

Bei den hier mitgetheilten Arbeiten wurde ich von den HHrn. Dr. G. van Oordt und Dr. M. Rüdiger vortrefflich unterstützt, und möchte denselben auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen. Auch bin ich wieder der Firma E. Merck in Darmstadt für ihre werthvolle Hülfe zu grossem Danke verpflichtet.

Heidelberg, April 1904.

308. A. Angeli: Neue Untersuchungen über Diazofettsäuren.

(Eingegangen am 2. Mai 1904.)

Die unter diesem Titel im letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ erschienene interessante Abhandlung von Th. Curtius und R. Müller veranlasst mich, zu bemerken, dass Betrachtungen, welche der von diesen Autoren (auf Seite 1264) aufgestellten Regel ähnlich sind, von mir schon vor 11 Jahren²⁾ publicirt wurden. Dieselben beziehen sich ebenfalls auf den Einfluss, welchen die Gruppen CO und COOR auf die Beständigkeit der Diazoverbindungen ausüben, die durch Behandlung der primären Amine mit salpetriger Säure entstehen³⁾.

Ich will hinzufügen, dass meine Regel, die noch allgemeiner gehalten ist, seitdem durch die Untersuchungen von Curtius selber über das Aminoacetonitril⁴⁾ und von v. Pechmann über die Aminomethandisulfosäure bestätigt wurde⁵⁾. Ich selbst habe neuerdings⁶⁾ durch

¹⁾ Diese Berichte 37, 1261 [1904].

²⁾ Das Diazoacetophenon ist von mir und nicht von Curtius und Thun zum ersten Male dargestellt worden, wie dies nach oben genannter Abhandlung scheinen könnte, in welcher — jedenfalls durch ein Versehen — auf S. 1264, Zeile 9 von oben, hinter »Diazoacetophenon« der Citatenhinweis ⁶⁾ statt ⁷⁾ sich findet. Bei dieser Gelegenheit möchte ich für die Geschichte der fetten Diazoverbindungen hervorheben, dass der Diazocampher, den ich aus dem Aminocampher von Claisen und Manasse durch Einwirkung von salpetriger Säure bereitet habe, sicher wohl mit dem Diazocampher, den R. Schiff und Meissen aus dem sogenannten Camphimid erhielten, identisch ist. Dieser Körper besitzt, wie ich und Rimini gezeigt haben, alle Eigenschaften der Diazoester und giebt wie diese Hydrazin. Die erste aliphatische Diazoverbindung wäre daher von R. Schiff und P. Meissen im Jahre 1881 in Modena dargestellt worden (Gazzetta chimica 11, 171).

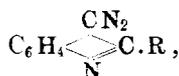
³⁾ Gazzetta chimica 23, II, 345.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2489 [1898].

⁵⁾ Diese Berichte 28, 2374 u. f. [1895].

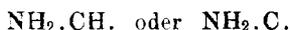
⁶⁾ Rendiconti Accademia Lincei, Vol. 13, S. 258 [1904].

Einwirkung von salpetriger Säure auf die β -Aminoindole Diazoverbindungen, wahrscheinlich folgender Struktur:

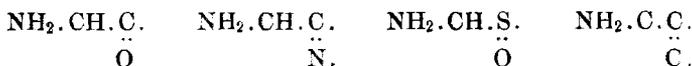


erhalten.

Wenn man die Constitutionsformeln der Aminoverbindungen, welche im Stande sind, Diazoderivate zu liefern, mit einander vergleicht, so kommt man zu dem Schlusse, dass sie alle die Gruppen



enthalten, welche mit einem Paare von Atomen verkettet sind, die eine mehrfache Bindung enthalten:



Palermo, Universität, 24. April 1904.

309. W. Tschelinzeff: Ueber die Analogie zwischen den organischen Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen.

(Eingegangen am 16. April 1904.)

In den letzten 2—3 Jahren ist die Einwirkung der Grignard'schen magnesiumorganischen Verbindungen vom Typus RMgX auf die verschiedensten Repräsentanten, vorwiegend der organischen Chemie, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Eine vergleichende Uebersicht der Resultate dieser Einwirkung auf sauerstoffhaltige Verbindungen einerseits und die entsprechenden Stickstoffverbindungen andererseits (wie ich es weiter unten ausführe), bringt auf den Gedanken, dass eine Analogie zwischen diesen Verbindungen bestehen muss; Letztere wird auch durch die von mir angestellten Versuche bestätigt, indem die auf Grund dieser Analogie gezogenen Schlüsse mit den Thatsachen übereinstimmen.

Die Thatsachen, welche mich zu dieser Folgerung brachten, waren folgende:

I. Bei Zerlegung der magnesiumorganischen Verbindungen durch Wasser verläuft, wie Grignard¹⁾ zuerst gezeigt hat, die Reaction folgendermaassen:



¹⁾ Thèses »Sur les Combinaisons organomagnésiennes mixtes et leur applications à des synthèses« (L'Univ. de Lyon), 1901.