 110° bei 10 mm), reduzierten (identisch mit dem aus Rosen- und Pelargonöl gewonnenen Rhodinol)¹⁸⁷⁾. Den Abbau des Parakautschuks mittels Ozon hat C. Harries bewirkt: das zunächst erhaltene Ozonid spaltet beim Kochen mit Wasser Lävulinsäure und Bernsteinsäure ab¹⁸⁸⁾. (Vgl. auch R. Ditmar: Über die Aufspaltung des Kautschukkolloidmoleküls und Umwandlung in einen cyclischen Kohlenwasserstoff¹⁸⁹⁾.)

Auch aus dem Gebiete der mehrkernigen aromatischen Verbindungen liegen wieder so zahlreiche Arbeiten vor, daß wir uns auf die Wiedergabe einiger charak-

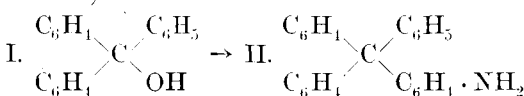
teristischer Entdeckungen beschränken müssen. Willstätter und Kalb¹⁹⁰⁾ haben die chinoiden Derivate des Benzidins untersucht: durch Oxydation des Tetramethylbenzidins entsteht eine Base, die gelbe Salze (I) bildet; letztere gehen leicht in grüne Salze (II) über; die angenommenen Konstitutionsformeln sind die folgenden:



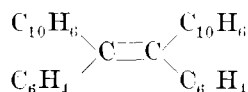
Eine bequeme und vielseitiger Anwendung fähige „Diphenylsynthese“ haben Ullmann¹⁹¹⁾ und seine Schüler ausgearbeitet: dieselbe beruht auf der Einwirkung von Kupfer auf Jodbenzole bei 210–220°; dargestellt wurden u. a. 2,2'-Dinaphtyl, 4,4'-Diphenyldiphenyl $C_{24}H_{18}$ (Schmelzp. 320°), Chlor-, Amino-, Carboxyl-, Aldehyd-, Keton- und Azoderivate. Derivate des Hexaphenyl-p-xylyls¹⁹²⁾ entstehen aus Tetraphenyl-p-xylylenglykol (aus Terephthalsäureester und Phenylmagnesiumbromid) und aromatischen Aminen unter Wasserabspaltung, z. B. das Diaminohexaphenyl-p-xylyl



Die Bildung und Spaltung von Diphenylmethanderivaten hat K. Auwers untersucht¹⁹³⁾. Das aus Fluoren und Phenylmagnesiumbromid erhaltliche Biphenylenphenylcarbinol (I) geht durch Einwirkung von Anilin leicht in Biphenylenaminodiphenylmethan (II) über¹⁹⁴⁾:



Reten und 2-Benzoylfluoren sind neu untersucht worden¹⁹⁵⁾, ebenso Chrysen, Chryso-diphensäure, Chrysofluoren und Dinaphtylen-diphenylenäther



(violettrote Kristalle, deren Lösungen intensiv rot sind)¹⁹⁶⁾. q-Methyl- und Äthyl-

¹⁷⁹⁾ J. Chem. Soc. **85**, 7.

¹⁸⁰⁾ Berl. Berichte **36**, 4332.

¹⁸¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 130 (1905).

¹⁸²⁾ Liebigs Ann. **331**, 318; **332**, 305, 337; **336**, 247.

¹⁸³⁾ Berl. Berichte **37**, 746, 761, 2069, 2156 ff, 2512, 3943.

¹⁸⁴⁾ Über Isonitrosokampfer vgl. J. chem. soc. **85**, 892.

¹⁸⁵⁾ Thoms und Molle, Arch. d. Pharmacie **22**, 181.

¹⁸⁶⁾ Stickstoffverbindungen der Menthreihe; J. russ. phys. chem. Ges. **36**, 237.

¹⁸⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1699.

¹⁸⁸⁾ Berl. Berichte **37**, 2708.

¹⁸⁹⁾ Wiener Monatshefte **25**, 464.

¹⁹⁰⁾ Berl. Berichte **37**, 3761.

¹⁹¹⁾ Liebigs Ann. **332**, 38.

¹⁹²⁾ Ullmann und Schlöpper, Berl. Berichte **37**, 2001.

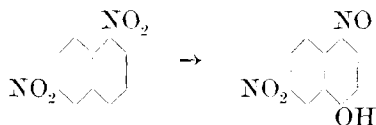
¹⁹³⁾ Berl. Berichte **37**, 1470.

¹⁹⁴⁾ Ullmann und v. Wursterberger, Berl. Berichte **37**, 73.

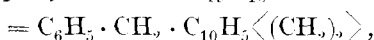
¹⁹⁵⁾ M. Fortner, Wiener Monatshefte **25**, 443.

¹⁹⁶⁾ Graebe und Gnehm jun., Liebigs Ann. **335**, 113, 122.

