

Aus all den Schilderungen trat schon der Einfluß der Entfernung des weiten Landes hervor; deshalb sei zum Schluß noch ein kurzer Blick auf die Verkehrsverhältnisse Nordamerikas geworfen: Der Transport der Erze, Kohlen und Säuren erfolgt in schweren eisernen Selbstentladern und Kesselwagen von 50 t Last; Salzsäure wird in eisernen Kesseln, die mit Steinen und Teer ausgefüllt sind,

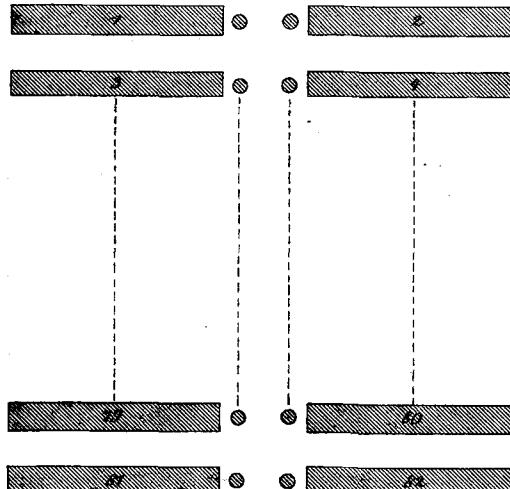


Fig. 18.

oder in geteerten, auf dem Untergestell liegenden hölzernen Doppelfässern verschickt, Ballons sind in Holzkisten mit Heu, Holzleisten oder Eisenfedern fest eingesetzt. Auf den Straßen der Großstädte fehlen unsere Wagen und Droschken; Hochbahnen, Untergrundbahnen, Trams und Automobile (90 000

im Staate Neu-York gegen 50 000 in Deutschland) herrschen in ihnen; die Flüsse mit ihren Docks und den mehretagigen Ferrybooten befördern Menschen und Waren, und der Schiffsverkehr verlangt enorm hohe Brücken wie in New-York, oder hochfliegende Brücken, wie in Chicago. Den Verkehr vom einen zum anderen Ozean vermitteln jetzt fünf große Eisenbahnlinien, alle bei den großen Entfernungen eingesetzt gebaut auf riesigen Holzdämmen die Täler und die Seen überschreitend, in den Rocky Mountains, deren Aufbau der Grand Canyon des Colorado so überwältigend zeigt, auf 8—10000 Fuß sich erhebend, und trotz der Kon-

kurrenz noch mit so teuren Frachten, daß am Salzsee täglich 600 t schweflige Säure aus den Blei- und Kupferhütten in die Luft gehen müssen, weil die Fracht nach Californien höher ist, als der Wert der Säure! (Vgl. Bilder: Straßenverkehr in Chicago, hochgehende Brücke, Docks auf dem Hudson, Eisenbahndamm bei Cripple Creek, Royal Gorge des Arkansas).

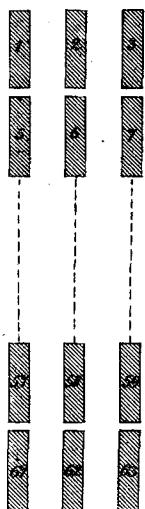


Fig. 14.

Wenn man das Gesamtbild, aus dem ich nur kurze Skizzen vorführen konnte, überschaut, so muß man immer wieder die Energie und Intensität, mit der die heutige technische Kultur überall eingepflanzt wurde, bewundern; aber darum braucht man noch nicht vom Lande der unbegrenzten Mög-

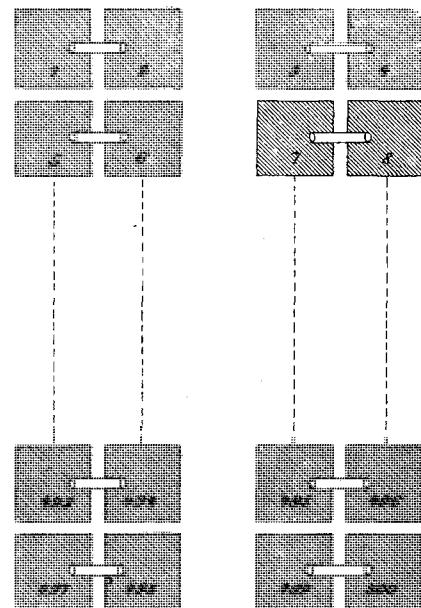


Fig. 15.

lichkeiten zu sprechen oder anzunehmen, daß unsere Industrie im ganzen nicht weit gründlicher entwickelt ist. Gerade in München, wo Liebig uns lehrte, den inneren Aufbau aller Stoffe in Industrie und Landwirtschaft zu prüfen und zu verwerten, soll man nicht vergessen, daß nicht nur unsere organisch-chemische Industrie, die der Münchener Schule so manche Grundlagen verdankt, in Amerika fehlt, sondern daß auch für die anderen Industrien und besonders für die Landwirtschaft drüber das Fundament der historischen Erziehung und sorgfältigen Durchbildung erst verbreitert werden muß, ehe der Unternehmungsgeist Amerikas uns wirklich überflügeln könnte. [A. 117.]

Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1909.

Von W. Gössling-Leipzig.

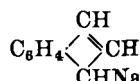
(Schluß von Seite 1887.)

Benzolderivate.

G. Schultz¹³²⁾ hat seine Untersuchungen über die Bestandteile des Steinkohleteers weiter fortgesetzt und hat in den zwischen dem Xylol und dem Trimethylbenzolen siedenden Teil der Solventnaphtha n-Propylbenzol, o-Äthylbenzol, m-Äthyltoluol und p-Äthyltoluol aufgefunden. Die in dem Inden vorhandene Methylengruppe kann nach den

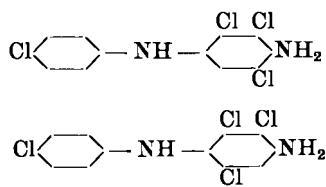
¹³²⁾ Berl. Berichte 42, 3602, 3609, 3613, 3617 (1909).

neuerlichen Untersuchungen von R. Weißgerber¹³³⁾ entgegen den früheren Angaben von G. Krammer¹³⁴⁾, J. Thiele¹³⁵⁾ und J. Boes¹³⁶⁾ ebenfalls in eine Natriumverbindung übergeführt werden, wenn man an Stelle von Natrium-Natriumamid oder Natrium und Ammoniak bei 120—130° verwendet. Dem Indennatrium ist zweifellos die Formel



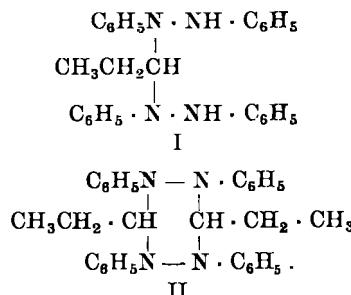
zuzuschreiben. Mit Wasser behandelt, zerfällt das Natriumsalz wieder in Inden und Ätnatron. — Die bisher fast unmögliche Nitrierung des Durols ermöglichen R. Willstätter und H. Kubli¹³⁷⁾ durch Behandlung von Bromdurol mit wasserfreier Salpetersäure in Chloroformlösung bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure.

Bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Anilin geht nach Beobachtungen von A. Bacoscu¹³⁸⁾ das Anilin zum Teil in Azobenzol über, daneben bilden sich kleine Mengen o-Oxyazobenzol (OH). $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{N.C}_6\text{H}_5$. — Eine vollständige Veränderung des Azobenzols erzielt man¹³⁹⁾, wenn man dessen methylalkoholische Lösung mit Salzsäure in der Kälte sättigt und nach einigem Stehen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Salzsäureentwicklung erwärmt. Unter den Produkten der Reaktion befindet sich neben Anilin, Benzidin und p-Chloranilin ein gechlortes Amin $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2$, das Tetrachlorderivat des p-Semidins,



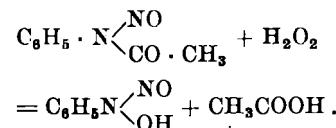
dem eine der beiden Formeln zukommen muß.

Bei der Einwirkung von Propionaldehyd auf Hydrazobenzol konnten B. Rassow und O. Baumann¹⁴⁰⁾ je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Produkte isolieren, das Propylenbishydrazobenzol (I) oder das 3,6-Diäthyl-1,2,4,5-tetraphenylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin (II)

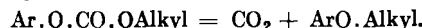


¹³³⁾ Berl. Berichte **42**, 569 (1909).
¹³⁴⁾ Berl. Berichte **34**, 1661 (1901).
¹³⁵⁾ Berl. Berichte **34**, 69 (1901).
¹³⁶⁾ Apothekerztg. **22**, 1137 (1907).
¹³⁷⁾ Berl. Berichte **42**, 4153 (1909).
¹³⁸⁾ Berl. Berichte **42**, 2938 (1909).
¹³⁹⁾ P. Jacobson, Liebigs Ann. **367**, 304 (1909).
¹⁴⁰⁾ J. prakt. Chem. **80**, 511 (1909).

