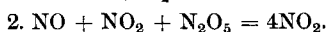
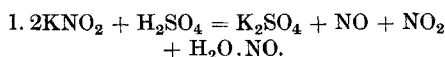


oder Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien absorbieren läßt. Beim Zusammentreffen mit diesen Mitteln tritt eine sehr lebhafte Absorption des Salpetersäuredampfes ein und der dissoziierte Teil dieses Dampfes vermag dadurch sofort wieder neue Mengen von Salpetersäure zu bilden, so daß selbst bei höheren Temperaturen, z. B. bei 250°, bei denen nur ein verhältnismäßig geringer Teil der Salpetersäure in undissoziiertem Zustande beständig ist, eine überaus rasche Absorption der gesamten Salpetersäure erfolgt. Dadurch wird zugleich die Temperatur des Absorptionsmittels so hoch gehalten, daß das bei dem Verfahren eingeführte und bei der Salzbildung wieder freiwerdende Wasser in Dampf-Form entweicht. Auf diese Weise erhält man praktisch nur aus Nitrat bestehende feste Produkte, während bekanntlich bei der Absorption von nitrosen Gasen ohne Wasserzufuhr Gemische von Nitrat und Nitrit und zwar z. B. bei 250° etwa äquimolekulare Mengen beider Salze entstehen.

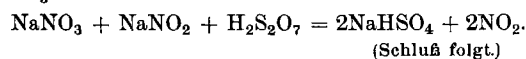
Das wären die wichtigsten Fortschritte, welche die junge elektrische Salpeterindustrie im verflossenen Jahre zu verzeichnen hatte.

Im Anschluß daran wäre hier noch ein Verfahren zur Darstellung von Stickstoffdioxid von Paul Winand-Köln⁵³⁾ zu erwähnen.

Dieses Verfahren beruht auf 2 Reaktionen:



Praktisch wird die Reaktion so ausgeführt, daß man äquimolekulare Mengen von Natriumnitrit und -nitrat zusammenschmilzt und mit Oleum von 45% SO_3 umsetzt:



Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1908.

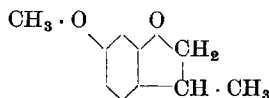
Von E. WEDEKIND-Tübingen.

(Schluß von S. 1380.)

4. Heterocyclische Verbindungen.

Die im Berichtsjahr erschienenen Arbeiten aus diesem Gebiete sind so zahlreich, daß ich mich mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum auf einen ganz kurz gefaßten Überblick beschränken muß.

Fünfgliedrige Ringsysteme: v. Kostaniecki und V. Lampe²⁷⁴⁾ haben mit Studien in der Cumarangruppe begonnen und das 5-Methoxy-2-methylcumaran



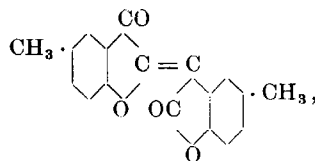
synthetisiert. Homologe des Cumaranonns bereiteten K. Fries und G. Finck²⁷⁵⁾; durch

⁵³⁾ Nr. 193 696; diese Z. **21**, 412 (1908).

²⁷⁴⁾ Berl. Berichte **41**, 1335.

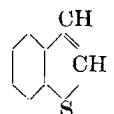
²⁷⁵⁾ a. a. O. **41**, 4271.

Oxydation derselben entstehen gelbe bis rote Körper. Durch Kondensation von 4-Methylcumaranon mit 4-Methyldiketocumaranon entsteht der 1,2-Bis-[4-methylcumaran]-indigo

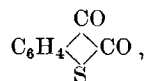


ein orangegefärbtes Sauerstoffisologes des Dimethylindirubins. Diese und ähnliche indigoide Verbindungen mit dem Cumaranonrest scheinen nicht verküppbar zu sein²⁷⁶⁾.