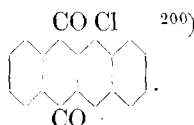
fluoren können nach C. Graebe auf pyrogenem Wege in Phenanthren übergeführt werden (vgl. Berl. Berichte **37**, 4145). Von Interesse ist die von C. Graebe¹⁹⁷⁾ beobachtete Umwandlung von Nitronaphtalinen in Nitroso-derivate des Naphtols unter dem Einfluß von rauchender Schwefelsäure:



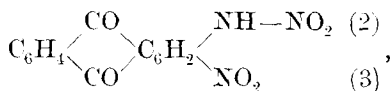
Ein Körper von außerordentlicher Reaktionsfähigkeit ist die 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure¹⁹⁸⁾, die auch im Organismus entgiftend auf toxische Substanzen wirkt. Ein neuer aromatischer Kohlenwasserstoff ist das Phenyl-acenaphtylmethan $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$



das durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Acenaphten in Gegenwart von Chlorzink entsteht (Schmelzp. 112—113°)¹⁹⁹⁾. Aus Chlornaphtoyl-o-benzoesäure bildet sich durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure Chlor-naphtacenchinon:

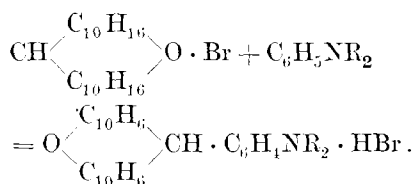


Monobromdibenzylantracen geht durch Bromwasserstoffabspaltung in Dibenzalantracen $\text{C}_{28}\text{H}_{20}$, bzw. in dessen bimolekulare Form $\text{C}_{56}\text{H}_{40}$ über (beide Kohlenwasserstoffe sind gelb und haben nach Thiele chinoide Struktur)²⁰¹⁾. Über die Nitrierung des Anthracens haben Meisenheimer und E. Connerade gearbeitet²⁰²⁾. Über die Nitramine der Anthrachinonreihe, wie

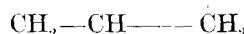
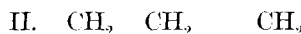
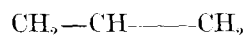
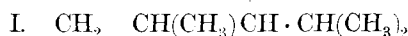
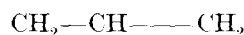


sowie über Diaminoanthrachinone und einige Azine der Anthrachinonreihe liegen ausführliche Untersuchungen von R. Scholl und seinen Mitarbeitern vor²⁰³⁾. Die Dinaphtopyrilsalze reagieren nach R. Fosse mit ter-

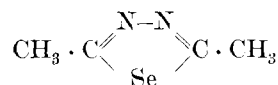
tiären aromatischen Aminen im Sinne folgenden Schemas²⁰⁴⁾:



Hydrierte dicyclische Systeme mit Brückenbindung haben P. Rabe²⁰⁵⁾ und seine Mitarbeiter synthetisiert, indem sie von der Anlagerung von Acetessigester an Carvon, bzw. Methylcyclohexenon ausgingen: in ersterem Fall resultierte das Isopropyl-methylidicyclononan (I), in letzterem Methylidicyclononan (II):



Aus der großen Zahl von neuen Beobachtungen in der Klasse der heterocyclischen Verbindungen seien nur einige typische Fälle herausgegriffen. R. Stollé hat seine Versuche über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyclische Verbindungen fortgesetzt und zunächst aus sekundären sym. Säurehydraziden durch Anhydrisierung bzw. durch Einwirkung von Schwefelphosphor Toly- und Benzyl-derivate des Furodiazols und Thiodiazols dargestellt²⁰⁶⁾. Seleno-(b, b₁-)diazole, wie



wurden aus Diacylhydraziden und Phosphor-pentaselelenid erhalten. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Tetrabrombenzalazin entstand das Benzaldehydderivat des Diphenyl-s-dihydro-tetrazins. Umlagerungen in der Urazolreihe haben M. Busch und E. Opfermann beobachtet²⁰⁷⁾. Eigentümliche Umwandlungsprodukte des Dinitrophenylpyridiniumchlorids, die von einer Aufspaltung des Ringsystems begleitet sind, hat Th. Zincke aufgefunden²⁰⁸⁾. Von monocyclischen Ringen,

¹⁹⁷⁾ Liebigs Ann. **335**, 139, 145.

¹⁹⁸⁾ P. Ehrlich und C. A. Herter, Z. physiol. Chem. **41**, 379.

¹⁹⁹⁾ Dziewonski, und Dotta Bll. Soc. chim. Paris **31**, 373.

²⁰⁰⁾ S. Pickler und Ch. Weizmann, Proc. Chem. Soc. **20**, 220.

²⁰¹⁾ E. Lippmann und R. Fritsch, Wiener Monatshefte **25**, 793; vgl. die Diskussionsbemerkung von J. Thiele auf der Breslauer Naturforscherversammlung.

²⁰²⁾ Liebigs Ann. **330**, 133.

²⁰³⁾ Berl. Berichte **37**, 4427, 4531, 4681.

²⁰⁴⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 575.

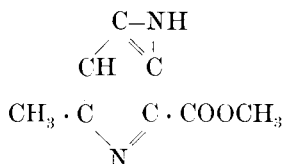
²⁰⁵⁾ Berl. Berichte **37**, 1667, 1671.

