

Analysen hervorgeht, zeigen Parallelbestimmungen nicht selten Spannungen bis zu 0,3% As_2O_3 . 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-Sieb^{*)}, ein Wert, der nicht eigentlich als Maßstab für den Feinheitsgrad eines Präparates anzusehen ist, sondern gröbere, über $75\ \mu$ 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-

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

Die Bedingungen des Deutschen Pflanzenschutzdienstes für die Beschaffenheit des Schweinfurtergrüns lauten hinfort: Der Feinheitsgrad des Schweinfurtergrüns soll nicht unter 25° Chancel fallen, im übrigen aber niedrig gehalten sein. Wasserlösliche arsenigsaure Verbindungen sollen gemäß der angegebenen Methode nicht mehr gefunden werden, als 3,5% As_2O_3 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% As_2O_3 , mindestens 30,0% CuO , mindestens 10,0% Essigsäure^{*)} und höchstens 1,0% Wasser gefunden werden^{*)}. [A. 52.]

^{*)} Reinem Schweinfurtergrün entsprechen 58,6% As_2O_3 , 31,4% CuO , 11,6% CH_3COOH .

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

^{*)} Bezugsquelle: Chemisches Laboratorium für Tonindustrie, Berlin NW 21, Dreysestr. 4.

Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. III.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 28. Februar 1930.)

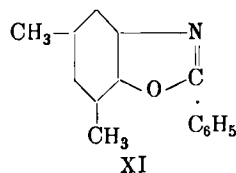
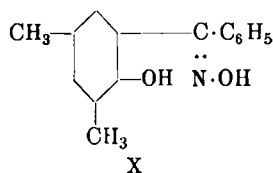
(Fortsetzung aus Heft 28, S. 642.)

Inhaltsübersicht:

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

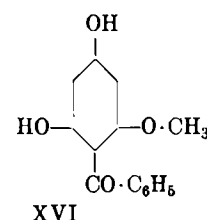
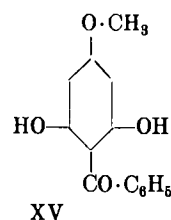
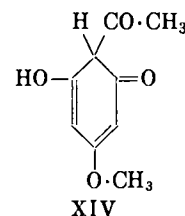
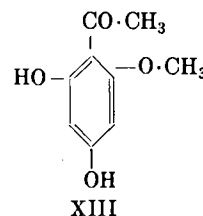
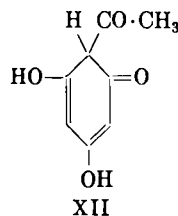
Oxy-oxo-Verbindungen.

Oxyketone. Bei der Nitrierung und Bromierung von 4-Methylbenzophenon geht nach W. Blakey 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-



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-

stituenten auf das Oxim-OH die Regeln: $\text{Hal} > \text{COOH} > \text{OH}$, $\text{O} \cdot \text{CH}_3 > \text{NH}_2 > \text{CH}_3$ ¹⁶¹⁾. 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⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2489.

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

¹⁶⁰⁾ Chem. Ztrbl. 25, I, 1186.

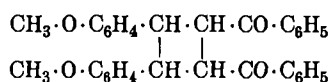
¹⁶¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1736. Vgl. Teil A u. B. Kap. Oxime.

¹⁶²⁾ Ebenda 58, 1691.

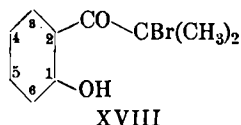
¹⁶³⁾ Helv. chim. Acta 11, 789. ¹⁶⁴⁾ Monatsh. Chem. 49, 229.

¹⁶⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 115, 137, 274.

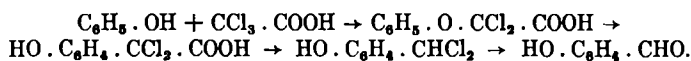
des Benzoylessigesters her. — Nach K. W. Rosenmund und Mitarbeiter¹⁶⁶) eignet sich die Behnische Ketonsynthese¹⁶⁷) besonders zur Synthese von Monophenolketonen mit längeren Seitenketten. — 5-Methoxy-2-oxystyrylmethylketon, das in zwei Formen existiert, wird nach A. McGookin und D. J. Sinclair¹⁶⁸) in 5,5'-Dimethoxy-2,2'-dioxydistyrylketon umgelagert. Durch Bestrahlung des Anisalacetophenons erhalten H. Stobbe und Mitarbeiterin¹⁶⁹) zwei isomere Truxinketone der Form XVII. —