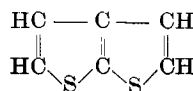
Das Thionaphthen



die Muttersubstanz des Thioindigorots, haben A. Bezdrík, P. Friedländer und P. Königer²⁷⁷⁾ durch Reduktion des synthetischen Oxythionaphthens dargestellt; es ist eine krystallinische, bei 32° schmelzende Masse, welche wie unreines Naphthalin riecht und sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe löst; von den zahlreichen Derivaten sei erwähnt das 2,3-Thionaphthenchinon



das Analogon des Isatins ist; es liefert z. B. mit o-Phenylendiamin Chinoxalinderivate. Thionaphthen-derivate wurden auch aus Styrolverbindungen und Thionylchlorid synthetisiert²⁷⁸⁾. Eine neue Synthese des Thiophthens



erreichte G. Capelle²⁷⁹⁾ durch Einwirkung von Schwefel auf Acetylen.

Das natürliche Oxypyrolin (Oxypyrolidin- α -carbonsäure) kann das Hydroxyl nur in γ - oder β -Stellung enthalten²⁸⁰⁾. Die Phenylhydrazone der einfachen, gesättigten hydroaromatischen Ringketone können nach W. Borsche²⁸¹⁾ im Sinne der Fischerschen Indolsynthesen in Tetrahydrocarbazolderivate übergeführt werden, welche einerseits die Hexahydroderivate und andererseits durch Wasserstoffabspaltung die eigentlichen Carbazole liefern. Die Pyrazolgruppe hat wieder

²⁷⁶⁾ K. Fries u. G. Fink, a. a. O. **41**, 4284.

²⁷⁷⁾ a. a. O. **41**, 227.

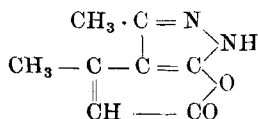
²⁷⁸⁾ G. Barger u. A. J. Ewins, J. chem. soc. **93**, 2086.

²⁷⁹⁾ Bll. Soc. chim. [4] **3**, 150.

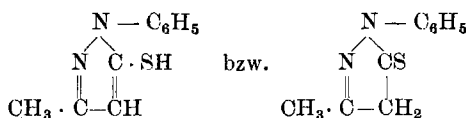
²⁸⁰⁾ H. Leuchs u. H. Felser, Berl. Berichte **41**, 1726.

²⁸¹⁾ Liebigs Ann. **359**, 49.

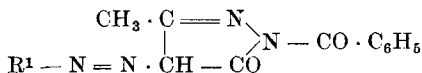
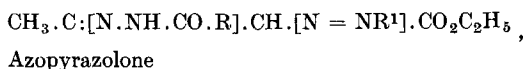
ausgiebige Bearbeitung gefunden; die Existenz von Pyrazollactonen wie



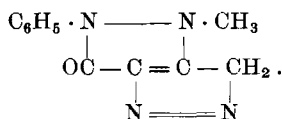
haben Ludwig Wolff und W. Schreiner²⁸²⁾ sichergestellt; C. Bülow und F. Schaub schlagen für diese Verbindungen die Bezeichnung 1,2-Pyrazo-6,7-pyron vor²⁸³⁾. A. Michaelis²⁸⁴⁾ hat seine Untersuchungen über 3-Pyrazolone fortgesetzt und mit W. Willert²⁸⁵⁾ Beiträge zur Kenntnis des 1,3-Diphenyl-5-pyrazolons und seiner 1-Nitroverbindung geliefert. Es gelang jetzt auch, die Muttersubstanzen der Thiopyrine, die Thiopyrazolone zu isolieren²⁸⁶⁾; das Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon



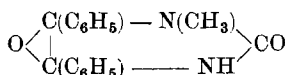
entsteht z. B. aus dem Chlormethylat des Benzoylthiopyrazolons durch Verseifung; die Thiopyrazolone verhalten sich wie die Thiophenole. Bülow und Schaub²⁸⁷⁾ haben aus den 1,2-Azoacylhydrazonen des Acetessigesters



erhalten; die durch Abspaltung des Benzoylrestes entstehenden Azopyrazolone bilden sich auch aus Arylazoacetessigester und Hydrazin. Durch Einwirkung von Nitrosodimethylamin auf 4-Aminoantipyrin entsteht²⁸⁸⁾, im Gegensatz zu den Angaben des D. R. P. Nr. 203 753, unter Abspaltung von Dimethylamin (nicht von Stickstoff) das 1-Phenyl-2-methyl-3,4-pyrazo-5-pyrazolon