²⁰⁶⁾ Z. prakt. Chemie (2) **69**, 366 ff, 480, 503 ff.

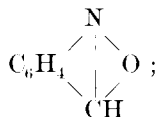
²⁰⁷⁾ Berl. Berichte **37**, 2333.

²⁰⁸⁾ Liebigs Ann. **330**, 361; **333**, 296.

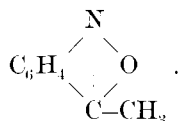
die untersucht wurden, sind ferner zu nennen das Chinazolin²⁰⁹⁾, N-Bis-Pyrrollderivate²¹⁰⁾, das Thiopyrin²¹¹⁾ von Michaelis, die Chlorcumalinsäure²¹²⁾, das Ricinin²¹³⁾, welchem folgende Konstitution zugeschrieben wird:



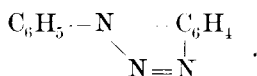
Für das Anthranil hat E. Bamberger²¹⁴⁾ folgende Konstitutionsformel abgeleitet:



demgemäß ist die Formel des Methylantranils



Indolartige Derivate des Anethols haben C. Hell und seine Mitarbeiter untersucht²¹⁵⁾. Eine Studie über die Nitroindole rührt von F. Angelico und G. Velardi her²¹⁶⁾. E. Noeltling²¹⁷⁾ hat die Bildung von Indazolen aus nitrierten, orthomethylierten Aminen durch Verkochen der Diazoverbindungen an einer großen Zahl von orthomethylierten Diazoverbindungen verfolgt; es zeigte sich, daß auch die Gegenwart von Brom die Indazolbildung begünstigt. Eine große Zahl von neuen Carbazolderivaten haben Delétra und Ullmann²¹⁸⁾ dargestellt, und zwar durch Erhitzen der betreffenden Phenaziminobenzole



²⁰⁹⁾ Gabriel und Colmann, Berl. Berichte **37**, 3643.

²¹⁰⁾ Bülow und Sautermeister, Berl. Berichte **37**, 2697.

²¹¹⁾ Liebigs Ann. **331**, 197; über Thio- und Selenoderivate von N-Alkylpyridonen und -lutiden vgl. Michaelis und Hölken, Liebigs Ann. **331**, 245.

²¹²⁾ H. v. Pechmann und W. H. Mills, Berl. Berichte **37**, 3829; Überführung in Pyridinderivate; über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromcumalinsäureester vgl. Berl. Berichte **37**, 3836.

²¹³⁾ Maquenne und Philippe, Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 506.

²¹⁴⁾ Berl. Berichte **37**, 966.

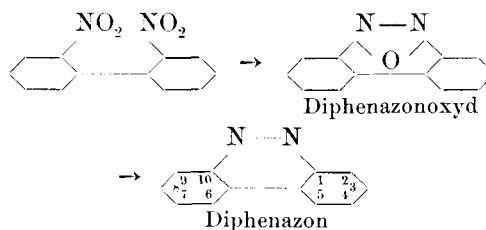
²¹⁵⁾ Berl. Berichte **37**, 866, 872.

²¹⁶⁾ Atti r. Accad. Roma [5] **13**, I, 241.

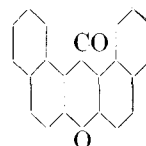
²¹⁷⁾ Berl. Berichte **37**, 2556; vgl. auch P. Freundler, Bll. Soc. chim. Paris **31**, 862 ff, Umwandlung orthosubstituierter Azo- und Hydrazokörper in Indazyllderivate.

²¹⁸⁾ Liebigs Ann. **332**, 82.

Diphenazone lassen sich allgemein darstellen durch sukzessive Reduktion von o-o-Dinitrodiphenylen (mit Schwefelnatrium und darauf mit Stannochlorid und Salzsäure) unter intermediärer Bildung von Diphenazonoxyden²¹⁹⁾:



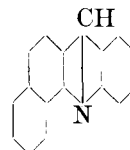
Vertreter der Dinaphtopyronreihe



erhielt R. Fosse einerseits durch Erhitzen eines Gemenges von Äthylcarbonat und β -Naphthylcarbonat, andererseits aus β -Naphthylcarbonat und Alkalicarbonat²²⁰⁾. Tetramethyltrioxyfluoron²²¹⁾



bildet sich durch Kondensation von Dimethylphloroglucin mit seinem Aldehyd. Cumarin- und Cumarsäure besitzen gleiche Struktur und sind als die beiden möglichen stereoisomeren Formen der o-Oxyphenylakrylsäure zu betrachten²²²⁾. R. Stoermer und E. Oetker beobachteten die Überführung eines Alkohols des Cumarins in einen solchen des Cumarons²²³⁾. Das bisher unbekannte 2,1-Naphtakridin



ist aus o-Tolylnaphtylamin durch Erhitzen mit Schwefel oder Bleioxyd dargestellt worden²²⁴⁾. Endlich sei der von v. Braun

²¹⁹⁾ F. Ullmann und P. Dieterle, Berl. Berichte **37**, 23.

