

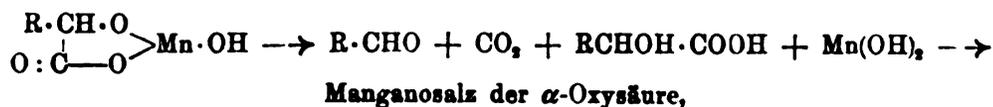
der α - und β -Verb., der *Keto- und Enolform des β -Benzyliminobuttersäureesters*, existiert im fl. Zustande ein Gleichgewicht. Die relativen Mengen der beiden Isomeren bei diesem Gleichgewicht ändern sich mit der Erhöhung der Temp. rasch zugunsten der β -Verb. Wenn umgekehrt beim Sinken der Temp. diese Änderung im entgegengesetzten Sinne verläuft, so ist schließlich die Löslichkeit der α -Verb. nicht mehr ausreichend, sie scheidet sich aus der fl. M. ab, und infolgedessen tritt eine sehr weitgehende Umwandlung in diesem Sinne ein. Die Richtigkeit dieser Schlüsse wird dadurch bestätigt, daß in einer Probe, die beide Isomeren enthält, bei geeigneter mittlerer Temp. (um 53°) zwei Phasen, die flüssige und die feste, auf die Dauer erhalten bleiben. — Die früher gemachte Beobachtung, daß die geschmolzene β -Verb. beim Aufbewahren im Dunkeln leicht wieder erstarrt, führte den Vf. zu der Vermutung, daß ein Übergang in die Ketoform nicht stattfindet. Diese Annahme ist unrichtig. Ferner ist durch den Nachweis, daß für den Übergang der β - in die α -Verb. die Anwesenheit des Lichtes nicht Vorbedingung ist, der früher ausgesprochenen Ansicht über die energetischen Beziehungen der beiden Isomeren die Stütze entzogen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 396—401. 10/3. [3/2.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. M. Nelson und W. V. Evans, *Die elektromotorische Kraft in Zellen, die nichtwässrige Flüssigkeiten enthalten*. Vf. verglichen den elektrischen Widerstand von trockenem Äther, einer äth. Lsg. von Äthylbromid und einer Lsg. von Äthylbromid in trockenem Äther-Bzl.-Gemisch mit dem Widerstand derselben Lösungsmittel u. Lsgg., wenn sie wechselnde Mengen der Verb. von Äther mit Magnesium-Äthylbromid (*Grignardsches Reagens*) enthielten. Im letzteren Falle wurden kleinere Werte erhalten; die genannte Mg-Verb. setzt also den Widerstand von nichtwss. Lösungsmitteln herab. Bekanntlich gelingt es nicht, auf gewöhnlichem Wege die EMK. von gewöhnlichen wss. Zellen zu bestimmen, in denen der Widerstand zwischen den Elektroden zu groß ist; es ist hier sehr oft nötig, den Widerstand durch Zugabe eines Elektrolyten zu verringern. Es erschien daher interessant, in einer gewöhnlichen Zink-Platinzelle mit verd. wss. Lsg. einer S. zwischen den Elektroden das Zink durch *Magnesium* zu ersetzen und an Stelle der wss. sauren Lsg. eine trockne äth. Lsg. von Äthylbromid mit einem geringen Gehalt an GRIGNARDSchem Reagens zu verwenden. Hierbei wurde eine EMK. von 0,5—1,5 Volt erhalten, deren Betrag von der Konzentration der Lsg., der Form u. dem Abstand der Elektroden abhing. Wurde zu Anfang kein GRIGNARDSches Reagens zugefügt, so war zunächst keine Potentialdifferenz zu beobachten; allmählich entwickelte sie sich aber in dem Maße, wie sich die Organometallverb. in der Zelle bildete. Ähnliche Verss. wurden mit Elektroden aus Zink, Aluminium usw. an Stelle von Mg ausgeführt; statt zu Anfang das GRIGNARDSche Reagens zuzufügen, wurde, um eine l. Äther-Verb. des Metalls zu bilden und so den Widerstand zwischen den Elektroden herabzusetzen, in diesen Fällen etwas Jod zugegeben. Alle untersuchten Metalle verhielten sich ebenso wie das Mg. Es scheint also, daß die Lsg. eines Metalls durch Halogenalkyl eine ähnliche Erscheinung ist, wie der Vorgang beim Lösen eines Metalls durch wss. Lsgg. von SS; möglicherweise lagert sich im letzteren Fall die S. zunächst ebenso an das Metall an, wie das Halogenalkyl in äth. Lsg. mit dem Mg die Verb. $(\text{Ä}_x\text{O})_x \cdot \text{MgRX}$ bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 82—83. Jan. 1917. [25/10. 1916]. New York, N. J. Columbia Univ. Organ. Lab. HARRIMAN Research Lab.) BUGGE.