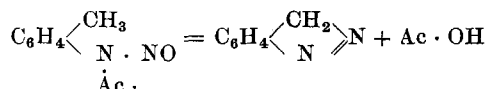


Die eigenartige Aufspaltung des Imidazolringes beim Amarin und Anisin, welche zu Abkömmlingen des Stilbendiamins führt, klärten Otto Fischer und G. Prause auf²⁸⁹⁾. Glyoxalinderivate, wie

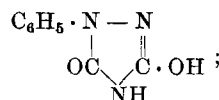


entstehen nach H. Biltz²⁹⁰⁾ durch Einwirkung der Methylharnstoffe auf Benzil; in bezug auf die Nomenklatur dieser Körperklasse wurden besondere Vorschläge gemacht.

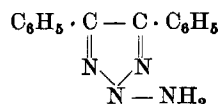
Azinpurine entstehen aus 4,5-Diaminopyrimidinen mit o-Diketonen oder α-Ketonsäuren²⁹¹⁾. Eine bequeme Bildung von Indazolkörpern aus o-methylierten Anilinasen erhielten P. Jacobson und L. Huber²⁹²⁾ durch Zersetzung der N-Nitrosoverbindungen der acylierten Amine in indifferenten Lösungsmitteln; der Acylrest wird hierbei als Säure abgespalten:



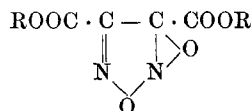
Phenylurazol reagiert hauptsächlich nach folgender Formel



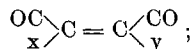
außerdem befinden sich im Gleichgewicht geringe Mengen von zwei tautomeren Formen²⁹³⁾. Der bisher als Diphenylosotetrazin aufgefaßte Körper ist nach R. Stollé²⁹⁴⁾ in Wirklichkeit Diphenyl-N-aminoosotriazol



Die Arbeiten aus dem Indigogebiet sind Gegenstand des Berichtes über Farbenchemie; es sei infolgedessen hier nur auf die wichtigsten Publikationen verwiesen: Einen neuen Weg in die Indigogruppe — ausgehend von einem Furoxanderivat



und zunächst zum α-Isatoxim führend — gaben H. Wieland und Erw. Gmelin²⁹⁵⁾ an. P. Friedländer hat in einer Reihe von Abhandlungen²⁹⁶⁾ Darstellung und Eigenschaften der sogen. indigoiden Farbstoffe beschrieben; diese asymmetrischen Analoga des Indigos sind durch nachstehende Atomgruppierung charakterisiert:



der ringförmige Komplex kann sowohl aliphatischer wie aromatischer Natur sein, x und y Kohlenstoff,

²⁹⁰⁾ Berl. Berichte **41**, 167.

²⁹¹⁾ F. Sachs u. G. Meyerheim, Berl. Berichte **41**, 3957.

²⁹²⁾ a. a. O. **41**, 660.

²⁹³⁾ S. F. Acree u. G. H. Shadinger, Am. Chem. J. **39**, 124.

²⁹⁴⁾ J. prakt. Chem. [2] **78**, 544.

²⁹⁵⁾ Berl. Berichte **41**, 3512.

²⁹⁶⁾ Vgl. a. a. O. **41**, 772, 1035; Wiener Monatshefte **29**, 359, 375, 387.

²⁸²⁾ Liebigs Ann. **358**, 267.

²⁸³⁾ Berl. Berichte **41**, 1945.

²⁸⁴⁾ Liebigs Ann. **358**, 127.

²⁸⁵⁾ a. a. O. **358**, 171.

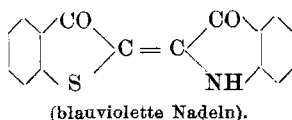
²⁸⁶⁾ A. Michaelis, a. a. O. **361**, 251.

²⁸⁷⁾ Berl. Berichte **41**, 2355.

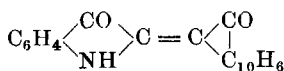
²⁸⁸⁾ Fr. Stollé, a. a. O. **41**, 3849.