²²⁰⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1051.

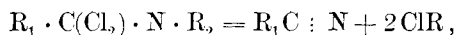
²²¹⁾ F. Wenzel und A. Schreier; Wiener Monatshefte **25**, 657; vgl. auch Liebermann u. Lindenbaum, Berl. Berichte **37**, 1171.

²²²⁾ Nach neuen Versuchen von W. Borsche, Berl. Berichte **37**, 346.

²²³⁾ Berl. Berichte **37**, 192.

²²⁴⁾ F. Ullmann und A. La Torre, Berl. Berichte **37**, 2922.

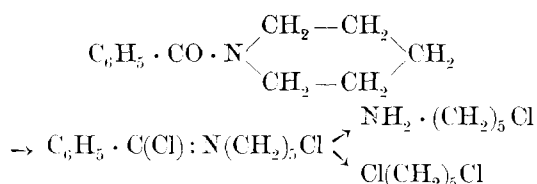
aufgefundenen neuen Methode zur Aufspaltung cyclischer Amine gedacht; nachdem sich gezeigt hatte, daß sekundäre Amine durch Aufspaltung von Chloralkyl aus den entsprechenden Amidchloriden „entalkyliert“ werden können²²⁵), z. B. im Sinne der Gleichung:



wurde diese Reaktion auf aromatische Acidylverbindungen cyclischer Amine²²⁶) übertragen; hierbei entstehen unter Aufspaltung des Ringes Acidylverbindungen primärer gechlorter Amine



bzw. die gechlorten Amine selbst oder unter Eliminierung des Stickstoffs Dichloride mit offener Kette. Benzoylpiperidin reagiert z. B. mit PCl_5 nach folgendem Schema:



Erhalten werden also ϵ -Chloramylamin und 1,5-Dichlorpentan, mit denen wiederum Synthesen ausgeführt werden konnten²²⁷); (vgl. auch die Umwandlung von Tetrahydrochinolin in 2-Methyldihydroindol²²⁸)).

Von Abhandlungen, die sich auf Farbstoffe und verwandte Körper beziehen, führe ich die folgenden an: J. Schmidlin, die Theorie der Farbstoffe (vgl. Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 871); danach ist ein Farbstoff durch ein Molekül charakterisiert, welches eine stark exothermische, auxochrome Gruppe enthält, die durch eine besondere Anordnung an einem anderen Platz der Molekel die Bildung einer endothermischen, chromophoren Gruppe hervorruft; letztere enthält aliphatische Doppelbindungen, welche es einem Teil der Molekel ermöglichen, zu schwingen, indem sie sich der Lichtwellen gleicher Periodizität als Treibkraft bedienen. H. Rupe hat im Verlauf seiner Untersuchungen über chromophore Gruppierungen in Gemeinschaft mit G. L. Schwarz die sog. Methinammoniumfarbstoffe erforscht²²⁹). Gewisse Ammonium-, Oxonium- und Thioniumhalogenide, die im festen Zustande gefärbt sind, lösen sich farblos in viel Wasser; sie liefern also farblose Ionen, und die Chromophore müssen in den Grup-

pierungen : N · J, : O · J, : S · J usw. erblickt werden (für den fünfwertigen Stickstoff ist jedoch Bedingung, daß er sich in ringförmiger Bindung, wie z. B. in den Pyridinjodalkylaten, befindet). Nichtionisierende Lösungsmittel, wie Chloroform, liefern gefärbte Lösungen²³⁰). Nach R. Möhlan und F. Steimmig ist ein Farbstoff schon dann ein Beizenfarbstoff, wenn er die mit Metalloxyden gebeizte Faser, gleichgültig, welcher Art die Faser oder die Beize ist, mit einer anderen Farbe oder Farbnuance anfärbt, als die ungebeizte, wobei sich folgende Gesetzmäßigkeit ergab: wenn in einer hydroxylierten aromatischen Verbindung ein Hydroxyl in Ortho- oder Peristellung zum Chromophor sich befindet, so ist dieselbe ein Beizenfarbstoff²³¹). Die Alkaloide ziehen aus den Lösungen ihrer Salze als freie Basen auf die Wollfaser; ein Argument zugunsten der chemischen Theorie des Färbens ließ sich aus diesen Beobachtungen jedoch nicht ableiten²³²). Über den Einfluß des Merzerisierens auf die Affinität zu Farbstoffen haben Dreaper²³³) und Schaposechnikoff und Minajeff²³⁴) gearbeitet. Rosanilinsalzlösungen verlieren bei der Temperatur der flüssigen Luft an Intensität der Farbe, an deren Stelle eine gelbgrüne Fluoreszenz tritt²³⁵).