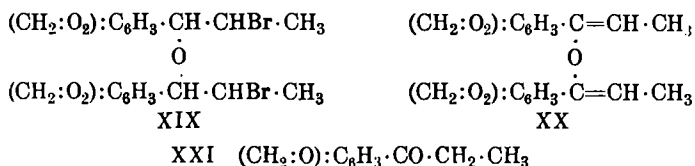
Den Einfluß der verschiedenen Stellung der Substituenten (CH₃, Cl) in o-[α-Br-isobutyro-]phenol (XVIII) auf den Ringschluß zu Cumaranon studieren K. v. Auwers und Mitarbeiter¹⁷⁰). CH₃ in 4-Stellung



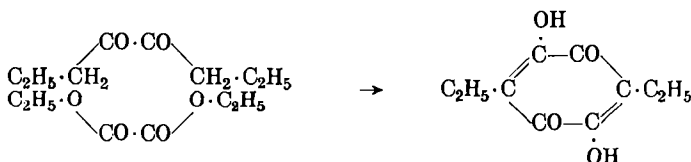
verhindert, CH₃ in 3-Stellung begünstigt den Ringschluß; CH₃ in 5 nimmt eine Mittelstellung ein; CH₃ in 6 wirkt ähnlich wie in 4, aber schwächer; Cl in 4 hemmt etwa so stark wie CH₃ in 6. — Trichloressigsäure wirkt nach J. van Alphen¹⁷¹) auf Phenole unter Bildung von Oxaldehyden ein nach dem Schema:



Aus Isosafrolbromhydrin bildet sich nach C. Mannich und Mitarbeiter¹⁷²) beim Stehen XIX, das leicht in den Enoläther XX übergeht. XX läßt sich mit NH₂·OH in das Oxim des Ketons XXI spalten. —



Chinone. Die Dioxychinonsynthese von Fichter¹⁷³) 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. Banos¹⁷⁵) beim Einleiten von Acetylen und Kohlenoxyd in Pyridin bei Gegenwart von CuCl. — Gewisse Diarylchinone, z. B. 2,5-Di-p-tolylchinon-1,4 und 2,5-Di-p-phenylchinon, 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.

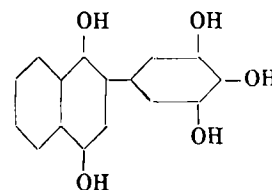
¹⁷²) Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265, 589, 598; 266, 73, 84.

¹⁷³) LIEBIGS Ann. 395, 1. ¹⁷⁴) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 910.

¹⁷⁵) Compt. rend. Acad. Sciences 184, 972.

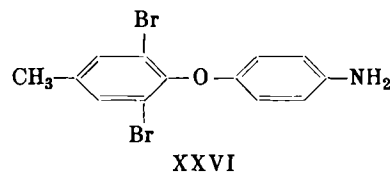
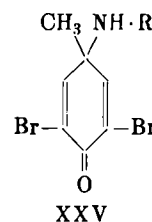
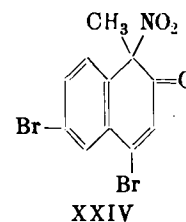
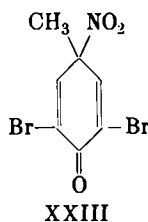
¹⁷⁶) Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3105; 60, 1439.

Dieser Dimorphismus wird im Sinne P. Pfeiffers¹⁷⁷) 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 CH₃- bzw. C₂H₅-Gruppen des anderen Moleküls auftreten. — Die von Friedländer und Blumenfeld¹⁷⁸) beschriebenen Kondensationsprodukte von Chinonen mit Phenolen sind als Kernkondensationen anzusehen,



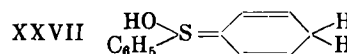
XXII

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



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. —

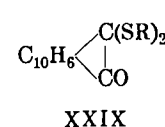
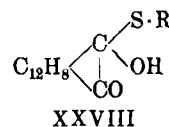
Thioverbindungen. Einen Fall von Schwefelisomerie beobachtet O. Hinsberg¹⁸²) bei der Wasserabspaltung aus Isodiphenylsulfoniumhydroxyd (XXVII)



mit KOH, wobei eine vom (C₆H₅)₂S verschiedene isomere Verbindung, die Isophenylsulfid genannt wird, entsteht. — Thioketone¹⁸³) resultieren nach A. Schönb erg und Mitarbeiter bei der Einwirkung von Thioessigsäure auf Dichloride:



Mit Mercaptanen¹⁸⁴) reagieren Phenanthrenchinon, Acenaphthenchinon, 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.