²⁸⁹⁾ J. prakt. Chem. [2] **77**, 125.

Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bedeuten. Ein Beispiel ist der 2-Thionaphthen-2-indolindigo (aus Dibromoxythionaphthen und Indoxyl)



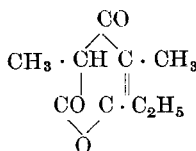
Acenaphthenindolindigo:



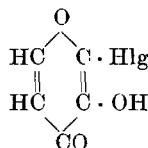
(violetter Farbstoff mit ebenfalls violetter Küpe)

bereitete Armin Grob²⁹⁷⁾.

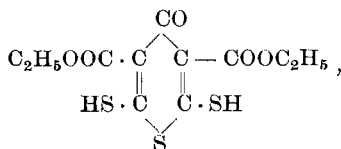
Sechsgliedrige Ringsysteme. Pyrononsynthesen mit Hilfe der „Tertiärbasenreaktion“ führten E. Wedekind und J. Haeußermann²⁹⁸⁾ aus; das Propionylehlorid liefert bei der Chlorwasserstoffentziehung ein Kondensationsprodukt von der dreifachen Molgröße des zuerst gebildeten Monomethylketens; dasselbe erwies sich als ein Pyronon ohne sauerstoffhaltige Seitenkette, als α' -Äthyl- β,β' -dimethylpyronon:



Die Konstitution der Halogenverbindungen des 3-Oxy- γ -pyrons (Pyromekonsäure) entspricht folgendem Formelbilde²⁹⁹⁾:

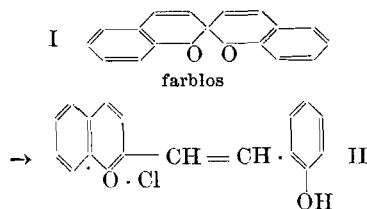


Derivate des Thio- γ -pyrons sind nach H. Apitzsch³⁰⁰⁾ die Produkte der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone; Acetondicarbonsäureester liefert z. B. folgenden Körper:

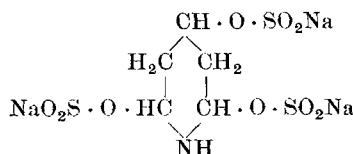


aus dem durch Reduktion Tetrahydrothiopyrondicarbonsäureester gebildet wird. Die Umwandlung von Cumarinen in Cumarinsäuren und o-Cumarinsäuren, sowie die Reduktion von Cumarin mit Zinkstaub in alkalischer Lösung untersuchte K. Fries³⁰¹⁾ mit W. Klostermann bzw. G. Ficke-

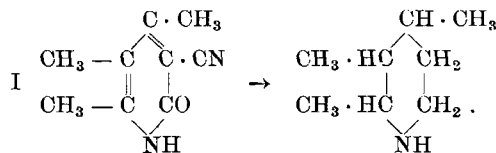
wirth. Basische Cumarinabkömmlinge stellten C. Bülow und Th. Sprösser³⁰²⁾ aus Benzyläthyl-m-aminophenol und 1,3-Ketocarbonsäureestern her. Synthesen in der Flavongruppe führte J. Tambor³⁰³⁾ aus. Diphenospiropyran nennen H. Decker und H. Felser³⁰⁴⁾ einen sauerstoffhaltigen Doppelring (I) aus Dicumarketon, welches mit konz. Säuren in ein Phenopyryliumsalz (II) übergeht:



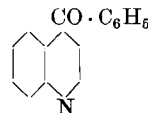
Pyridinderivate lagern nach Hans Th. Bucherer und J. Schenkel³⁰⁵⁾ wie die Schiffischen Basen Natriumdisulfit an; hierbei bilden sich jedoch keine Sulfosäuren, sondern sehr labile Schwefligsäureester, welche leicht aufgespalten werden unter Abscheidung des Stickstoffes als Ammoniak. Wahrscheinlich bildet sich das Trischwefligsäureestersalz des $\alpha', \gamma', \alpha'$ -Trioxypyridins