Wie schon im allgemeinen Teil angedeutet wurde, ist die Literatur über Triphenylmethanfarbstoffe und Rosaniline außerordentlich groß: an dieser Stelle zu zitieren sind noch die Arbeiten von Georgievics²³⁶), Schmidlin²³⁷), von E. und O. Fischer²³⁸), A. Hantzsch²³⁹), P. Gerlinger²⁴⁰), Lambrecht und Weil²⁴¹), v. Braun²⁴²), O. Fischer u. G. Schmidt²⁴³), Noelting²⁴⁴) u. a. Die Spaltung der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure haben Liebermann und A. Glawe ausgeführt²⁴⁵). Die Lichtempfindlichkeit der Leukobasen orga-

²²⁹) H. Decker, Berl. Berichte **37**, 2938.

²³¹) Z. Farb.- u. Textilchem. **3**, 358.

²³²) R. Willstätter, Berl. Berichte **37**, 3758. Über Desmotropie und Farbstoffnatur des Acetondioxalesters vgl. Berl. Berichte **37**, 3733.

²³³) Chem. News **99**, 179.

²³⁴) Z. Farb.- u. Textilchem. **3**, 163.

²³⁵) Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 731.

²³⁶) Z. Farb.- u. Textilchem. **3**, 37; H. Kauffmann, daselbst **3**, 117.

²³⁷) Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1508, 1615, 1709; **139**, 504, 506, 521, 542, 602.

²³⁸) Berl. Berichte **37**, 3355.

²³⁹) Berl. Berichte **37**, 3434.

²⁴⁰) Berl. Berichte **37**, 3958.

²⁴¹) Berl. Berichte **37**, 3058.

²⁴²) Berl. Berichte **37**, 633, 2670.

²⁴³) Z. Farb.- u. Textilchem. **3**, 1 ff.

²⁴⁴) Über Farbstoffe der Naphthylmethanreihe vgl. Berl. Berichte **37**, 1899.

²⁴⁵) Berl. Berichte **37**, 203.

²²⁵) Berl. Berichte **37**, 2812.

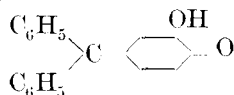
²²⁶) Berl. Berichte **37**, 2915, 3210.

²²⁷) Berl. Berichte **37**, 3583, 3588.

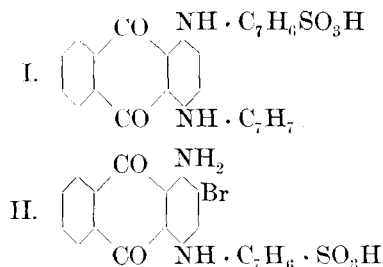
²²⁸) Berl. Berichte **37**, 4723.

²²⁹) Z. Farb.- u. Textilchem. **3**, 397.

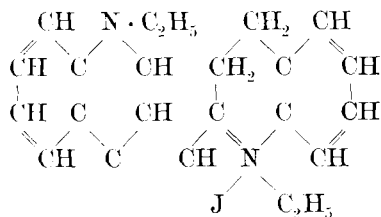
nischer Farbstoffe und ihre Anwendung zur Herstellung photographischer Bilder, die sog. Pinochromie, hat E. König in den Laboratorien der Höchster Farbwerke aufgefunden und für praktische Zwecke nutzbar gemacht²⁴⁶⁾. Ein Chinoxylfuchson



haben F. Sachs und R. Thonet aus 3,4-Dioxytriphenylcarbinol durch Erhitzen dargestellt²⁴⁷⁾. In der Chemie der Anthracenfarbstoffe spielte die Anthrachinon- α -monosulfosäure eine umstrittene Rolle²⁴⁸⁾. Einige neue Anthracenfarbstoffe haben P. Friedländer und G. Schick²⁴⁹⁾ bearbeitet. Chinizarin grün (I) wurde synthetisiert und für das Alizarinreinblau (der Elberfelder Farbenfabriken) die Formel II abgeleitet:



Dargestellt wurden ferner Diazoniumsalze der Anthrachinonreihe²⁵⁰⁾, sowie Azo- und Azomethinderivate des β -Aminoanthrachinons²⁵¹⁾. Den Einfluß ungesättigter Seitenketten auf das Kuppelungsvermögen von Phenolen und die Färbung der resultierenden Azofarbstoffe behandelt eine Arbeit von W. Borsche und Streitberger²⁵²⁾. Die Konstitution der für die Photographie wichtigen Cyaninfarbstoffe wurde durch Miethe und Beck²⁵³⁾ aufgeklärt; das Äthylrot soll folgender Formel entsprechen:


²⁴⁶⁾ Diese Z. **17**, 1633.

²⁴⁷⁾ Berl. Berichte **37**, 3327.

²⁴⁸⁾ Iljinsky, Berl. Berichte **36**, 4194; R. E. Schmidt, Berl. Berichte **37**, 66; Dünschmann, Berl. Berichte **37**, 331; Liebermann u. Pleus, Berl. Berichte **37**, 646.

²⁴⁹⁾ Z. Farb.- u. Textilchem. **3**, 218.

²⁵⁰⁾ Kaßer und Scholl, Berl. Berichte **37**, 4185.

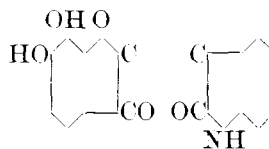
²⁵¹⁾ Z. Farb.- u. Textilchem. **2**, 469.