Aus Önanthol und Hydrazobenzol konnten Vf. nur ein Produkt isolieren, das 3-Dihexyl-1,2,4,5-tetraphenylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin. — E. Bamberger und O. Baudisch¹⁴¹⁾ berichten über die Oxydation normaler Diazotate mit Hydroperoxyd. Die Oxydation findet fast augenblicklich statt, und das entstehende Nitrosophenylhydroxylamin ist gegen alkalische Hydroperoxydlösung ziemlich beständig. — Die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Nitrosoacetanilid verläuft nach demselben Forscher¹⁴²⁾ nach der Formel

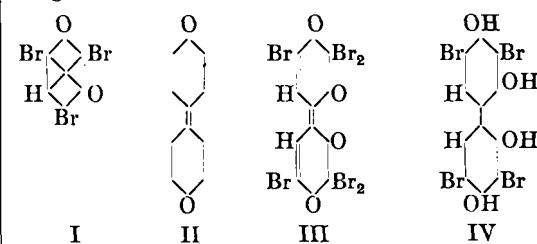


Es bildet sich unter Abspaltung der Acetylgruppe Nitrosophenylhydroxylamin, welches sich leicht zu Nitrobenzol oxydiert. — L. Knorr und A. Weidel¹⁴³⁾ konnten nach der von Knorr und Köhler¹⁴⁴⁾ aufgefundenen Methode zur Darstellung symmetrischer Hydrazine aus dem 1-Phenylpyrazoljodmethylyat nun auch das symmetrische Methylphenylhydrazin gewinnen. — Beim Studium der gemischten Kohlensäureester der Phenole konnte A. Einhorn¹⁴⁵⁾ die Beobachtung machen, daß sie beim Erhitzen Kohlensäure abspalten und in die alkylischen Phenole übergehen, gemäß folgender Gleichung:



Nach den vom Vf. angeführten Beispielen liegt, wie es scheint, eine ganz allgemeine Methode zur Alkylierung der Phenole vor, die es in vielen Fällen auch gestattet, im Alkyl substituierten Alkylphenole darzustellen. W. J. Whittle¹⁴⁶⁾ unterwarf die Monohalogenphenole, die verhältnismäßig noch wenig untersucht sind, einer genauen Prüfung und charakterisierte sie namentlich durch die Darstellung einfacher Abkömmlinge. Derivate aromatischer p-Monoiodphenyläther und des 4,4-Dijod-diphenyls mit mehrwertigem Jod beschreiben C. Willgerodt und G. Wiegand¹⁴⁷⁾ und Willgerodt und G. Hilgenberg¹⁴⁸⁾.

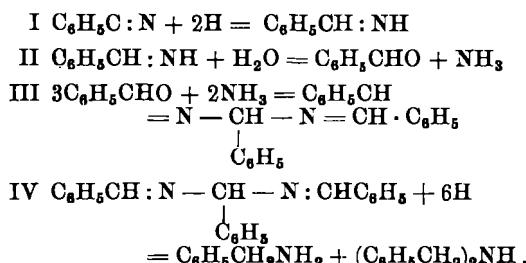
Nach Ansicht von Th. Zinke und F. Schwabe¹⁴⁹⁾ ist das Tribromresochinon entgegen den Angaben von R. Meyer und K. Desamari¹⁵⁰⁾ ganz sicher kein Metachinon (I), sondern ein Abkömmling des p-Diphenochinons (II), und zwar wahrscheinlich ein Ketobromid dieses Chinons III. In gutem Einklang mit dieser Auffassung steht das Gesamtverhalten des Tribromreso-



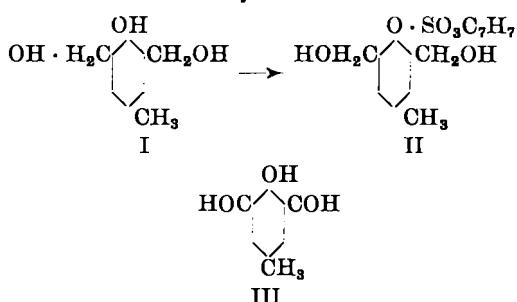
¹⁴¹⁾ Berl. Berichte **42**, 3568 (1909).
¹⁴²⁾ Berl. Berichte **42**, 3582, (1909).
¹⁴³⁾ Berl. Berichte **42**, 3523 (1909).
¹⁴⁴⁾ Berl. Berichte **39**, 3257 (1906).
¹⁴⁵⁾ Berl. Berichte **42**, 2237 (1909).

chinons; sie läßt verstehen, daß bei einer Reduktion ein Diphenylderivat, ein Tetrabromdiresorcin (IV) entsteht, was nach Formel I nicht gut erklärbar wäre. Beweisend für die Formel ist jedoch die Umwandlung des Reduktionsproduktes des Tribromresochinons, also eines Diphenylderivates, durch Einwirkung von Brom und Wasser wieder in Tribromchinon.