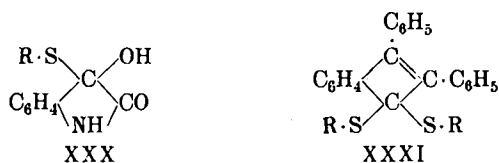
¹⁷⁹) Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1361; vgl. auch S. 640.

¹⁸⁰) LIEBIGS Ann. 462, 1.

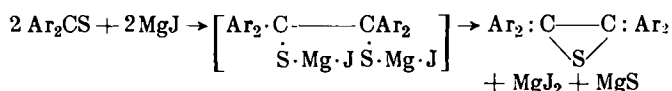
¹⁸¹) Ebenda 328, 263 [1903].

¹⁸²) Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 127.

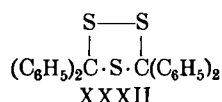
¹⁸³) Ebenda 61, 1375. ¹⁸⁴) Ebenda 60, 2351, 2344.



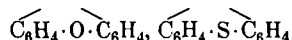
Das System: $\text{Mg} + \text{MgJ} \rightleftharpoons 2\text{MgJ}$ reagiert mit aromatischen Thioketonen folgendermaßen¹⁸⁵⁾:



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



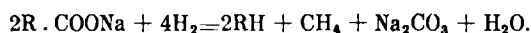
der Dissoziationstendenz polymerer Thioketone mit der Dissoziationstendenz der entsprechenden Äthane zeigt sich, daß Ersatz eines bzw. zweier C_6H_5 durch H , CH_3 , $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ —, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ —,



im Hexaphenyläthan und im hypothetischen Hexaphenyltrithian bei H , CH_3 und $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ auf die Äthanbindung und auf den Trithianring stabilisierend wirkt; bei den anderen wird die Neigung zur Dissoziation erhöht bzw. zur Polymerisation vermindert.

Carbonsäuren und Carbonsäurederivate.

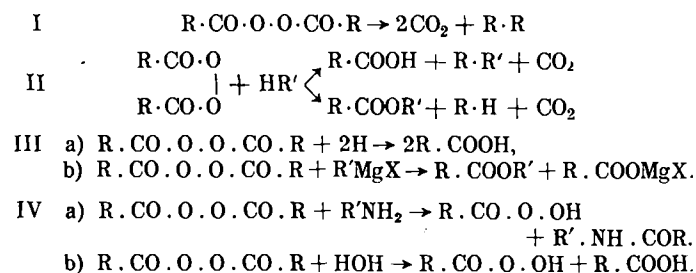
Bei der Hydrierung von Carbonsäuresalzen unter Druck entstehen nach W. Ipatjew und Mitarbeiter¹⁸⁷⁾ neben den normalen Hydrierungsprodukten Kohlenwasserstoffe nach der Gleichung:



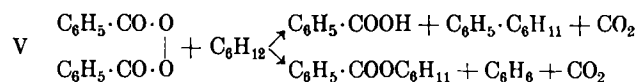
Nur Alkali- und Erdalkalisalze lassen sich zu Hexahydroverbindungen hydrieren. — Das binäre System $\text{Mg} + \text{MgJ}_2$ wirkt nach M. Gomborg und W. E. Bachmann¹⁸⁸⁾ auf aromatische Säuren nach Verdrängung des Wasserstoffs der Carboxylgruppe reduzierend, wobei zuletzt Benzoin entstehen. Die Alkylester der Säuren werden zum Teil verseift, zum Teil zu Kohlenwasserstoffen reduziert. Auch Grignardreagens kann entstehen. Arylester reagieren nach: $\text{R} \cdot \text{COOAr} + \text{MgJ}_2 \rightleftharpoons \text{R} \cdot \text{COJ} + \text{JMg} \cdot \text{O} \cdot \text{Ar}$. —

H. Scheibler und Mitarbeiter¹⁸⁹⁾ studieren den Reaktionsverlauf der Claisenschen 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

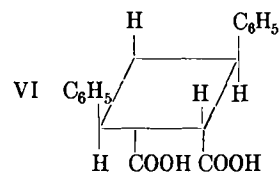
β -Cl- α -Br-phenylpropionsäuren. — Die Reaktionen der Acylperoxyde fassen H. Gölissen und Mitarbeiter¹⁹³⁾ in folgendem Schema zusammen:



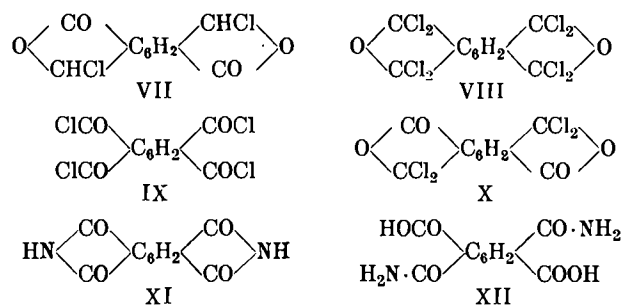
Für die Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Cyclohexan gilt¹⁹⁴⁾:



R. Stoermer 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. Mazza und Mitarbeiter¹⁹⁶⁾ reduzieren Δ^1 - und Δ^2 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid katalytisch zu Δ^6 -Tetrahydrophthalid bzw. Δ^1 -Tetrahydrophthalid. — 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, Pyromellitsäureanhydrid 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 Amidsäure XII.



A. F. Titley¹⁹⁹⁾ vergleicht an o-Carboxyphenylpropionsäureäthylester, γ -o-Carbäthoxyphenylbuttersäureester, 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-

¹⁸⁵⁾ Vgl. Gomborg 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.

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

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

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

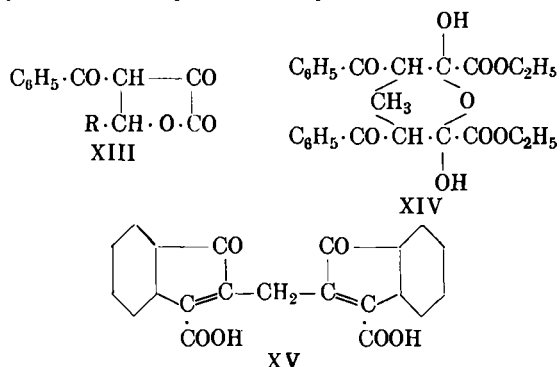
¹⁹⁶⁾ Gazz. chim. Ital. 57, 300, 311, 318.

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

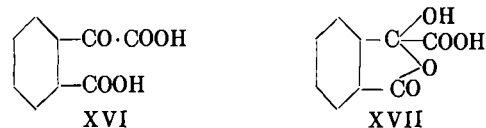
¹⁹⁸⁾ Liebigs Ann. 392, 275 [1912].

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

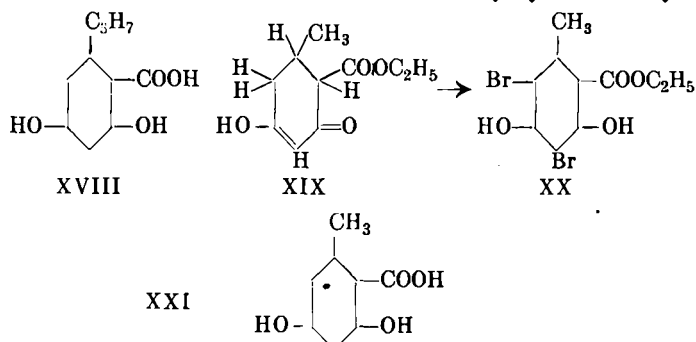
und p-Stellung lassen sich nicht verwirklichen. — Benzoylbrenztraubensäureester kondensiert sich nach H. Gault und Mitarbeiter²⁰⁰⁾ mit Acetaldehyd und Önanthol zu Alkylketoparacophenonen XIII; mit Formaldehyd zu Methylendibenzoylbrenztraubensäureester,



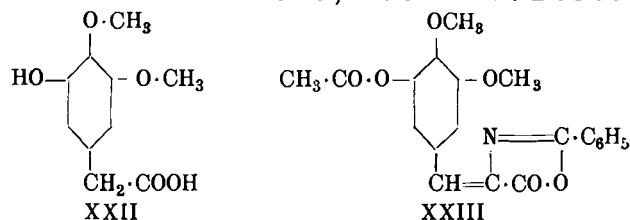
der in Form des Hydrates XIV auftritt. Mit H_2SO_4 entsteht daraus Methylenbisindoncarbonsäure XV. — A. Cornillot²⁰¹⁾ oxydiert Tetralin mit Permanganat zu Phthalonsäure XVI, die auch in der tautomeren Form XVII der Phthalidcarbonsäure reagiert. —