²⁵²⁾ Berl. Berichte **37**, 4116.

²⁵³⁾ Berl. Berichte **37**, 2008, 2821.

Auch die Konstitution des Chinophthalons und Isochinophthalons wurde weiter erforscht²⁵⁴⁾.

Farbstoffe der Stilbengruppe wurden von M. G. Green²⁵⁵⁾, Fluorindine der Naphtalinreihe von R. Nietzki und A. Vollenbrück²⁵⁶⁾ untersucht. Eine neue vom Pyridin derivierende Klasse von Farbstoffen (aus Pyridinbromcyan und aromatischen Aminen) hat W. König aufgefunden²⁵⁷⁾. Auch in die Konstitution der technisch so wichtigen Schwefelfarbstoffe fällt allmählich etwas Licht: Friedländer und Mauthner vertreten die Anschauung, daß die Löslichkeit dieser Farbstoffe in Schwefelnatrium auf die Anwesenheit von SH-, oder Disulfidgruppen zurückzuführen sei; da Disulfide durch Schwefelnatrium leicht in lösliche Mercaptane verwandelt werden, so würde beim Färbe- prozeß auf der Faser durch Luftoxydation Rückbildung der Disulfide erfolgen²⁵⁸⁾; anderer Ansicht ist Raymund Vidal, der Bildung und Konstitution des sog. Vidalschwarzes formuliert²⁵⁹⁾. Die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen, sowie Anwendungen und Erweiterungen der Sulfitreaktion in der Technik beschreibt H. Th. Bucherer²⁶⁰⁾. Einen Beitrag zur Bildung der Lackmusfarbstoffe ist die Untersuchung von Derivaten des Amino- orsellinsäureäthylesters²⁶¹⁾. Ein interessanter, dem Indirubin verwandter Farbstoff ist das sogen. Gallorubin²⁶²⁾, das durch Kondensation von Isatin und Dioxycumaranon entsteht und folgende Struktur besitzt:



(braunrote, grünschimmernde Nadeln).

Die Synthese des Nencki-Sieberschen Resaceteins (Dioxyphenylanhydromethoxy-1,4-benzopyranol) haben C. Bülow und Sautermeister ausgeführt²⁶³⁾. Der synthetische Farbstoff Gentianin besteht nach Formánek aus einem Gemisch von Methylen-

²⁵⁴⁾ A. Eibner u. Mitarbeiter, Berl. Berichte **37**, 3001, 3006, 3605.

²⁵⁵⁾ J. chem. soc. **85**, 1424, 1432.

²⁵⁶⁾ Berl. Berichte **37**, 3887.

²⁵⁷⁾ J. prakt. Chem. [2] **69**, 105; **70**, 19.

²⁵⁸⁾ Z. Farb.- u. Textilchem. **3**, 333.

²⁵⁹⁾ Moniteur Scient. [4] **19**, I, 25.

²⁶⁰⁾ J. prakt. Chem. **69**, 49; **70**, 345; Z. Farb.- u. Textilchem. **3**, 57, 77.

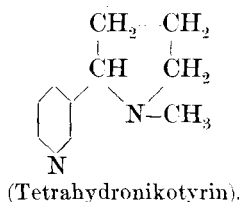
²⁶¹⁾ F. Henrich u. K. Dorschky, Berl. Berichte **37**, 1416.

²⁶²⁾ Feuerstein und Braß, Berl. Berichte **37**, 827.

²⁶³⁾ Berl. Berichte **37**, 354.

blau und Lauthschem Violett²⁶⁴). Von natürlichen Farbstoffen, die im vergangenen Jahre untersucht und zum Teil synthetisiert wurden, seien erwähnt das Brasilin und Hämatoxylin²⁶⁵), das Fisetin²⁶⁶), Quercetin²⁶⁷) und die Cochenillesäure²⁶⁸). Auf die Untersuchungen v. Kostaneckis über Flavindogenide kann nur verwiesen werden²⁶⁹). Eine neue Klasse von Farbstoffen aus Chinolin- α -carbonsäure fanden Besthorn und Ibele auf²⁷⁰).

Die Alkaloidchemie ist im Jahre 1904 am meisten durch die von A. Pictet und A. Rotschy ausgeführte Synthese des Nikotins gefördert worden; dieselbe gelang durch Reduktion von Dihydronikotyrinperbromid, das die Autoren schon früher synthetisch dargestellt hatten, und bestätigte die Pinnersehe Nikotinformel



Durch Spaltung des inaktiven Nikotins mittels Weinsäure entstand l-Nikotin, dessen sämtliche Konstanten mit denen des natürlichen l-Nikotins übereinstimmen; außerdem wurde d-Nikotin ($[\alpha]_D = +163,17^\circ$) gewonnen²⁷¹). Die beiden aktiven Alkaloide verhalten sich physiologisch verschieden (die l-Base ist ein doppelt so starkes Gift wie die d-Base).

Von anderen Alkaloiden, die weiter erforscht wurden, seien erwähnt das Morphin²⁷²), das Papaverin²⁷³), das Spartein²⁷⁴) das Lupinidin²⁷⁵) und das Yohimbin²⁷⁶). Die Digitogensäure und ihre Abbauprodukte untersuchten H.