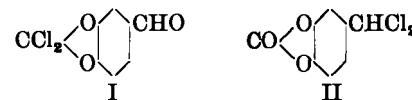
C. Paal und J. Gerum¹⁵¹⁾ unterwarfen das Benzonitril, das Benzaldehydehydyanhydrin und das Benzaldoxim der katalytischen Reduktion unter Verwendung des nach dem Verfahren von Paal und Amberg¹⁵²⁾ dargestellten Palladiums. Der Vorgang der katalytischen Reduktion des Benzonitrils lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



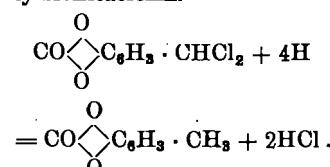
Benzaldehydehydyanhydrin (inakt. Mandelsäurenitril) ergab bei der Reduktion Mono- und Dibenzylamin, Ammoniak und Benzylalkohol; fast ebenso verhält sich das Benzaldoxin. — O. Fischer und H. Woltér¹⁵³ haben Versuche angestellt, den noch unbekannten o-Cyanbenzaldehyd zu gewinnen. Die überaus leichte Verseifbarkeit der in Orthostellung befindlichen Cyangruppe ist jedoch die Ursache, daß es nicht gelingt, den o-Cyanbenzylalkohol oder o-Cyanbenzaldehyd darzustellen. — Bromederivate des o-Amido und o-Oxybenzaldehydes beschreibt J. Müller¹⁵⁴). E. Khotinsky und W. Jackson-Copson-Jacopmann¹⁵⁵ berichten über den 4-Amino-3-methoxybenzaldehyd und ihre Versuche zur Überführung desselben in Vanillin. — Die Herstellung des Oxyuvitinaldehydes aus p-Kresol ist F. Ullmann und K. Brittnér¹⁵⁶) gelungen. Beim Erhitzen von p-Kresol mit Alkali und 2 Mol. Formaldehyd bildet sich unter Aufnahme von 2 Mol. Formaldehyd



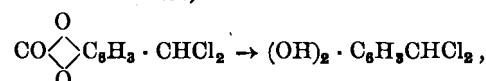
zunächst das 2,6-Dimethylol-p-kresol oder Oxyuvitinalkohol (I), der sich über den p-Toluolsulfosäureester (II) glatt zum Oxyuvitinaldehyd (III) oxydieren lässt. — Die Konstitution des Dichlorpiperonals sucht H. Pauly¹⁵⁷ aufzuklären. Der von Fittig und Remsen aufgestellten Formel I für das Dichlorpiperonal hat Delange¹⁵⁸ die isomere Formel II



entgegengesetzt. Dieser Auffassung schließt sich Vf. nun an, denn bei der Reduktion des Dichlor-piperonals mit Zinkstaub erhielt er nicht Piperonal zurück, sondern das cyclische Carbonat von Homo- oder Methylbrenzatechin.



Dagegen gelang es Pauly und Alexander¹⁵⁹⁾ nicht, das Dichlorpiperonal zu dem zugehörigen Phenol zu verseifen.



statt dessen entstand stets Protocatechualdehyd. — Der o-Nitrosobenzaldehyd entsteht nach den Angaben von E. B a m b e r g e r und A. F o d o r¹⁶⁰⁾ bei der Zersetzung der nitrosierten o-Hydroxylaminobenzaldehyde durch Mineralsäuren. — Aminoaldehyde stellten E. F i s c h e r und J. T. K a m e t a k a¹⁶¹⁾ durch Reduktion von aromatischen Aminosäuren mit Natriumamalgam dar. Die Aldehyde wurden als solche nicht isoliert, sondern sofort in die beständigen Acetate übergeführt. — Das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd entstehende Hydrobenzamid

C₆H₅CH : N.CH.(C₆H₅).N : CH.C₆H₅

hat man bisher immer als das erste Produkt der Reaktion zwischen Benzaldehyd und Ammoniak gehalten, und es wurde als feststehend betrachtet, daß die Bildung von Derivaten der allgemeinen Formel (Ar.CH)₃N₂ die aromatischen Aldehyde scharf an den Aldehyden der Fettreihe unterscheidet. F. r. F r a n c i s¹⁸²⁾ hat nun die Beobachtung gemacht, daß sich bei der Einwirkung von Ammoniak bei tiefen Temperaturen auf eine konz. Lösung von Benzaldehyd in einem Gemisch von Wasser und Alkohol ein krystallinisches Additionsprodukt abscheidet, welches die Zusammensetzung



¹⁴⁶) Berl. Berichte 42, 4369 (1909).

147) Berl. Berichte 42, 3763 (1909).

148) Berl. Berichte 42, 3826 (1909).

¹⁴⁹) Berl. Berichte 42, 797 (1909).

150) Berl. Berichte 41, 2437 (1908).

¹⁵¹) Berl. Berichte 42, 1553 (1909).

152) Berl. Berichte 37, 124 (1904).

153) J. prakt. Chem. 80, 102 (1909)

¹⁵⁵) Berl. Berichte 42, 3097 (1909).

156) Berl. Berichte 42, 2539 (1909).

157) Berl. Berichte 42, 417 (1909).