Neue Isomere des Coniins gewann J. Guareschi³⁰⁶⁾ durch Reduktion von Cyantrimethylpiperidonon; ein solches (I) liefert z. B. ein Trimethylpiperidin (II)



Bz-Chinolinmercaptane entstehen durch Reduktion der entsprechenden Bz-Chinolinsulfchloride³⁰⁷⁾. Ein Chinolinphenylketon



bildet sich bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Cinchoninsäureäthylester neben Chinolyldiphenylcarbinol³⁰⁸⁾. Die Richtigkeit der Äthylrotformel von Mieth und Book³⁰⁹⁾

³⁰²⁾ Berl. Berichte **41**, 487.

³⁰³⁾ a. a. O. **41**, 787; vgl. St. v. Kostaniecki, a. a. O. **41**, 783.

³⁰⁴⁾ a. a. O. **41**, 2997.

³⁰⁵⁾ a. a. O. **41**, 1346.

³⁰⁶⁾ Vgl. Chem. Zentralbl. 1908, II, 1443. sowie G. Issoglio, a. a. O. 1445.

³⁰⁷⁾ A. Edinger, Berl. Berichte **41**, 937.

³⁰⁸⁾ P. Remfry u. H. Decker, Berl. Berichte **41**, 1007.

³⁰⁹⁾ Vgl. a. a. O. **37**, 2008 (1904).

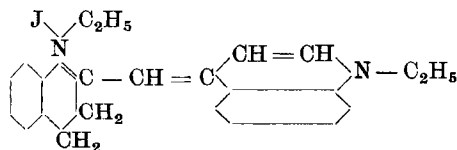
²⁹⁷⁾ Berl. Berichte **41**, 3331.

²⁹⁸⁾ a. a. O. **41**, 2297.

²⁹⁹⁾ J. Compagno, Atti R. Acc. d. Linc. Roma [5] **17**, I, 73.

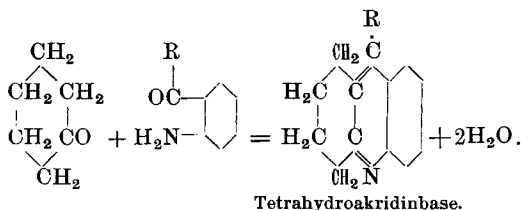
³⁰⁰⁾ Berl. Berichte **41**, 4028, 4039, 4047.

³⁰¹⁾ Liebigs Ann. **362**, 1, 30.



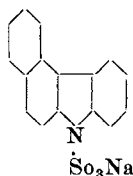
wurde durch neuere Untersuchungen von E. Vongerechten und C. Höfchen³¹⁰⁾ bestätigt.

Nach W. Borsche³¹¹⁾ führen die Kondensationen von aromatischen o-Aminoaldehyden und -ketonen mit solchen hydroaromatischen Ketonen, die neben dem Carbonyl eine Methylengruppe enthalten, zu Tetrahydroacridinen:



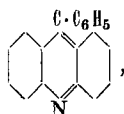
Durch Oxydation der Tetrahydroverbindung gelangt man zum Acridin selbst.

Durch Einwirkung von Hydrazinen auf α -Naphthole bei Gegenwart von Disulfid erhielten H. Th. Bucherer und Fr. Seyde sulfaminsaure Salze des Phenonaphthocarbazols



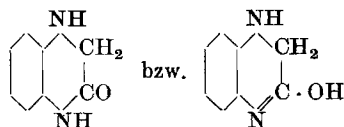
(vgl. J. prakt. Chem. [2] 77, 403.)

Einige Derivate des 9-Phenylacridins



insbesondere Salze des N-Methyl-9-phenyl-2-oxy-acridiniums, stellten F. Kehrman und A. Stépanow³¹²⁾ her.

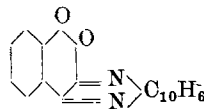
Phenylchinoxaline gewannen Otto Fischer und F. Römer³¹³⁾ durch Kondensation von Isonitrosoacetophenon mit o-Phenyldiaminen. Das 2-Oxy-3,4-dihydrochinoxalin



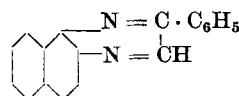
läßt sich aus o-Phenyldiamin zwar nicht unter Verwendung von Chloressigsäureester, wohl aber mittels Chlor- oder Bromessigsäure in Gegenwart von Zinkstaub gewinnen³¹⁴⁾.