²⁶⁴) Z. Farb.- u. Textilchem. **3**, 409.

²⁶⁵) Herzig und Pollak, Wiener Monatshefte **25**, 871.

²⁶⁶) v. Kostanecki, Lampe und Tambor; Berl. Berichte **37**, 784; vgl. auch Berl. Berichte **37**, 792 ff.

²⁶⁷) Dieselben, Berl. Berichte **37**, 1402.

²⁶⁸) Liebermann und Voswinkel; Berl. Berichte **37**, 3344.

²⁶⁹) Berl. Berichte **37**, 3169.

²⁷⁰) Berl. Berichte **37**, 1236.

²⁷¹) Berl. Berichte **37**, 1225.

²⁷²) L. Knorr; Über neue basische Spaltungsprodukte des Methylmorphimethins, Tetramethyläthylendiamin und Dimethylaminoäthyläther; Berl. Berichte **37**, 3494, 3506.

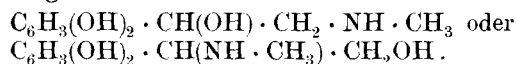
²⁷³) R. Pschorr, Überführung des Papaverins in eine vom Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase; Berl. Berichte **37**, 1926; vgl. Freund und Beck; Berl. Berichte **37**, 3321.

²⁷⁴) Wackernagel und Wollfenstein, Berl. Berichte **37**, 3238.

²⁷⁵) R. Willstätter und W. Marx; Berl. Berichte **37**, 2351.

²⁷⁶) L. Spiegel, Berl. Berichte **37**, 1759.

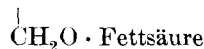
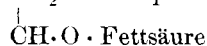
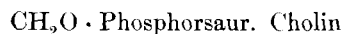
Kiliani und J. Schweissinger²⁷⁷). Die Einführung von Stickstoff in die Santoninmolekel ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$) in Form einer salzbildenden Gruppe führte E. Wedekind²⁷⁸) aus; pharmakologische Untersuchungen zeigten, daß die wurmtötende Wirkung nur dem Santonin (nicht den Isomeren und Aminoderivaten) zukommt. Von Stoffen, die eine physiologische Bedeutung haben, ist das Adrenalin (Suprarenin), das blutdrucksteigernde Prinzip der Nebenniere, von Interesse; die Konstitution dieses Stoffes ist jetzt dank der Untersuchungen von Abel, Aldrich, Pauly²⁷⁹), Friedmann²⁸⁰) und Stolz²⁸¹) mit einiger Sicherheit aufgeklärt worden; es handelt sich um ein stickstoffhaltiges Derivat des Brenzkachins:



Auch synthetische Versuche sind mit Erfolg in die Wege geleitet worden. Da die bei der Hydrolyse des Lecithins gewonnene Glycerinphosphorsäure



optisch-aktiv ist, akzeptieren Willstätter und Lüdecke²⁸²) die nachstehende Lecithin-formel:



Auch das Cholesterin wurde weiter erforscht²⁸³).

Bouveault und Locquin haben eine neue Synthese des r-Leucins durch Reduktion des α -Oximinoisobutylessigesters ausgeführt²⁸⁴).

Auf die neueren Forschungen auf dem Gebiete der Eiweißchemie brauche ich nicht einzugehen, da dieselben in dieser Zeitschrift²⁸⁵) bereits von A. Kossel besprochen sind; hinzuzufügen ist nur, daß Emil Fischer inzwischen seine Studien über Polypeptide fortgesetzt und Di-, Tri-, Tetra- und Pentapeptide gewonnen hat; ebenso auch Derivate der α -Pyrrolidincarbonsäure²⁸⁶). Dipeptide wurden durch Pankreassaft gespalten und Proteinstoffe hydrolysiert²⁸⁷). Die Hydrolyse des Kaseins durch Salzsäure führt nach

²⁷⁷) Berl. Berichte **37**, 1215.

²⁷⁸) Z. physiol. Chem. **43**, 240.

²⁷⁹) Berl. Berichte **37**, 1385.

²⁸⁰) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 92.

²⁸¹) Berl. Berichte **37**, 4149.

²⁸²) Berl. Berichte **37**, 3753.

²⁸³) Diels und Abderhalden, Berl. Berichte **37**, 3092; Wiedaus und Stein, Berl. Berichte **37**, 3699.

²⁸⁴) Bll. Soc. chim. Paris [3] **31**, 1180.

²⁸⁵) **17**, 948.

²⁸⁶) Berl. Berichte **37**, 2486, 3062 ff.

²⁸⁷) Berl. Berichte **37**, 3103; Z. physiol. Chem. **42**, 540.

Skraup zu Diaminodicarbonsäuren und Aminoxympolycarbonsäuren²⁸⁸). Die Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß (Synthese der sog. Skatolcarbonsäure) und die Quelle der Kynurensäure hat A. Ellinger studiert²⁸⁹). Studien über die Konstitution des Histidins hat H. Pauly begonnen²⁹⁰).