158) Compt. r. d. Acad. d. sciences 144, 1278

07).
, 1991. In: *Handbook of Sciences*

¹⁵⁹) Berl. Berichte 42, 2350 (1909).

¹⁶⁰) Berl. Berichte 42, 2573 (1909).

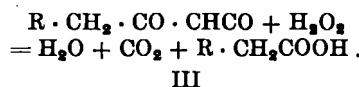
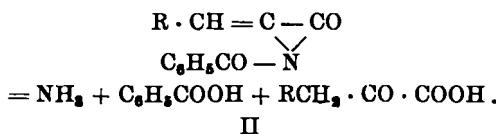
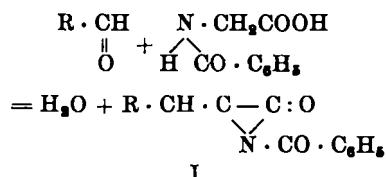
161) Liebigs Ann. 365, 7 (1909)

hat. [Diese Bruttoformel für das Benzaldehyd-Ammoniak läßt sich nur in

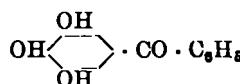


auflösen, so daß die Substanz als ein α - α' -Dioxybenzylamin erscheint. Die Verbindung verwandelt sich rasch in das Hydrobenzamid.

F. Mauthner¹⁶³⁾ beschreibt eine allgemeine Synthese von Phenylfettsäuren. Aromatische Aldehyde liefern nach der Methode von Erlenmeyer jun.¹⁶⁴⁾ durch Kondensation mit Hippursäure Azlactone (I), die durch mehrstündigtes Kochen in Benzoesäure und Phenylbenztraubensäure II zerlegt werden:



Die alkalische Lösung der Phenylbenztraubensäure spaltet unter der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd Kohlensäure ab unter Bildung der Phenylfettsäure. E. Fischer¹⁶⁵⁾ hat seine Untersuchungen über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren weiter fortgesetzt. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß die zum Carboxyl ständigen Hydroxyle bei der Einwirkung von Chlor-kohlensäuremethylester nicht carbomethoxyliert werden können, doch kann man diese Schwierigkeit überwinden, wenn man in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Dimethylanilin arbeitet. Auf diese Weise gelang die Darstellung der Carbomethoxy-salicylsäure und über ihr Chlorid die der Salicylsäure ($\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$). Dieser Synthese kann E. Fischer¹⁶⁶⁾ noch zwei neue Beispiele anreihen, die die Gewinnung von Oxybenzophenon betreffen. Das p-Carbomethoxyoxybenzoylchlorid verbindet sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzol, und das hierbei in guter Ausbeute entstehende p-Carbomethoxyoxybenzophenon wird durch Verseifung in das p-Oxybenzophenon verwandelt. Auf die gleiche Weise wurde aus Tricarbomethoxygalloylchlorid, ein Trioxybenzophenon gewonnen, welches nach der Synthese die Struktur



hat.

¹⁶³⁾ Liebigs Ann. 370, 368 (1909).

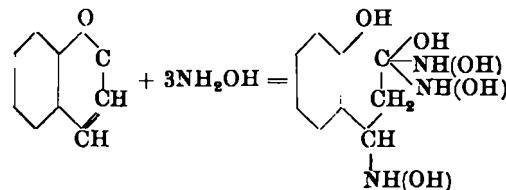
¹⁶⁴⁾ Liebigs Ann. 271, 164 (1892).

¹⁶⁵⁾ Berl. Berichte 42, 215 (1909).

¹⁶⁶⁾ Berl. Berichte 42, 1015 (1909).

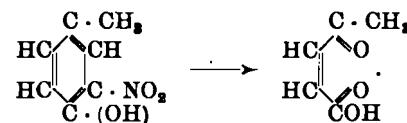
F. Ullmann¹⁶⁷⁾ hat mit mehreren Schülern Studien über aromatische Verbindungen mit labilem Halogen gemacht. Untersucht wurden namentlich diejenigen Verbindungen, welche sich von Pikrylchlorid in der Weise ableiten, daß je eine Nitrogruppe durch Carboxyl, Benzoyl- oder Sulfoxyl ersetzt ist. In allen diesen Verbindungen, z. B. der 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoësäure oder der 2-Chlor-3,5-dinitrobenzolsulfösäure wurde eine große Beweglichkeit des Chlors beobachtet. — Über die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Cumarine berichtet T. H. Posner¹⁶⁸⁾. Cumarin reagiert, entgegen den Angaben früherer Forscher, schon in der Kälte glatt mit Hydroxylamin, indem es drei Moleküle addiert.

Die entstehende Verbindung

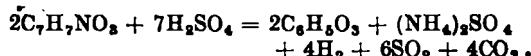


ist als β -Hydroxylaminohydro-o-cumarsäurehydrat anzusehen.