Chinazolone untersuchten M. T. Bögert und W. Klaber³¹⁵⁾.

Die Azine sind wieder vielfach bearbeitet worden; die Naphthazine können wie die Naphthophenazine zu Chinoxalinen abgebaut werden: das sym. α, β -Naphthazin bildet bei der Oxydation mit Chromsäure zunächst eine Diketo-Verbindung

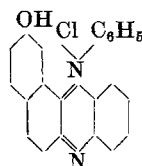


welche einerseits mit o-Phenyldiamin zum $\alpha, \beta, \beta, \alpha$ -Naphthophenazin-s-naphthazin kondensiert werden kann, andererseits durch Kochen mit Natronlauge in eine Chinoxalincarbonsäure übergeht, die bei der Destillation α -Phenyl-naphthochinoxalin

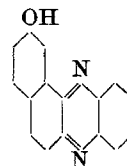


liefert³¹⁶⁾.

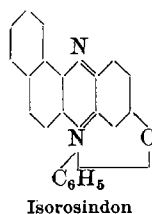
Azoniumverbindungen und Azine aus 7-Oxy- β -naphthochinon gewannen F. Kehrman und R. Brunel³¹⁷⁾ durch Einwirkung von Phenyl-o-phenyldiamin oder nichtsubstituierten o-Phenyldiamin; die beiden hauptsächlichsten Reaktionsprodukte sind:



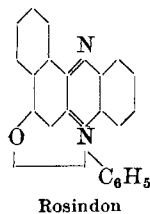
6-Oxy-N-phenylisonaphtho-phenazoniumchlorid und 9-Oxynaphthophnazin.



Die von F. Kehrman und K. L. Stern³¹⁸⁾ untersuchten Reaktionen des Rosindons, Isorosindons und ihrer Leukoverbindungen mit Essigsäureanhydrid sind nur unter Zugrundelegung der „Phenolbetainformeln“:



Isorosindon



Rosindon

zu deuten.

Beiträge zur Kenntnis der Prasindone lieferten F. Kehrman und R. Schwarzenbach³¹⁹⁾; es sei hier nur erwähnt, daß das Phenonaphthoprasindon in zwei Hydraten, einem blaugrünen und einem rotbraunen existiert, und daß

³¹⁰⁾ a. a. O. 41, 3054.

³¹¹⁾ a. a. O. 41, 2203.

³¹²⁾ a. a. O. 41, 4133.

³¹³⁾ a. a. O. 41, 2350.

³¹⁴⁾ S. Motylewski, a. a. O. 41, 800.

³¹⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. 30, 807.

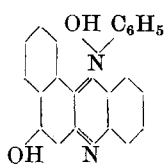
³¹⁶⁾ Otto Fischer u. E. Schindler, a. a. O. 41, 390.

³¹⁷⁾ a. a. O. 41, 1832.

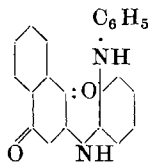
³¹⁸⁾ a. a. O. 41, 12.

³¹⁹⁾ a. a. O. 41, 472.

letzterem nunmehr die Konstitution eines offenen Anilinochinonderivates zugeschrieben wird; man hat daher die folgenden beiden Formeln:

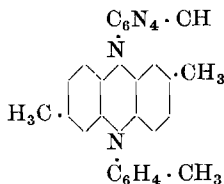


blaugrün

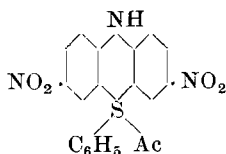


rotbraun

Bei der Säurespaltung der Tetraarylhydrazine, die schon oben in dem Abschnitt „Benzolderivate“ erwähnt wurden, treten nach H. Wieland³²⁰⁾ ditiertäre Phenazinderivate auf, die als Perazine bezeichnet werden, z. B. eine Verbindung der folgenden Formel:



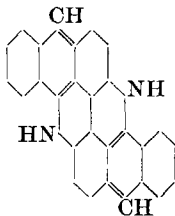
Die ersten Repräsentanten der S-Phenylphenazothioniumgruppe



erhielten L. Smiles und Th. P. Hilditch³²¹⁾ durch Kondensation von α -Dinitrodiphenylamin-sulfoxyd mit Phenetol.

