

Analysen hervorgeht, zeigen Parallelbestimmungen nicht selten Spannungen bis zu 0,3% As₂O₃. Man muß daher aus drei Parallelbestimmungen das Mittel ziehen. Bei einem einzigen sonst einwandfreien Präparat wurden auffallenderweise Differenzen der Analysenwerte bis 0,9% gefunden. Durch sehr sorgfältige Mischung der Farbe ließ sich die Differenz bei weiteren Parallelbestimmungen auf 0,3% herabdrücken. Erheblichere Differenzen bei Parallelbestimmungen des Hydrolysenwertes nach der amerikanischen Methode sind also nicht auf ein Versagen dieser Arbeitsweise, sondern auf uneinheitliche Präparate zurückzuführen.

Die Arbeiten über die Normung des Schweinfurtergrüns für den Pflanzenschutz haben somit zu der Aufstellung der nachfolgenden Bedingungen geführt. Dabei sind Wünsche aus der Praxis tunlichst berücksichtigt worden. So wurde auch die obere Grenzzahl für den Siebrückstand auf dem 6400-Maschen-Sieb⁴⁾, ein Wert, der nicht eigentlich als Maßstab für den Feinheitsgrad eines Präparates anzusehen ist, sondern gröbere, über 75 μ große Bestandteile und Verunreinigungen anzeigt, von 1,5 auf 5,0% heraufgesetzt. Mit den neuen, den früheren Vorschlägen gegenüber erheblich einfacher und weiter gefaßten Vorschriften wird die Herstellung des Schweinfurtergrüns für den Pflanzenschutz wesent-

⁴⁾ Bezugsquelle: Chemisches Laboratorium für Tonindustrie, Berlin NW 21, Dreysestr. 4.

lich erleichtert. Es ist zu erwarten, daß sich auf diese Weise Beschädigungen der Pflanzen durch fehlerhaftes Schweinfurtergrün vermeiden lassen.

Die Bedingungen des Deutschen Pflanzenschutzes für die Beschaffenheit des Schweinfurtergrüns lauten infolge: Der Feinheitsgrad des Schweinfurtergrüns soll nicht unter 25° Cahnec fallen, im übrigen aber niedrig gehalten sein. Wasserlösliche arsenigsäure Verbindungen sollen gemäß der angegebenen Methode nicht mehr gefunden werden, als 3,5% As₂O₃ entsprechen. In wässriger Aufschwemmung sollen mindestens 95,0% ein 6400-Maschen-Sieb durchlaufen. In dem Siebrückstand dürfen größere Partikel und Verunreinigungen, die Verstopfungen der Spritzgeräte verursachen können, nicht vorhanden sein. Bei der Analyse des Schweinfurtergrüns sollen mindestens 55,0% As₂O₃, mindestens 30,0% CuO, mindestens 10,0% Essigsäure⁵⁾ und höchstens 1,0% Wasser gefunden werden⁶⁾. [A. 52.]

⁵⁾ Reinem Schweinfurtergrün entsprechen 58,6% As₂O₃, 31,4% CuO, 11,6% CH₃COOH.

⁶⁾ Methoden für die Untersuchung von Schweinfurtergrün finden sich im Nachrichtenblatt für den Deutschen Pflanzenschutzdienst X, 28 [1930].

Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. III.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 28. Februar 1930.)

(Fortsetzung aus Heft 28, S. 642.)

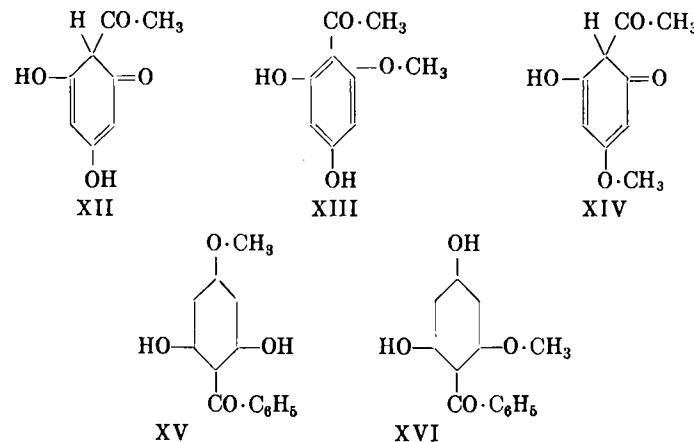
Inhaltsübersicht:

2. Aromatische Verbindungen: Oxy-oxo-verbindungen (Oxyketone, Chinone, Thioverbindungen), Carbonsäuren und Carbonsäurederivate, Stickstoffhaltige Monophenylverbindungen.

Oxy-oxo-verbindungen.