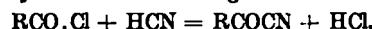
G. Schulz und O. Löw¹⁶⁹⁾ haben die Beobachtung gemacht, daß das o-Nitro-p-kresol mit rauchender Schwefelsäure eine von Schwefel und Stickstoff freie Ketonsäure liefert, die sich mit Acetylacrylsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ identisch erwies. Die Spaltung des o-Nitro-p-kresols würde demnach folgendermaßen verlaufen:



Der vollständige Spaltungsprozeß verläuft nach dem Formelbild:



Die von Claisen entdeckte Synthese aromatischer Säurecyanide¹⁷⁰⁾ besteht in einer Einwirkung von Säurechloriden auf wasserfreie Blausäure in ätherischer Lösung, wobei als salzsäurebindendes Mittel Pyridin in Anwendung kommt.



F. Mauthner¹⁷¹⁾ fand nun, daß auch das Trimethylgallussäurechlorid, sowie die Chloride der Anissäure, der Veratrumsäure, der Dimethylgentisinsäure und der Trimethylpyragallop-carbonsäure in gleicher Weise unter Bildung der Cyanide (I) reagieren, durch deren Hydrolyse die entsprechenden α -Ketonsäuren (II) erhalten werden. Diese Ketonsäuren gehen nach dem vorzüglichen Verfahren von Bouveault¹⁷²⁾ beim Erhitzen mit Anilin unter Wasser- und Säureabspaltung in Schiff'sche Basen III über, die durch Säuren in Aldehyde IV gespalten werden.

¹⁶⁷⁾ Liebigs Ann. 366, 80 (1909).

¹⁶⁸⁾ Berl. Berichte 42, 2523 (1909).

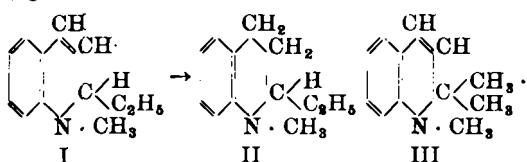
¹⁶⁹⁾ Berl. Berichte 42, 577 (1909).

¹⁷⁰⁾ Berl. Berichte 31, 1023 (1898).

¹⁷¹⁾ Berl. Berichte 42, 189 (1909).

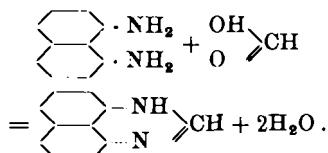
¹⁷²⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 122, 1543 (1896.)

stellung von α -substituierten Dihydrochinolinen I, welche durch Reduktion in die entsprechenden Tetrahydrochinoline II verwandelt werden können (vgl. M. Freund¹⁹⁷).

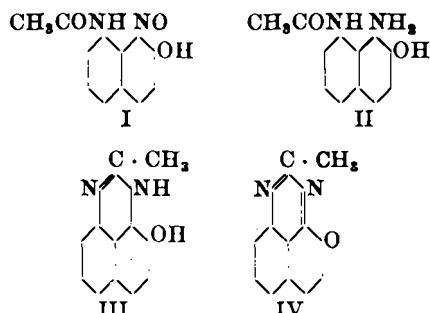


Selbst wenn das am α -Kohlenstoff stehende Wasserstoffatom durch ein Radikal substituiert ist, verläuft die Reaktion in demselben Sinne. So liefert das Chinaldinjodmethyletat das N- α -Methyl-methyl-dihydrochinaldin (III).

M. Freud und G. Bode¹⁹⁸) haben dann noch die Gesetzmäßigkeit des von Freud und¹⁹⁹ aufgestellten Satzes an einer Reihe von Acridinverbindungen geprüft und bestätigt gefunden. — Durch Einwirkung von Ameisensäure auf Naphthylen-diamin entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{11}H_8N_2$, entstanden aus dem Diamin und Ameisensäure durch Austritt von 2 Mol. Wasser.

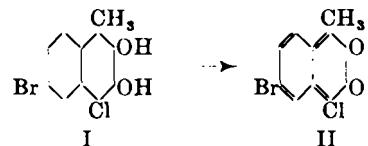


F. Sachs²⁰⁰) legt ihr den Namen Perimidin zu. Der Ringschluß des Naphthylendiamins läßt sich auch leicht mit Schwefel oder Schwefeldioxyd bewirken, ebenso lassen sich leicht die Harnstoffe und Thioharnstoffe bilden. Bei der Einwirkung von Orthodiketonen tritt nur je eine Ketongruppe mit dem Amin in Reaktion. — Behandelt man nach F. Kehrmann und F. Engels²⁰¹) das 1-Acetamino-7-naphthol mit salpetriger Säure, so gewinnt man das 1-Acetamino-8-nitroso-7-naphthol (I), welches bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure nicht in das betreffende Amin (II) übergeht.