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-resorcyll-



säureäthylester XIX über XX synthetisieren. — H. Lohaus²⁰³⁾ unternimmt Versuche zur Darstellung der Chavicin- und Isochavicinsäure, Isomeren der Piperinsäure. 3,4-Methylenedioxyphenylpropargyldenmalonsäure, $CH_2O_2 : C_6H_3 : C : C : CH : C(COOH)_2$ wird zu trans-Piperonylmalonsäure 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. — Yangelonol, einen Bestandteil der Kawawurzel, erkennen W. Borsche



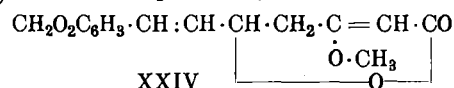
²⁰⁰⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 41, 473; Compt. rend. Acad. Sciences 179, 535. ²⁰¹⁾ Ann. Chim. [10] 7, 275; 8, 120.

²⁰²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2479.

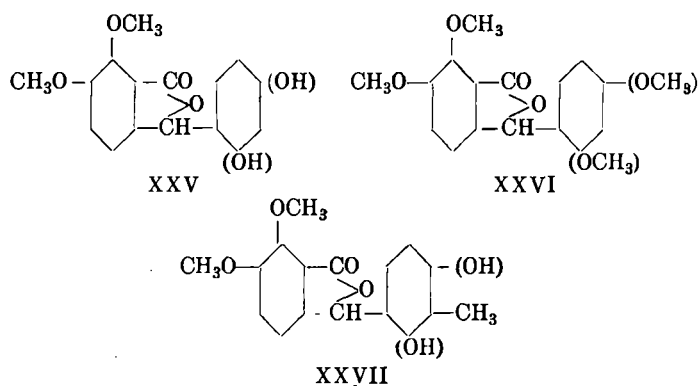
²⁰³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 119, 235.

²⁰⁴⁾ LIEBIGS Ann. 449, 102.

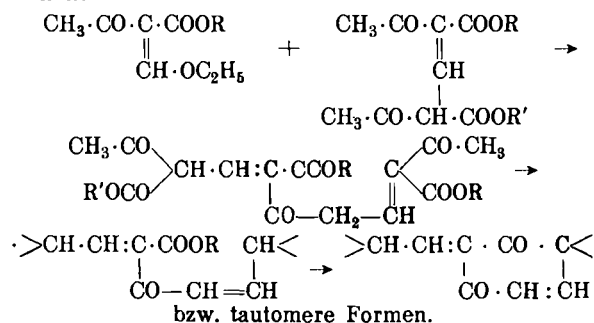
und Mitarbeiter²⁰⁵⁾ als 7-p-Methoxy-phenyl-3,5-dioxy- Δ^6 -heptensäure, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2COOH$, deren Synthese mit Hilfe von p-Methoxyzimtsäurechlorid und Na-Acetessigester durchführbar ist. Ein anderer Bestandteil der Kawawurzel, das Methysticin, besitzt die Struktur (XXIV) eines substituierten β -Methoxycrotonsäure- δ -lactons.



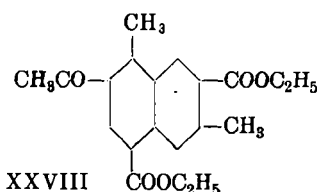
Bei der Kondensation von Opiansäure mit Phenol, Anisol, Kresol entstehen nach M. M. Brubaker und R. Adams²⁰⁶⁾ o- und p-Kondensationsprodukte der Formen XXV—XXVII. —



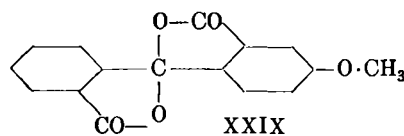
Für die Bildung der Xanthophansäuren aus Äthoxymethylenacetessigester und Methenylbisacetessigester stellen F. Feist und Mitarbeiter²⁰⁷⁾ folgendes Schema auf:



Die weitere Umwandlung des Endproduktes führt schließlich zu Derivaten des Naphthochinons (1,2 oder 1,4). Ein anderes Nebenprodukt, $C_{20}H_{22}O_8$, ist gleichfalls ein Naphthalinderivat und besitzt wahrscheinlich Formel