Oxyketeone. Bei der Nitrierung und Bromierung von 4-Methylbenzophenon geht nach W. Blakely und Mitarbeitern¹⁵⁸⁾ der erste Substituent stets in o-Stellung zur Methylgruppe, der zweite in die 3'-Stellung, der dritte in die 5-Stellung. Beim Methoxyderivat erfolgt die Substitution in derselben Reihenfolge. Oxybenzophenon wird erst in beiden o-Stellungen zum OH substituiert, bevor Substitution im zweiten Kern erfolgt, der Methyläther aber nur in einer o-Stellung. — J. Meisenheimer und Mitarbeiter¹⁵⁹⁾ können die Beobachtung von K. v. Auwers und Mitarbeitern¹⁶⁰⁾ bestätigen, wonach m-ständiges Methyl auf die anti-Form von Benzophenonoximen stabilisierend wirkt. Oxim X ist nur in anti-Form isolierbar, denn es geht bei der Beckmannschen Umlagerung in XI über. Beider-

stituenten auf das Oxim-OH die Regeln: Hal und COOH > OH, O·CH₃ > NH₂ > CH₃¹⁶¹⁾. Nach A. Sonn und Mitarbeitern¹⁶²⁾ bildet Phloracetophenon, dem Formel XII erteilt wird, keine Chalkone mit Aldehyden, wohl aber der Monomethyläther XIII; der isomere Äther XIV gibt keine Aldehydkondensation. P. Karrer

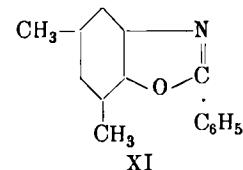
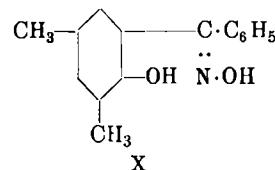


und Mitarbeiter¹⁶³⁾ bestätigen die von E. Späth und F. Wessely¹⁶⁴⁾ für das Cotoin angenommene Formel XV und geben dem Isocotoin die Formel XVI. — F. Mauthner¹⁶⁵⁾ stellt Gallacetophenon und Resacetophenon aus den entsprechenden Phenolmethyläthern

¹⁵⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1736. Vgl. Teil A u. B. Kap. Oxime. ¹⁶²⁾ Ebenda 58, 1691.

¹⁵⁹⁾ Helv. chim. Acta 11, 789. ¹⁶⁴⁾ Monatsh. Chem. 49, 229.

¹⁶⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 115, 137, 274.



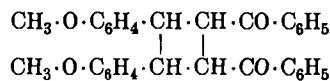
seitige o-Substitution in Benzophenonoximen ermöglicht die Gewinnung beider Oximformen, die sich durch die Cyclisierungsprodukte und die Produkte der Beckmannschen Umlagerung unterscheiden lassen. Dabei ergeben sich bezüglich der Anziehungskraft der o-Sub-

¹⁵⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2489.

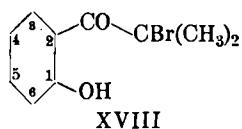
¹⁵⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 119, 315.

¹⁶⁰⁾ Chem. Ztrbl. 25, I, 1186.

des Benzoylessigesters her. — Nach K. W. Rosenmund und Mitarbeiter¹⁶⁶⁾ eignet sich die Behnsche Ketonsynthese¹⁶⁷⁾ besonders zur Synthese von Mono-phenolketonen mit längeren Seitenketten. — 5-Methoxy-2-oxystyrylmethylketon, das in zwei Formen existiert, wird nach A. McGookin und D. J. Sinclair¹⁶⁸⁾ in 5,5'-Dimethoxy-2,2'-dioxydistyrylketon umgelagert. Durch Bestrahlung des Anisalacetophenons erhalten H. Stobbe und Mitarbeiter¹⁶⁹⁾ zwei isomere Truxinketone der Form XVII. —

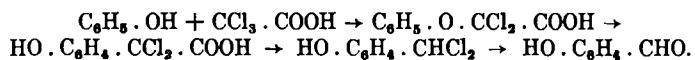


Den Einfluß der verschiedenen Stellung der Substituenten (CH_3 , Cl) in o-[α -Br-isobutyro-]phenol (XVIII) auf den Ringschluß zu Cumaranonen studieren K. v. Auwers und Mitarbeiter¹⁷⁰⁾. CH_3 in 4-Stellung

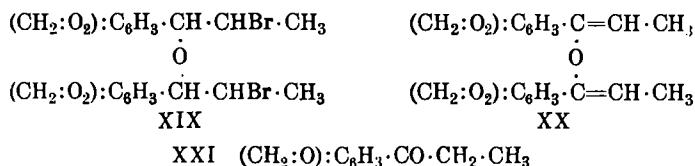


XVIII

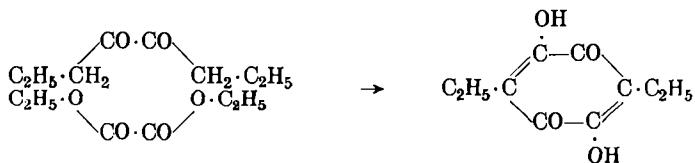
verhindert, CH_3 in 3-Stellung begünstigt den Ringschluß; CH_3 in 5 nimmt eine Mittelstellung ein; CH_3 in 6 wirkt ähnlich wie in 4, aber schwächer; Cl in 4 hemmt etwa so stark wie CH_3 in 6. — Trichloressigsäure wirkt nach J. van Alphen¹⁷¹⁾ auf Phenole unter Bildung von Oxaldehyden ein nach dem Schema:



Aus Isosafrolbromhydrin bildet sich nach C. Mannich und Mitarbeiter¹⁷²⁾ beim Stehen XIX, das leicht in den Enoläther XX übergeht. XX läßt sich mit $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ in das Oxim des Ketons XXI spalten. —



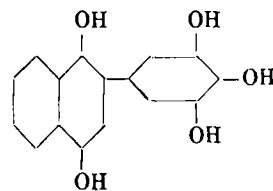
Chinone. Die Dioxychinonsynthese von Fischer¹⁷³⁾ verläuft nach F. Kögl und Mitarbeiter¹⁷⁴⁾ so, daß aus den Fettsäureestern zunächst die symmetrischen 1,2-Diketone hervorgehen, die dann nach dem Schema:



durch Kondensation mit Oxalester Dialkyldioxychinone geben. — Benzochinon entsteht nach J. F. Durand und M. Bano¹⁷⁵⁾ beim Einleiten von Acetylen und Kohlenoxyd in Pyridin bei Gegenwart von CuCl. — Ge-wisse Diarylchinone, z. B. 2,5-Di-p-tolylchinon-1,4 und 2,5-Di-p-phenetyl-chinon, treten nach R. Pummerer und Mitarbeiter¹⁷⁶⁾ in zwei Formen (rot und gelb) auf.

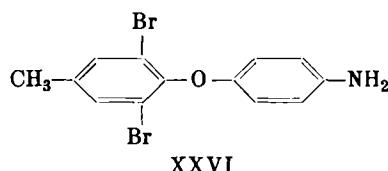
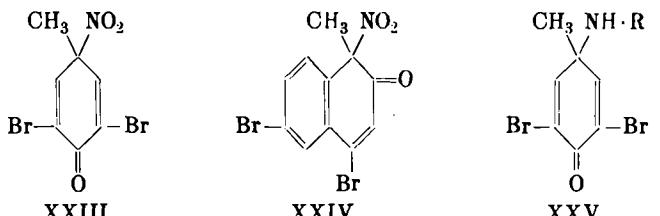
- ¹⁶⁶⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265, 308.
- ¹⁶⁷⁾ D. R. P. 95 901 [1897].
- ¹⁶⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 1578; 125, 2099; 127, 2539.
- ¹⁶⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2254.
- ¹⁷⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 115, 81; vgl. LIEBIGS Ann. 421, 1, 439, 132.
- ¹⁷¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 144.
- ¹⁷²⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265, 589, 598; 266, 73, 84.
- ¹⁷³⁾ LIEBIGS Ann. 395, 1.
- ¹⁷⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 910.
- ¹⁷⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 184, 972.
- ¹⁷⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3105; 60, 1439.

Dieser Dimorphismus wird im Sinne P. Pfeifers¹⁷⁷⁾ gedeutet, nämlich so, daß bei der hellen Form die Moleküle gleich orientiert im Kristall liegen, während in der roten Form Nebenvalenzkräfte zwischen den Chinongruppen des einen und den CH_3 - bzw. C_2H_5 -Gruppen des anderen Moleküls auftreten. — Die von Friedländer und Blumenfeld¹⁷⁸⁾ beschriebenen Kondensationsprodukte von Chinonen mit Phenolen sind als Kernkondensationen anzusehen,



XXII

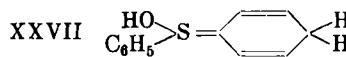
z. B. XXII. — Über Chinonschwefelimine berichten E. Gebauer-Fünnegg und Mitarbeiter¹⁷⁹⁾. — An 3,5-Dibrom-(methylchinon-1,4) (XXIII) und 4,6-Dibrom-(Naphthomethylchinon-1,2) (XXIV) können K. Fries und Mitarbeiter¹⁸⁰⁾ beweisen, daß die von Zincke¹⁸¹⁾ entdeckten Chinitrole echte Nitroverbindungen sind.



XXVI

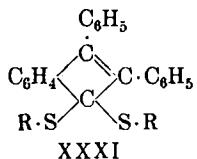
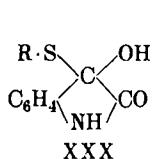
Von den entsprechenden Aminen wird aus 1,3,5-Tribrom-4-oxo-toluoldihydrid das N-substituierte Chinamin XXV dargestellt, dessen N-Phenylverbindung sich in den Phenoläther XXVI umlagert. —

Thioverbindungen. Einen Fall von Schwefel-isomerie beobachtet O. Hinsberg¹⁸²⁾ bei der Wasserabspaltung aus Isodiphenylsulfoniumhydroxyd (XXVII)

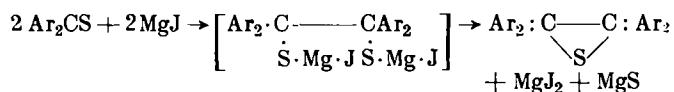


Mit Mercaptanen¹⁸³⁾ reagieren Phenanthrenchinon, Acenaphthlenchinon, Isatin und α,β -ungesättigte Ketone unter Bildung von XXVIII, XXIX, XXX und XXXI