Beiträge zur Kenntnis der Thiazine lieferte R. Gnehm³²²⁾ durch eine Untersuchung der Derivate des Tetraäthylthionins.

In Fortsetzung seiner Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren beschrieb Roland Scholl³²³⁾ die Reduktionsprodukte des Flavanthrens und die Beziehungen zwischen ihrer Farbe und Konstitution; es wurden im ganzen sieben Reduktionsprodukte beobachtet, darunter die sauerstofffreie braune Stammbase des Farbstoffs, das Flavanthrin:



Endlich sei darauf hingewiesen, daß William H. Perkin jun. und R. Robinson³²⁴⁾ dem

³²⁰⁾ a. a. O. **41**, 3478.

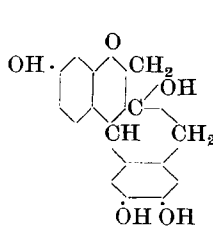
³²¹⁾ J. chem. soc. **93**, 145 u. 1687.

³²²⁾ J. prakt. Chem. [2] **76**, 471, 489.

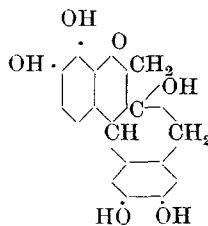
³²³⁾ Berl. Berichte **41**, 2304; vgl. auch R. Scholl u. W. Neovius, a. a. O. **41**, 2534.

³²⁴⁾ J. chem. soc. **93**, 489; vgl. auch 1085.

Brasilin und Hämatoxylin folgende Konstitutionsformeln zuerteilt haben:

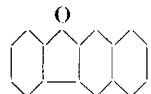


Brasilin



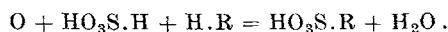
Hämatoxylin.

Das Brasan, ein Umwandlungsprodukt der Muttersubstanz des Brasilins



haben St. v. Kostaniecki und V. Lampe³²⁵⁾ aus Naphthalin synthetisiert.

Die Fortschritte der Alkaloidchemie sind bereits in dem Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie³²⁶⁾ besprochen werden; ich beschränke mich daher auf den Hinweis, daß an einem Alkaloid, nämlich dem Strychnin, ein neues Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren aufgefunden wurde. H. Leuchs und W. Schneider³²⁷⁾ beobachteten, daß sich aus Strychnin und schwefliger Säure in Gegenwart von Braunstein eine Monosulfosäure bildet, eine Reaktion, die analog der Dithionatbildung auf der Aboxydation eines beweglichen Wasserstoffatoms beruht nach dem Schema:



Strychninsulfosäuren sind auf dem gewöhnlichen Wege kaum darzustellen.

Tübingen, im April 1909.

Zur Harzbestimmung in Sulfitzellstoffen.

Von Dipl.-Ing. A. STEINSCHNEIDER.

Angeregt durch die Arbeit des Herrn Dr. Oppermann (Diese Z. **2**, 436 [1909]) habe ich mich eingehender mit der Harzbestimmung in Sulfitzellstoffen befaßt. Da ich aber nicht den Harzgehalt verschiedener Zellstoffe miteinander vergleichen, sondern den Unterschied zwischen dem Äther- und Alkoholextrakt bei dem gleichen Zellstoffe feststellen wollte, wählte ich als Ausgangsmaterial für meine Untersuchung einen harzreichen Abfallstoff. Dieser enthielt auf absolut trocknen Stoff gerechnet

³²⁵⁾ Berl. Berichte **41**, 2373.

³²⁶⁾ Vgl. F. Flury, diese Z. **22**, 778, 818, 872 u. 921.

³²⁷⁾ a. a. O. **41**, 4393.