XXVIII. — m-Methoxybenzoesäure 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.

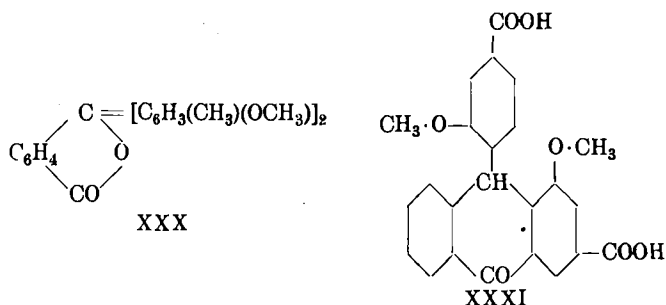


²⁰⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 13, 21, 2112.

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

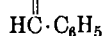
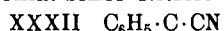
²⁰⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2958; 60, 199.

²⁰⁸⁾ Monatsh. Chem. 50, 10, 392.

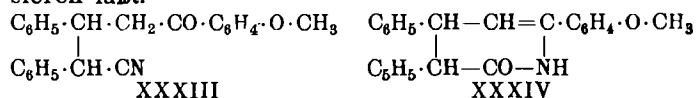


Die Haftfestigkeit organischer Radikale untersucht K. Kindler²⁰⁹⁾ an der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern, an der Addition von H₂S an Nitrile und an der Umwandlung von Alkylchloriden in Äther (Einzelheiten im Original).

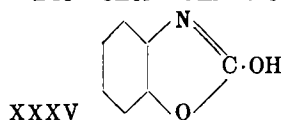
M. Yamashita²¹⁰⁾ wendet die Reaktion von Hoesch mit Erfolg auf Nitrobenzonitrile an²¹¹⁾. — J. Houben und Mitarbeiter²¹²⁾ übertragen die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Ketiminen und Ketonen auf einkernige Phenole und Phenoläther, z. B. Anisol, o-Br-Anisol, Phenetol, o-, 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 veresterbar. Aus dem gleichen Verhalten anderer olefinisch-aromatischer Nitrile wird auf deren cis-



Konfiguration geschlossen. — Nach A. Lapworth 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. Allan²¹⁵⁾ 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 H.O.C₆H₄.CO.NC das Benzoxazon XXXV. Analog verhalten sich die Azide o-substituierter Säuren z. B. der 2-Oxymethylbenzoesäure, der o-Oxyphenyllessigsäure und der Phthalsäure. Beim Phthalsäurediazid zerfallen die CO.N₃-Gruppen nacheinander. — Die Chemilumineszenz 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.

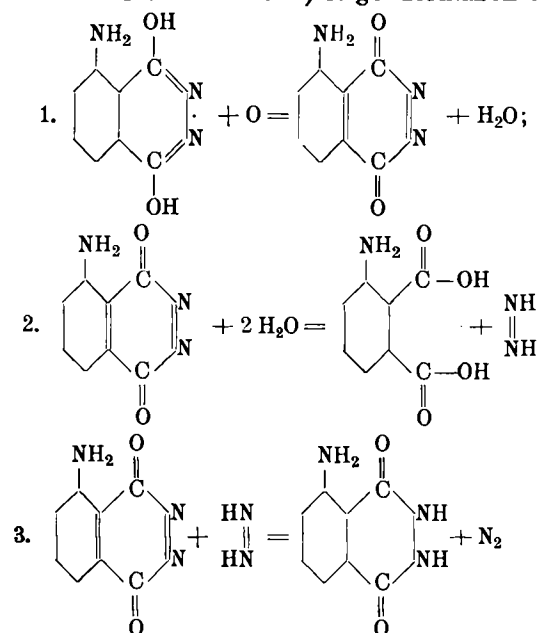
²¹³⁾ LIEBIGS Ann. 467, 158.

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

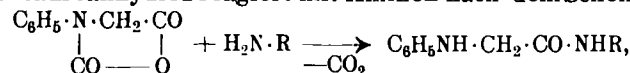
²¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1733; 49, 1112.

²¹⁶⁾ LIEBIGS Ann. 464, 237.