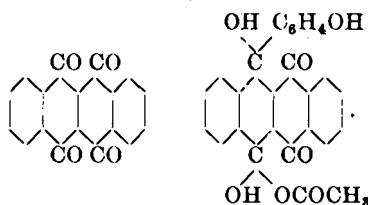


sondern unter Perimidinringschluß das Chlorhydrat der Formel III bildet. Die entsprechende Base verhält sich wie ein β -Hydronaphthochinonderivat und geht durch die Oxydation in das zugehörige Chinon (IV) einer unbekannten Körperklasse über. — W.

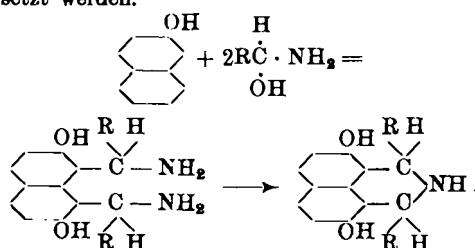
Markwald²⁰²) hat zuerst auf die Tatsache hingewiesen, daß sich das 2,3-Dioxynaphthalin nach den gebräuchlichen Methoden nicht zu einem Chinon oxydieren läßt. K. Fries und J. Empson²⁰³) konnten nun einen Abkömmling des Dioxynaphthalins, das 6-Brom-4-Chlor-1-methyl-2,3-dioxynaphthalin (I) in eine Verbindung umwandeln, die nach ihrem Verhalten nur das 6-Brom-4-Chlor-1-methyl-2,3-naphthochinon II sein kann.



Untersuchungen in der Dinaphthylmethanreihe stellten J. Schmidlin und P. Massini²⁰⁴⁾ an. Die Versuche wurden ausschließlich auf die α - α' -Reihe beschränkt, und zwar wurde zunächst das dem Benzhydrol entsprechende Dinaphthylcarbinol aus Ameisensäureäthylester und überschüssigem α -Naphthylmagnesiumbromid dargestellt. Dinaphthylcarbonyl gleicht in allen seinen Eigenschaften außerordentlich dem Benzhydrol. — Im Anschluß an diese Arbeit veröffentlichten dieselben Autoren²⁰⁵⁾ eine Abhandlung über die Untersuchungen in der Trinaphthylmethanreihe. Das α - α' - α'' -Trinaphthylcarbinol ($C_{10}H_7$)₃C(OH) wurde durch Einwirkung eines Überschusses von α -Naphthylmagnesiumbromid auf das Chlorid der α -Naphthoësäure gewonnen. — H. Voswinkel²⁰⁶⁾ studierte die Einwirkung von Naphthacendichinon (I) auf Phenole. Es entstehen hierbei Substanzen, die allem Anschein nach



zum Teil in die Klasse der noch wenig untersuchten Ketohydrate gehören und wegen ihrer, wenn auch schwachen tinktoriellen Eigenschaften ein gewisses Interesse haben. — **B e s c h e**²⁰⁷⁾ hat das 2,7-Dioxynaphthalin mit aromatischen Aldehyden und Ammoniak kondensiert. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß die zu den Hydroxylen orthoständigen α -Wasserstoffatome durch organische Reste ersetzt werden.



202) Liebigs Ann. 274, 331 (1893); 279, 1 (1894).

²⁰⁸) Berl. Berichte **42**, 3375, 3381 (1909).

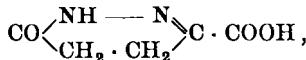
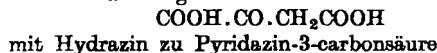
²⁰⁴⁾ Berl. Berichte 42, 2377 (1909).

205) Berl. Berichte 42, 2392 (1909)

206) Berl. Berichte 42, 458 (1909).

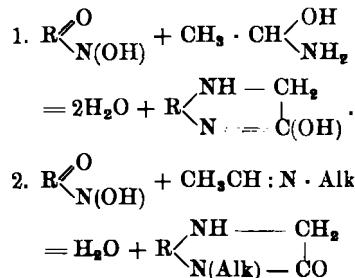
²⁰⁷) Liebigs Ann. **369**, 157 (1909).

dazin, die die Bereitung größerer Mengen gestattet, ist S. G a b r i e l²²¹) gelungen. Diese Darstellungs-methode, die schon den Vorzug hat, lästige Opera-tionen zu vermeiden, besteht in der Kondensierbar-keit von α -Ketoglutarsäure



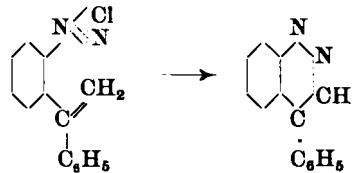
aus der durch die früher aufgefundene Reaktion das Pyridazin entsteht.