Von im Berichtsjahre erschienenen Büchern und Monographien organisch-chemischen Inhalts seien die folgenden aufgeführt: V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie (2 Bände); Bd. II Teil 2 von P. Jacobson und A. Reisert. Bd. II Teil 1 und 2 jetzt vollständig. Leipzig 1902—1904. P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Teil II: 1900—1902, Berlin 1904. L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 6. verbess. Auflage, Leipzig 1904. J. Schmidt, Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und Kohlenstoffs, Berlin 1904. F. Ullmann, Travaux pratiques de Chimie organique, Paris 1904. A. F. Hollemann, Lehrbuch der organischen Chemie, 3. verbesserte Auflage, Leipzig 1904. R. Kobert, Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen, Stuttgart 1904. J. Schmidt²⁹¹), Die Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904, Stuttgart 1904. H. Bauer, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Teil III: Carbocyclische Verbindungen, Leipzig 1904. E. Wedekind, Stereochemie, Leipzig 1904. H. Meyer, Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen, 2. vermehrte und umgearbeitete Auflage, Berlin 1904. C. Oppenheimer, Grundriß der organischen Chemie, 3. Auflage. E. O. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 3. völlig umgearbeitete Auflage, Braunschweig 1904. O. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, 2. vollständig neu bearbeitete Auflage, Braunschweig 1904. Lassar-Cohn, Allgemeine Gesichtspunkte für organisch-chemisches Arbeiten, Hamburg 1904. J. Möller, Die elektrochemische Reduktion der Nitroderivate organischer Verbindungen in experimenteller und theoretischer Beziehung, Halle 1904. H. Bucherer, Die Teerfarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden, Leipzig 1904. G. Cohn, Die Riechstoffe, Braunschweig 1904. M. Guerbet, La Tropine et ses dérivés, Paris 1904. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904. M. Berthelot und E. Jungfleisch, Traité élémentaire de chimie

organique, 4. édition, Vol. II, Paris 1904. C. A. Bischoff, Materialien der Stereochemie in Form von Jahresberichten bearbeitet, 2 Bände (1894—1902), Braunschweig 1904. H. Kauffmann²⁹¹), Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chem. Verbindungen, Stuttgart 1904. J. Schmidt, Die Chemie des Pyrrols und seiner Derivate, Stuttgart 1904. A. Hantzsch, Grundriß der Stereochemie, 2. vermehrte und verbesserte Auflage, Leipzig 1904. F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Auflage. Ergänzungsbände, redigiert von P. Jacobson, Hamburg 1904.

Herrn Dr. A. Koch, der mich bei der Zusammenstellung der Literatur unterstützt hat, danke ich auch an dieser Stelle für seine Mitwirkung.

Tübingen, im März 1905.

Über die Löslichkeit der Eisenoxyde in Flußsäure¹).

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Labor. f. angew. Chemie der Universität Leipzig.)

VON ERNST DEUSEN.

(Eingeg. 17./4. 1905.)

1. Über die Löslichkeit von Hammerschlag und Eisenoxyd in Flußsäure und in Salzsäure.

Im Jahre 1896 hat Stahl in dieser Z. S. 225 sehr beachtenswerte Angaben über die Verwendbarkeit der technischen Flußsäure in der Eisenindustrie und über die Gehaltsbestimmung dieser Säure gemacht, Angaben, die besonders in der deutschen Industrie nicht die Beachtung gefunden haben, wie sie es verdienen. Ich vermute, daß einen Teil der Schuld daran die Chemiker tragen, welche die Nachteile der Flußsäure recht wohl kennen, dagegen nicht ihre Vorzüge. Die Vorteile, die das Arbeiten mit dieser Säure in der Eisenindustrie bringt, sind nach Stahl folgende. Man benutzt die verd. Flußsäure zum Reinigen der Eisengegenstände von Sand und Rost, da sie es schneller und glatter als alle anderen Säuren bewirkt. Sie löst auch den harten Hammerschlag merkwürdigerweise viel rascher auf als z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure. Dieses Loslösen geht auch ohne großen Materialschaden vor sich, da die Flußsäure zunächst nur die Deckschicht auf den Eisengegenständen, die aus Sand, Hammerschlag oder Rost bestehen kann, wegschafft, während andere Säuren die sandigen Bestandteile nur dadurch beseitigen können, daß sie das darunter befindliche Metall auflösen. Auch ist die Oberfläche des mit Flußsäure behandelten Metalls viel reiner, wodurch es zu manchen Zwecken, wie zum Vernickeln, Verzinnen usw. namentlich von Gußstücken viel geeigneter wird.

Das knappe, aber doch so überaus wichtige Beobachtungsmaterial Stahls habe ich zu

²⁸⁸) Z. physiol. Chem. **42**, 274.

²⁸⁹) Berl. Berichte **37**, 1801.

²⁹⁰) Z. physiol. Chem. **42**, 508.

²⁹¹) Ahrens'sche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. IX, Heft 8, Stuttgart 1904.

¹) Aus der Habilitationsschrift des Verf., Leipzig, 1904.