J. Böseken und P. E. Verkade, *Über komplexe, organische Manganverbindungen*. Nach SÖHNGEN sind ausschließlich *Oxysäuren* befähigt *Manganverbindungen in Manganoverbindungen* überszuführen, d. h. die entsprechenden Oxyde zu

lösen (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 40. 545). Vff. versuchten, ob sich auf Grund der SÖHNGENSchen Resultate eine Methode zum Nachweis von Oxysäuren aufbauen lasse. Zu diesem Zwecke haben Vff. das Verhalten verschiedener SS. gegenüber Manganioxydhydrat näher untersucht. Letzteres wurde dargestellt durch Vermischen von lauwarmen Legg. von 50 g krystall. $MnSO_4$ und 20 g $KMnO_4$. Der Nd. wurde nach Auswaschen in W. suspendiert. Die wss. Lag. der S. wurde kurze Zeit mit der Manganisuspension geschüttelt. Das Filtrat wurde nach MARSHALL (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 418. 655) auf Manganverbindungen untersucht. So ausgeführt, scheint die Rk., im Gegensatz zur Ansicht SÖHNGENS, für Oxysäuren nicht spezifisch zu sein. So waren folgende Verbb. imstande Manganoverbb. zu bilden: Ameisensäure, Bernsteinsäure, Tetramethylbernsteinsäure, Phenyllessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, β, β -Dimethylacrylsäure, Crotonsäure usw. Andererseits bleiben β -Oxybuttersäure u. γ, γ, γ -Trichlor- β -oxybuttersäure ohne Einw. auf die Manganisuspension. Bei der Vorunters. fiel es auf, daß alle in W. ll. α -Oxysäuren beim Schütteln mit der Manganisuspension mit Leichtigkeit eine stark braune Lsg. lieferten, die sich nach einiger Zeit und sehr rasch und unter Gasentw. in der Siedehitze entfärbten. Die in W. unl. oder wl. α -Oxysäuren zeigen dieselbe Rk., wenn sie als Alkalisalzlsgg. in Ggw. von überschüssigem Alkali angewandt werden. Andere Säuren zeigen die Rk. nicht; sie eignet sich also für Erkennung von α -Oxysäuren. Nachstehend sind die zur Unters. herangezogenen SS. zusammengestellt; ein + bedeutet, daß die S. mit der Manganisuspension eine braune, beim Erhitzen verschwindende Färbung liefert:

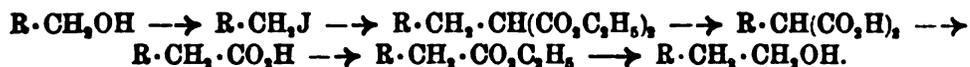
Glykolsäure +. Milchsäure +. β -Phenylmilchsäure +. Trichlormilchsäure +. α -Oxyisobuttersäure +. α -Methyl- α -oxybuttersäure +. α -Oxycaprylsäure +. Vinylglykolsäure +. Mandelsäure +. Mesitylglykolsäure +. Cyclohexanol- α -carbon-säure +. Bensilsäure +. Brenstraubensäure +. Trimethylbrenstraubensäure —. Phenylglyoxylsäure —. Mesitylglyoxylsäure —. ψ -Cumylglyoxylsäure —. β -Phenyl- β -oxypropionsäure —. β -Oxybuttersäure —. γ, γ, γ -Trichlor- β -oxybuttersäure —. β -Oxyglutarsäure —. Diphenylenglykolsäure +. Glycerinsäure +. Tartronsäure +. Äpfelsäure +. Traubensäure +. Antiweinsäure +. Dioxymaleinsäure + (?). Schleim-säure +. d-Zuckersäure +. Citronensäure +. d-Gluconsäure +. Ameisensäure +. Essigsäure —. Buttersäure —. Palmitinsäure —. Benzoesäure —. Phenyllessig-säure —. Triphenyllessigsäure —. Crotonsäure —. β, β -Dimethylacrylsäure —. Öl-säure —. trans-Zimtsäure —. Sorbinsäure —. Phenylpropionsäure —. Die Farbenreaktion trat ferner nicht ein bei: Chloressigsäure, Trichloressigsäure, α, β -Dibrom-glutarsäure, Glycin, β -Phenylalanin, β -Phenyl- β -aminopropionsäure, Asparagin, Äthoxyessigsäure, Valerolacton, Phthalid, Lävulinsäure, Pinonsäure, Acetylessigsäure. — Oxalsäure +. Malonsäure +. Äthylmalonsäure +. Isopropylmalonsäure +. Keine Rk. gaben: Diäthylmalonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, s. Di-äthylbernsteinsäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Naphthalsäure, Maleinsäure, Fumar-säure, Citraconsäure, Glutaconsäure, Muconsäure, Tricarbalylsäure, Aconitsäure, Mellitsäure, Chelidonsäure, Cumalinsäure, Nicotinsäure, Cinchomeronsäure. Die Färbung mit Manganioxyd führen Vff. auf die B. einer Komplexverb. der Oxysäure mit dreiwertigem Mn (s. folgende Formel):



zurück. Durch intramolekulare Oxydation und Reduktion geht die Komplexverb. in CO_2 , Aldehyd (Keton) und $Mn(OH)_2$ über, welch letzteres mit der Oxysäure das Manganosalz liefert. Die SS., welche die Farbenrk. liefern, haben einen großen