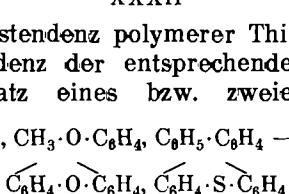
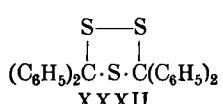
¹⁷⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 554.¹⁷⁸⁾ Ebenda 30, 2563 [1897]; 60, 1442.¹⁷⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1361; vgl. auch S. 640.¹⁸⁰⁾ LIEBIGS Ann. 462, 1.¹⁸¹⁾ Ebenda 328, 263 [1903].¹⁸²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 127.¹⁸³⁾ Ebenda 61, 1375.¹⁸⁴⁾ Ebenda 60, 2351, 2344.



Das System: $Mg + MgJ \rightleftharpoons 2MgJ$ reagiert mit aromatischen Thioketonen folgendermaßen¹⁸⁵⁾:



Die Bildung von Äthylensulfiden aus Thioketonen und $R \cdot MgX$ ist diesem Reaktionsverlauf entsprechend aufzufassen. Dem aus Thiobenzophenon an der Luft sich bildenden Produkt geben A. Schönberg und Mitarbeiter¹⁸⁶⁾ die Formel XXXII. Beim Vergleich



der Dissoziationsstabilität polymerer Thioketone mit der Dissoziationsstabilität der entsprechenden Äthane zeigt sich, daß Ersatz eines bzw. zweier C_6H_5 durch

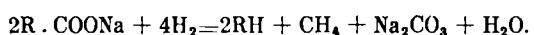
H , CH_3 , $C_6H_4 \cdot C_6H_4$, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4$, $C_6H_5 \cdot C_6H_4$ —, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4$ —,



im Hexaphenyläthan und im hypothetischen Hexaphenyltrithian bei H , CH_3 und $C_6H_4 \cdot C_6H_4$ auf die Athanbindung und auf den Trithianring stabilisierend wirkt; bei den anderen wird die Neigung zur Dissoziation erhöht bzw. zur Polymerisation vermindert.

Carbonsäuren und Carbonsäurederivate.

Bei der Hydrierung von Carbonsäuresalzen unter Druck entstehen nach W. Ipatjew und Mitarbeiter¹⁸⁷⁾ neben den normalen Hydrierungsprodukten Kohlenwasserstoffe nach der Gleichung:



Nur Alkali- und Erdalkalisalze lassen sich zu Hexahydroverbindungen hydrieren. — Das binäre System $Mg + MgJ_2$ wirkt nach M. Gomberg und W. E. Bachmann¹⁸⁸⁾ auf aromatische Säuren nach Verdrängung des Wasserstoffs der Carboxylgruppe reduzierend, wobei zuletzt Benzoine entstehen. Die Alkyester der Säuren werden zum Teil verseift, zum Teil zu Kohlenwasserstoffen reduziert. Auch Grignardreagens kann entstehen. Arylester reagieren nach: $R \cdot COOAr + MgJ_2 \rightleftharpoons R \cdot COJ + JMg \cdot O \cdot Ar$.

H. Scheibler und Mitarbeiter¹⁸⁹⁾ studieren den Reaktionsverlauf der Claisen'schen Zimtsäureestersynthese. — Die Polymerisation der Zimtsäuren durch Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlänge untersuchen H. Stobbe und Mitarbeiter¹⁹⁰⁾. Die Addition von Halogen mittels Bromchlorids an Phenylpropionsäure führt nach N. W. Hansom und T. C. James¹⁹¹⁾ zu cis- und trans- β -Cl- α -Br-Zimtsäure; bei der Addition an Zimtsäure selbst¹⁹²⁾ entstehen zwei stereoisomere

¹⁸⁵⁾ Vgl. Gomberg und Bachmann, Chem. Ztrbl. 27, I, 1451.

¹⁸⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2175; 62, 195. Vgl. auch H. Staudinger u. Mitarb., Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1836.

¹⁸⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 306, 2028.

¹⁸⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2762.

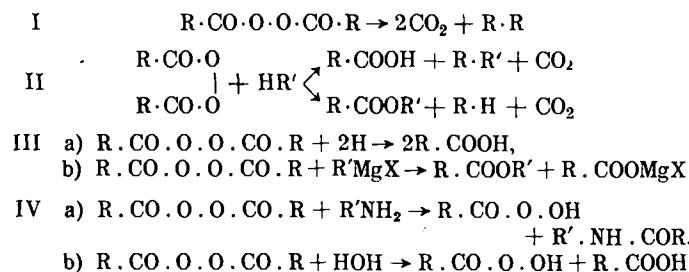
¹⁸⁹⁾ LIEBIGS Ann. 445, 141.

¹⁹⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 484; 58, 2415, 2620, 2859.