M. Lange²²²) ist eine neue Synthese von Pyrazinderivaten durch Einwirkung von aromatischen o-Oxynitrosoverbindungen auf Acetaldehyd bei Gegenwart von Ammoniak oder primären aliphatischen Aminen gelungen. Diese Synthese besteht darin, daß Acetaldehydammoniak, sowie die Kondensationsprodukte mit primären aliphatischen Aminen mit den o-Oxynitrosoverbindungen in dem Sinne reagieren, daß dabei mehr oder weniger leicht hydrierte Oxy- bzw. alphylierte Ketodihydropyrazinderivate entstehen, nach den Gleichungen:

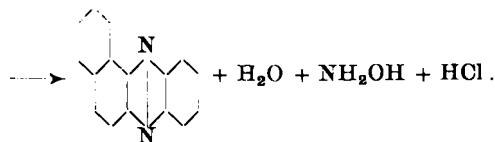
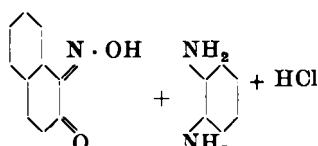


Nach dieser Methode hat Lang zunächst das Oxydihydronaphthopyrazon und das Methylketodihydronaphthopyrazin dargestellt aus α -Nitroso- β -naphthol, Ammoniak bzw. Methylamin und Acetaldehyd.

Das 4-Phenylcinnolin synthetisierten K. Störmer und H. Finken ²²³ aus dem o-Aminodiphenyläthylen durch Diazotierung. Es bildet sich nicht, wie zu erwarten war, ein Phenol durch Ersatz der Diazogruppe durch die OH-Gruppe. In diesem Ver-



fahren liegt eine neue Synthese zur Gewinnung von Cinnolinderivaten vor. — α - β -Naphthophenazine konnten F. Ullmann und R. Heisler²²⁴⁾ durch Kondensation von α -Nitroso- β -naphthol mit Phenylendiamin gewinnen.

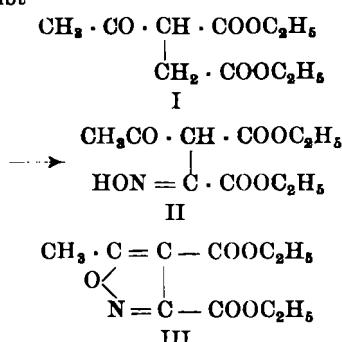


Das Nitrosonaphthol reagiert daher offenbar in seiner tautomeren Form als Naphthochinonoxim.

— Auf die Arbeiten von C. Bülow und F. Weber²²⁵) über die Einwirkung von N-1-Amido-3,4-triazol und seiner 2,5-Substitutionsproduktien auf Bromcumalinsäuremethylester, sowie über die Einwirkung von N-1-Amido-3,4-triazol auf Diketone²²⁶) sei hingewiesen.

Wie aus den Versuchen von E. Müller²²⁷⁾ hervorgeht, entstehen Derivate der C-, N-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure nur bei der Einwirkung von solchen Alkylaminen auf Diazo-essigester, welche in ihren Eigenschaften dem Ammoniak am nächsten stehen, wie die Anfangsglieder der primären Aminbasen. Die höheren Glieder der primären, ebenso die sekundären Amine, zu welchen auch Piperidin zu rechnen wäre, liefern keine Abkömmlinge der C-N-Dihydro-, sondern fast ausschließlich der N_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5.-tetrazin-3.6-dicarbonsäure. Dieser Unterschied erklärt sich ohne Zweifel so, das Methyl- und Äthylamin, gleich flüssigem Ammoniak selbst, viel rascher mit Diazo-essigester reagieren, als die höheren Glieder der primären Aminbasen oder die sekundären Dialkylamine.

J. Schmidt und Th. Widmann²²⁸⁾ haben die von ihnen aufgefundene neue Synthese von Isoxazolen aus β -Diacetbernsteinsäureäthylester²²⁹⁾ nun auch auf den Monoacetbernsteinsäureester übertragen. Dabei konnten die Autoren zunächst feststellen, daß die Einwirkung von Salpetersäure auf Monoacetbernsteinsäure zwar nach verschiedenen Richtungen verläuft, daß aber die frühere Annahme über die Entstehung des α -Methylisoxazol- β - γ -dicarbonsäureester aus Diacetbernsteinsäure richtig ist. Die Salpetersäure wirkt nämlich auf den Monoacetbernsteinsäureester so ein, daß in der Methylengruppe die beiden H-Atome durch den Oximidorest ersetzt werden. Der so entstehende Oximidoacetylbernsteinsäureester II, welcher isoliert werden konnte, erleidet Kondensation zum Isoxazolderivat (III), und dieses gibt



225) Berl. Berichte 42, 1990 (1909).

226) Berl. Berichte 42, 2208 (1909).

227) Berl. Berichte 42, 3270 (1909).

228) Berl. Berichte 42, 1869 (1909).

229) Berl. Berichte 41, 1252 (1908).