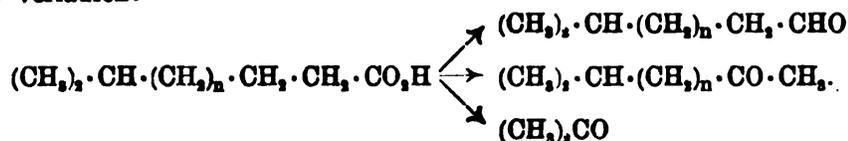
Einfluß auf die *elektrische Leitfähigkeit der Borsäure* (vgl. BÖSEKEN, VERKADE, Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 167; C. 1917. I. 167). In vielen Fällen (z. B. Glukonsäure) sind die braunen Lsgg. sehr beständig gegenüber Alkali. Es gelang den Vff., die nach der angegebenen Formel entstehenden Aldehyde, bezw. Ketone zu isolieren. Ist das entstehende Keton oder der Aldehyd stabil, so führt man die Rk. zwischen α -Oxysäure und Manganioxyhydrat bei 50–60° aus; andernfalls muß bei Zimmertemp. gearbeitet werden. — *Mandelsäure*. Nach Entfärbung wurde die Fl. destilliert, im Destillat wurde *Benzaldehyd* nachgewiesen. — *Milchsäure* liefert nach Einw. des Manganioxyds usw. *Acetaldehyd*. — Aus α -Methyl- α -oxybuttersäure hat sich *Methyläthylketon* gebildet. — α -Oxycaprylsäure liefert *Önanthol*, Benzilsäure *Benzophenon*. Der Methode kommt auch für die Darst. mancher Aldehyde Bedeutung zu. — *Glycerinsäure* wurde mit Manganioxyhydrat bis zur neutralen Rk. behandelt; das Filtrat schied nach Zusatz von p-Nitrophenylhydrazin das *p-Nitrophenylosazon des Glykolaldehyds* aus. Da auch andere Aldonsäuren ähnlich reagieren, so ist hiermit eine Methode zur *Synthese von Zuckerarten* gegeben. — In dem Reaktionsprod. von Traubensäure und dem Manganioxyd wurde *Glyoxal* nachgewiesen. — Die mit der Mangansuspension behandelte Lsg. der *Citronensäure* lieferte die Rkk. der *Acetondicarbonsäure*. (Chemisch Weekblad 14. 34–44. 6/1. Vortrag im Holl. Chem. Verein am 28/12. 1916.) SCHÖNFELD.

P. A. Levene und C. H. Allen, *Die Oxydation von Fettsäuren mit versweigter Kette*. I. *Die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Homologen der Isobuttersäure*. In einer Abhandlung von LEVENE und WEST (Journ. of Biol. Chem. 16. 475; C. 1914. I. 1070) ist darauf hingewiesen worden, daß zwar die meisten in der Natur vorkommenden Fettsäuren der normalen Reihe angehören, diejenigen mit mehr als C_{12} , aber wenigstens ein tertiäres C-Atom enthalten. Die Struktur dieser SS. ist noch unbekannt. Zu ihrer Erschließung sollte die angeblich leichte Angreifbarkeit des tertiären C gegen Oxydationsmittel benutzt werden. Doch erwies sich eine solche bei *Lignocerinsäure* und *Cerebronsäure* gegenüber $KMnO_4$ als nicht vorhanden. Es sollen deshalb erst die Bedingungen erforscht werden, unter denen das tertiäre C in Verbb., wo es sich in größerer Entfernung von dem Carboxyl befindet, der Oxydation unterliegt. Als Versuchsmaterial wurden die Homologen der Isobuttersäure, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO_2H$, ausersehen, von denen die höheren aber bisher nicht dargestellt sind. Die Darst. erfolgte, ausgehend vom 2-Methylpropylalkohol und 3-Methylbutylalkohol, stufenweise nach dem Schema:



Für die letzte Phase, die Reduktion der Ester zu den Alkoholen, wurde das Verf. von BOUVEAULT und BLANC (Bull. Soc. Chim. de France 31. 666; C. 1904. II. 183) verbessert, indem das Na in erhitztem Toluol durch Rühren mittels eines Rührwerkes fein verteilt, dann A. und schließlich der Ester in alkoh. Lsg. unter ständigem Rühren aus einem Tropftrichter zugelassen wurden.

Die Einw. von H_2O_2 konnte nach den bisherigen Erfahrungen in drei Richtungen verlaufen:



Es wurden Bedingungen gesucht, unter denen die dritte Rk. begünstigt wäre. Am geeignetsten zeigte sich Verwendung in schwach saurer Lsg. und eine Menge