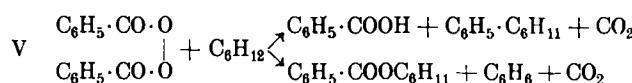
¹⁹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2979.

¹⁹²⁾ Ebenda 1928, 1955.

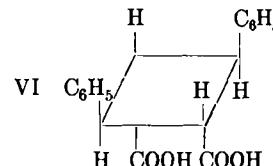
β -Cl- α -Br-phenylpropionsäuren. — Die Reaktionen der Acylperoxyde fassen H. Gelissen und Mitarbeiter¹⁹³⁾ in folgendem Schema zusammen:



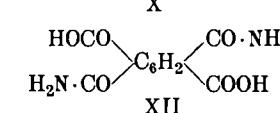
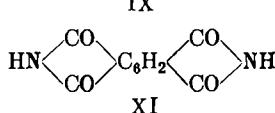
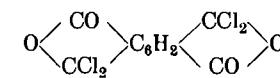
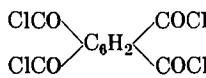
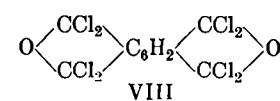
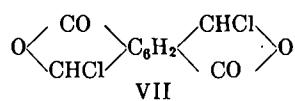
Für die Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Cyclohexan gilt¹⁹⁴⁾:



R. Stoerner und Mitarbeiter¹⁹⁵⁾ beweisen für ϵ -Truxillsäure die Formel VI einer cis-Säure. γ -Truxill-



amidsäure läßt sich in die optischen Antipoden zerlegen. Ferner wird die Konstitution der β -Truxinsäure untersucht. — F. P. Mazzia und Mitarbeiter¹⁹⁶⁾ reduzieren Δ^1 - und Δ^2 -Tetrahydropthalsäureanhydrid katalytisch zu Δ^0 -Tetrahydronthalid bzw. Δ^1 -Tetrahydronthalid. — β -Cumidinsäure läßt sich nach H. de Diesbach und Mitarbeiter¹⁹⁷⁾ in Dichlor-p-pyromellitid VII umwandeln. α - und β -Cumidinsäurechlorid geben bei energischer Chlorierung das symmetrische Octochlorid VIII, das auch aus Pyromellitsäurechlorid IX, Pyromellitsäure-anhydrid oder m- und p-Pyromellitid erhältlich ist. Das asymmetrische Pyromellitsäurechlorid X läßt sich nach dem Verfahren von Ott¹⁹⁸⁾ aus IX gewinnen. Mit Ammoniak entsteht aus IX das Diimid XI, aus X die Amid-säure XII.



A. F. Titley¹⁹⁹⁾ vergleicht an o-Carboxyphenylpropionsäureäthylester, γ -o-Carbäthoxyphenylbuttersäure-ester, o-Phenylendipropionsäureester die Neigung zur Bildung von Ringkondensaten mit Natrium. Der Fünfring schließt sich leicht, der Sechsring zu 70%, der Siebenring nur zu 2—3%. Ringkondensationen in m-

¹⁹³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 63, 662.

¹⁹⁴⁾ Ebenda 58, 285, 476, 984, 2396. Vgl. A. F. A. Reynhardt, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 54, 62, 68, 72.

¹⁹⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 15; 58, 1164, 2707, 2718; 59, 642.

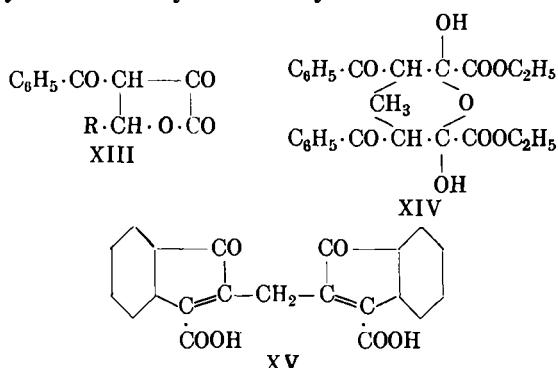
¹⁹⁶⁾ Gazz. chim. Ital. 57, 300, 311, 318.

¹⁹⁷⁾ Helv. chim. Acta 8, 546; 10, 442.

¹⁹⁸⁾ LIEBIGS Ann. 392, 275 [1912].

¹⁹⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2571.

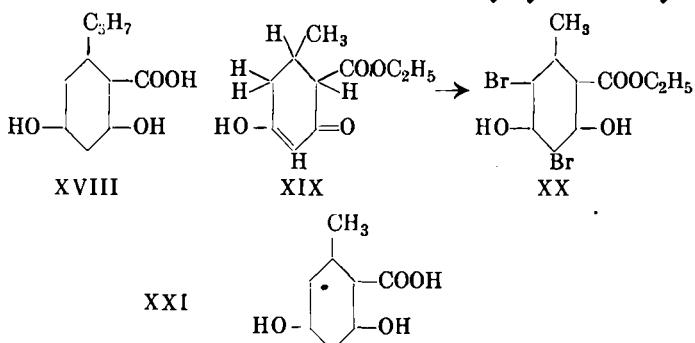
und p-Stellung lassen sich nicht verwirklichen. — Benzoylbrenztraubensäureester kondensiert sich nach H. Gault und Mitarbeiter²⁰⁰⁾ mit Acetaldehyd und Önanthol zu Alkylketoparacophenonen XIII; mit Formaldehyd zu Methylendibenzoylbrenztraubensäureester,



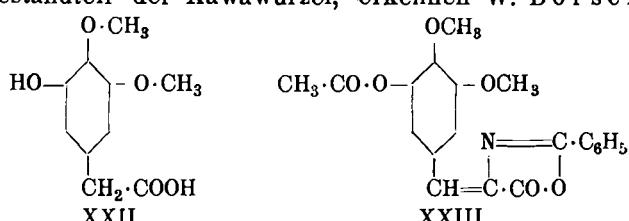
der in Form des Hydrates XIV auftritt. Mit H_2SO_4 entsteht daraus Methylenbisindoncarbonsäure XV. — A. Cornillot²⁰¹⁾ oxydiert Tetralin mit Permanganat zu Phthalonsäure XVI, die auch in der tautomeren Form XVII der Phthalidcarbonsäure reagiert. —



Die Konstitution der Divarsäure (XVIII) kann A. Sonn²⁰²⁾ durch Synthese, die derjenigen der Orsellinsäure analog durchgeführt wird, bestätigen. Die Orsellinsäure XXI lässt sich aus Methylhydro-resorcy-



säureäthylester XIX über XX synthetisieren. — H. Lohaus²⁰³⁾ unternimmt Versuche zur Darstellung der Chavicin- und Isochavicinsäure, Isomeren der Piperinsäure. 3,4-Methylendioxyphenylpropargyldienmalonsäure, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot C : C \cdot CH : C(COOH)_2$ wird zu trans-Piperonylenmalonsäure reduziert. Die Abspaltung von CO_2 verläuft sehr schlecht, aber das erhaltene unreine Produkt ist wahrscheinlich Isochavicinsäure. — Iridinsäure XXII synthetisiert F. Mauthner²⁰⁴⁾, ausgehend von 4,5-Dimethyläthergallussäure, über den Aldehyd, das Azlacton XXIII und das daraus durch Hydrolyse entstehende Brenztraubensäurederivat. — Yangonol, einen Bestandteil der Kawawurzel, erkennen W. Borsche



²⁰⁰⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 41, 473; Compt. rend. Acad. Sciences 179, 535.

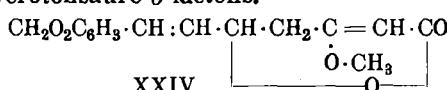
²⁰¹⁾ Ann. Chim. [10] 7, 275; 8, 120.

²⁰²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2479.

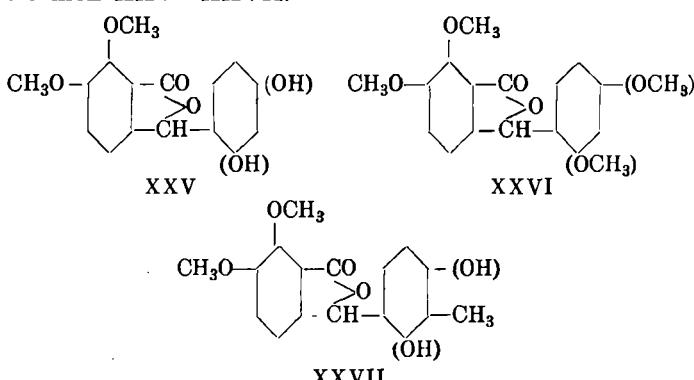
²⁰³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 119, 235.

²⁰⁴⁾ LIEBIGS Ann. 449, 102.

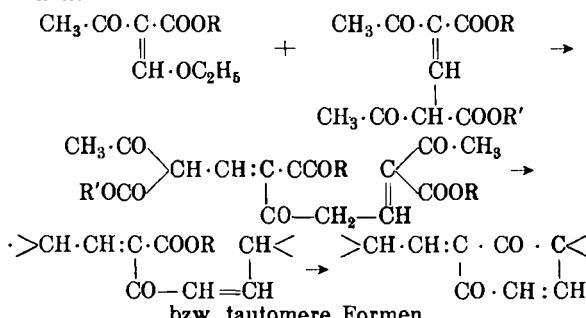
und Mitarbeiter²⁰⁵⁾ als 7-p-Methoxy-phenyl-3,5-dioxy-4 α -heptensäure, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, deren Synthese mit Hilfe von p-Methoxysint-säurechlorid und Na-Aacetessigester durchführbar ist. Ein anderer Bestandteil der Kawawurzel, das Methysticin, besitzt die Struktur (XXIV) eines substituierten β -Methoxycrotonsäure- δ -lactons.



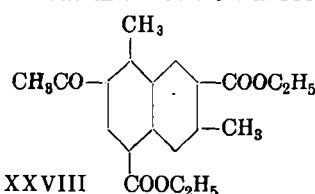
Bei der Kondensation von Opiansäure mit Phenol, Anisol, Kresol entstehen nach M. M. Brubaker und R. Adams²⁰⁶⁾ o- und p-Kondensationsprodukte der Formen XXV—XXVII. —



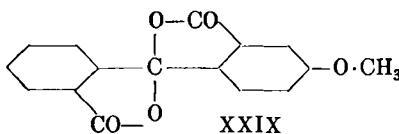
Für die Bildung der Xanthophansäuren aus Äthoxy-methylenacetessigester und Methylenbisacetessigester stellen F. Feist und Mitarbeiter²⁰⁷⁾ folgendes Schema auf:



Die weitere Umwandlung des Endproduktes führt schließlich zu Derivaten des Naphthochinons (1,2 oder 1,4). Ein anderes Nebenprodukt, $C_{20}H_{22}O_6$, ist gleichfalls ein Naphthalinderivat und besitzt wahrscheinlich Formel



XXVIII. — m-Methoxybenzoësäure kondensiert sich nach R. Weiß und Mitarbeiter²⁰⁸⁾ mit Phthalylchlorid zum Dilacton XXIX; m-Kresolmethyläther gibt das Phthalein XXX, das nach der Reduktion zum Phthalin sich durch Oxydation der Methylgruppen in eine Tricarbonsäure verwandeln lässt. Diese kann in XXXI übergeführt werden.

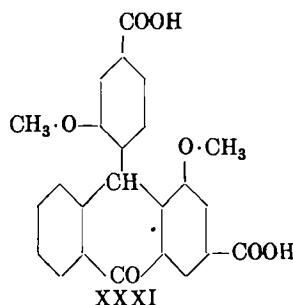
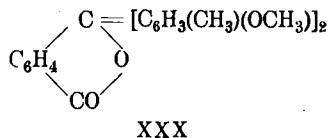


²⁰⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 13, 21, 2112.

²⁰⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2279.

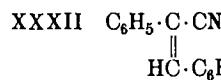
²⁰⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2958; 60, 199.

²⁰⁸⁾ Monatsh. Chem. 50, 10, 392.

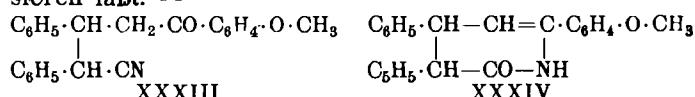


Die Haftfestigkeit organischer Radikale untersucht K. Kindler²⁰⁹⁾ an der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern, an der Addition von H₂S an Nitrile und an der Umwandlung von Alkylchloriden in Äther (Einzelheiten im Original).

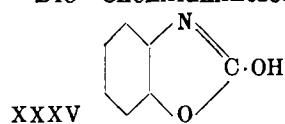
M. Yamashita²¹⁰⁾ wendet die Reaktion von Hoesch mit Erfolg auf Nitrobenzonitrile an²¹¹⁾. — J. Houben und Mitarbeiter²¹²⁾ übertragen die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Ketimininen und Ketonen auf einkernige Phenole und Phenoläther, z. B. Anisol, o-Br-Anisol, Phenetol, o-, m- und p-Kresyläther, Veratrol und Resorcinäther. Halogen in o-Stellung zum OR bewirkt starke Störung der Reaktion, CH₃ in o-Stellung verursacht keine, in m- geringe, in p- starke Hemmung der Reaktion; ein m-OR zum OR begünstigt die Kondensation. — P. Pfeiffer und Mitarbeiter²¹³⁾ untersuchen die Veresterung aromatischer und olefinischer Nitrile. Cis-Nitrile vom Typus XXXII sind mit Alkoholen und HCl nicht verestierbar. Aus dem gleichen Verhalten anderer olefinisch-aromatischer Nitrile wird auf deren cis-



Konfiguration geschlossen. — Nach A. L. Worth und Mitarbeiter²¹⁴⁾ werden die Dissoziationskonstanten der Cyanhydrine aromatischer Aldehyde und Ketone R¹·C(OH)(CN) · R²·R¹ · CO · R² + HCN durch o-Substitution herabgedrückt, durch Ringschluß manchmal stark erhöht, manchmal erniedrigt. Die Resultate werden vom Standpunkte der Elektronentheorie und der Entropie diskutiert. — Benzal-p-methoxyacetophenon liefert nach C. F. H. Allen²¹⁵⁾ mit Benzylcyanid das Nitril XXXIII, das sich zum Tetrahydropyridinderivat XXXIV isomerisieren läßt. —



Aus Salicylazid entsteht nach H. Lindemann und Mitarbeiter²¹⁶⁾ durch Umlagerung des hypothetischen Zwischenproduktes H₂O · C₆H₄ · CO · NC das Benzoxazolon XXXV. Analog verhalten sich die Azide o-substituierter Säuren z. B. der 2-Oxymethylbenzoësäure, der o-Oxyphenylessigsäure und der Phthalsäure. Beim Phthalsäurediazid zerfallen die CO · N₃-Gruppen nacheinander. — Die Chemiluminescenz des Amino-



²⁰⁹⁾ LIEBIGS Ann. 450, 1; 452, 90.

²¹⁰⁾ Bull. chem. Soc. Japan 3, 180.

²¹¹⁾ Vgl. A. Korczynski u. Mitarb., Bull. Soc. chim. France [4] 43, 329.

²¹²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2878, 60, 1759.

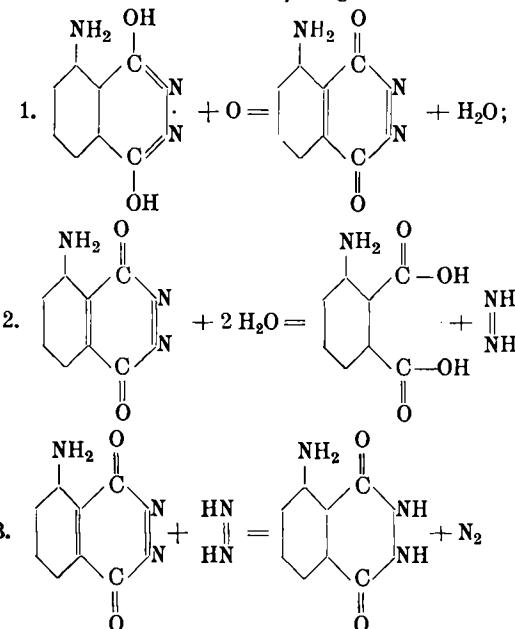
²¹³⁾ LIEBIGS Ann. 467, 158.

²¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2533.

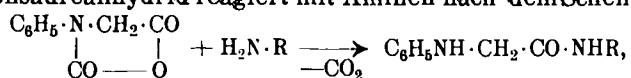
²¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1733; 49, 1112.

²¹⁶⁾ LIEBIGS Ann. 464, 237.

phthalsäurehydrazids, die besonders stark in Gegenwart von Oxydationsmitteln auftritt (H₂O₂, NaOCl, MnO₂), wird von H. O. Albrecht²¹⁷⁾ folgendermaßen erklärt:

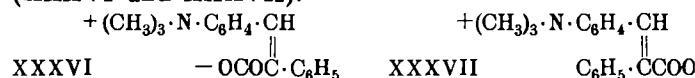


Den eigentlichen Leuchtvorgang veranschaulichen die Gleichungen 2 und 3. — Durch Einwirkung der Pikrate des Anilins und Methylanilins auf die Carbonsäureanhydride des Glykokolls, Sarkosins und Phenylamins können F. Wessely und Mitarbeiter²¹⁸⁾ Amidderivate der Form H₂N · CH(R) · CO · NRR' darstellen. Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid reagiert mit Aminen nach dem Schema:

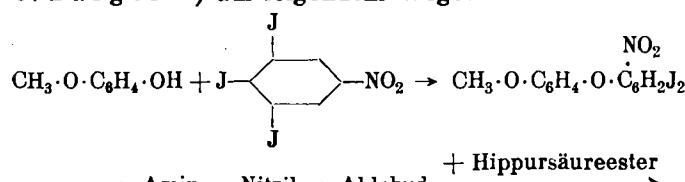


wie die Darstellung von Phenylalaninamid und -äthylamid, Phenylalaninaminoacetal, Phenylalanylglycin und Phenylalanylglycylglycin beweist. Mit Tyrosinester entsteht Phenylalanin-l-tyrosinanhydrid²¹⁹⁾. Phenylglycin-N-carbonsäureanhydrid wird von Pyridin nicht angegriffen, wohl aber die N-carbonsäureanhydride des Sarkosins und Glycins. (CH₃)₃N und (CH₃)₂N(C₂H₅) bewirken nie CO₂-Abspaltung. —

P. Pfeiffer und Mitarbeiter²²⁰⁾ gelingt die Isolierung von cis- und trans-Form stereoisomerer Betaine (XXXVI und XXXVII).



Das durch Hydrierung des Tyrosins erhaltenen Gemisch von Hexahydrotyrosin und Hexahydrophenylalanin wird von E. Waser und Mitarbeiter²²¹⁾ durch Erhitzen zu Hexahydrotyramin HO · C₆H₁₀ · CH₂ · CH₂ · NH₂ decarboxyliert. 1,3,5-Dinitrotyrosin wird über das Diamin in 1,3,4,5-Trioxypyrenylalanin umgewandelt²²²⁾. — Die Synthese des Tyroxins gelingt C. R. Harrington und G. Bargrave²²³⁾ auf folgendem Wege:



²¹⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. 136, 321.

²¹⁸⁾ Monatsh. Chem. 48, 1.

²¹⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 146, 72; 157, 91; 159, 102.

²²⁰⁾ LIEBIGS Ann. 465, 20.

²²¹⁾ Helv. chim. Acta 10, 262.

²²²⁾ Ebenda 7, 740.

²²³⁾ Biochemical Journ. 21, 169. Vgl. Abderhalden u. Mitarb., Ztschr. physiol. Chem. 169, 223.