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

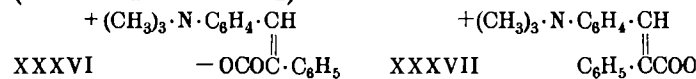


Den eigentlichen Leuchtvorgang veranschaulichen die Gleichungen 2 und 3. — Durch Einwirkung der Pikrate des Anilins und Methylanilins auf die Carbonsäureanhydride des Glykokolls, Sarkosins und Phenylamins können F. Wessely und Mitarbeiter²¹⁸⁾ Amidderivate der Form H₂N·CH(R)·CO·NRR' darstellen. Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid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

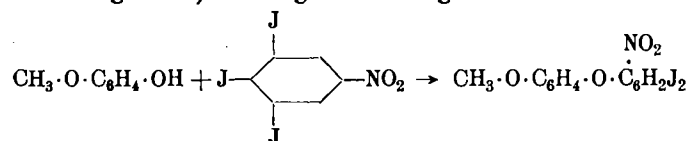


wie die Darstellung von Phenylalaninamid und -äthylamid, Phenylalaninaminoacetal, Phenylalanylglycin und Phenylalanylglycylglycin beweist. Mit Tyrosinester entsteht Phenylalanin-l-tyrosinanhydrid²¹⁹⁾. Phenylglycin-N-carbonsäureanhydrid wird von Pyridin nicht angegriffen, wohl aber die N-carbonsäureanhydride 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 erhaltene Gemisch von Hexahydrotyrosin und Hexahydrophenylalanin wird von E. Wasser 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-Trioxypheylalanin umgewandelt²²²⁾. — Die Synthese des Tyroxins gelingt C. R. Harrington und G. Barger²²³⁾ auf folgendem Wege:



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

²¹⁸⁾ Monatsh. Chem. 48, 1.

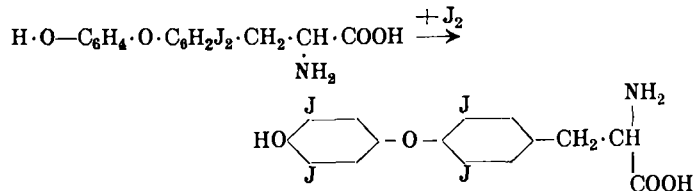
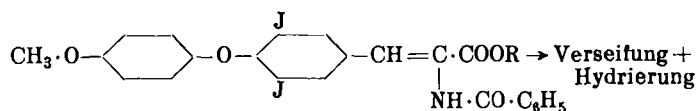
²¹⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 146, 72; 157, 91; 159, 102.

²²⁰⁾ LIEBIGS Ann. 465, 20.

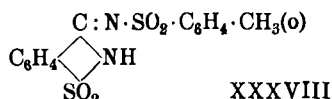
²²¹⁾ Helv. chim. Acta 10, 262.

²²²⁾ Ebenda 7, 740.

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



Der bei der Saccharinfabrikation als Nebenprodukt entstehende Bitterstoff $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ hat nach A. Klages²²⁴) die Formel XXXVIII. — Die thermische Zer-



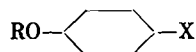
setzung von Sulfonsäureestern vollzieht sich nach J. Földi²²⁵) gemäß der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{R}\cdot\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH} + \text{R}\cdot\text{H}$, wobei $\text{R}\cdot\text{H}$ ein Alkyl oder Aralkyl sein kann. —

Stickstoffhaltige Monophenylverbindungen.

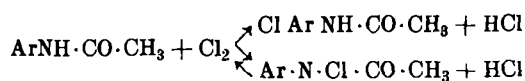
A. B. Bradfield und Mitarbeiter²²⁶) diskutierten die Änderung des Produktes PS in der Formel

$$\text{R} = \text{PSZ} \cdot e^{-\frac{\text{E}}{\text{R} \cdot \text{T}}}$$

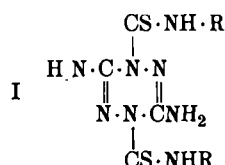
für verschiedene Substanzen des Typus



($\text{E} = \text{E}_\text{A} + \text{E}_\text{B}$ die Energie der Aktivierung, $\frac{\text{Z}}{2}$ = Zahl der Zusammenstöße zwischen den reagierenden Molekülen in der Zeiteinheit, S ist ein sterischer Faktor, der die Wahrscheinlichkeit ausdrückt, daß die Moleküle beim Zusammenstoß für die Reaktion günstig orientiert sind, und P bedeutet die Wahrscheinlichkeit, daß die „Phasen“-Bedingung des Moleküls die Reaktion gestattet.) Es werden vier Hypothesen aufgestellt, für die die Messungen leidliche Übereinstimmung zeigen. Die Umwandlung von Chloraminen in kernsubstituierte Anilide verläuft nach dem Schema:



Thosemicarbazid kann nach J. Mazurewitsch²²⁷) mit aromatischen Aminen unter Bildung von Diarylthioharnstoffen und Diarylaminodihydrotetrazinen (I) reagieren. — A. S. Wheeler²²⁸) stellt p-Cymol-2,5-diamin und daraus 2,5-Cymo-p-Chinon her. p-Cymol-2-carbodithionsäure ist aus dem Mg-Bromid und CS_2 er-



hältlich. — Das E. P. 260 186 der I. G. Farbenindustrie A.-G.²²⁹) schützt ein Verfahren zur Herstellung von

²²⁴) Journ. prakt. Chem. [2] 116, 163. Vgl. Herzog, Ztschr. angew. Chem. 39, 728.

²²⁵) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 656.

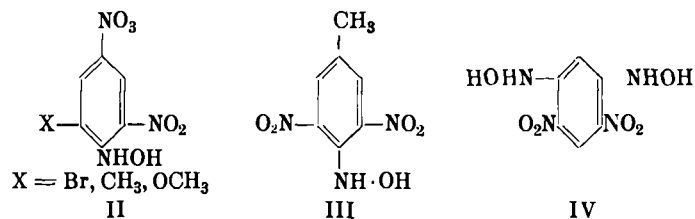
²²⁶) Journ. chem. Soc. London 1928, 3073.

²²⁷) Journ. Russ. phys.-chem. [russ.] 59, 27.

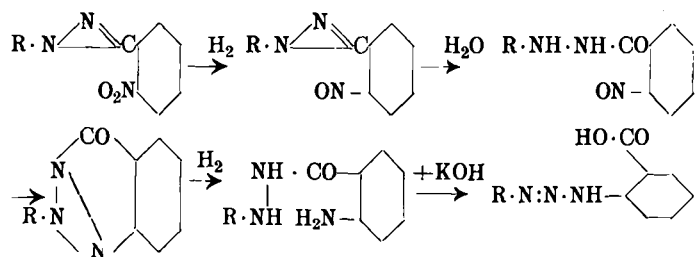
²²⁸) Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2819/32; 50, 2000, 3106.

²²⁹) Chem. Ztrbl. 27, II, 1089.

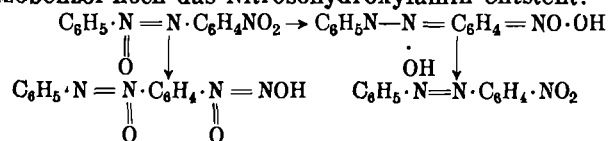
Aminen aus Nitroverbindungen, wobei die Nitroverbindungen in Dampfform mit Wasserstoff über imprägniertes Silicagel geleitet werden. — W. Borsche und Mitarbeiter²³⁰) stellen Polynitroarylhydroxylamine der Formen II, III und IV dar. —



Die Reduktion der o-Nitrophenyl-phenylisodiazomethane geht nach F. D. Chattaway und A. J. Walker²³¹) gemäß folgendem Schema:



M. Busch und W. Foerst²³²) erhalten Phenacylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, aus Phenacylbromid und N_2H_4 . — Borfluorwasserstoffsäure HBF_4 gibt nach G. Balz und G. Schiemann²³³) ähnliche schwerlösliche Diazoniumsalze wie Überchlorsäure. Die Zersetzung der Diazoniumsalze verläuft glatt nach $\text{ArN}_2[\text{BF}_4] = \text{ArF} + \text{N}_2 + \text{BF}_3$. — A. Angeli²³⁴) wendet sich gegen die Hantzschsche Auffassung²³⁵) über das Verhalten der Diazoverbindungen. Das Kuppelungsvermögen der Diazoäther läßt sich einfacher erklären, wenn man die Diazoäther mit den Äthern der salpetrigen Säure vergleicht, die leicht mit aliphatischen Alkoholen und Phenolen reagieren. Bei den Diazoverbindungen geht dem Kuppelungsprozeß eine Anlagerung des Zwillingsdoppelbindung der normalen Diazohydrate voraus. Auch die Nitrosamine reagieren wie Äther der salpetrigen Säure: Diphenylnitrosamin liefert mit p-Toluidin Diazaminotoluol. — Nach D. Bigiavi und Mitarbeiter²³⁶) verhält sich p-Nitroazoxybenzol gegen Hydroxylamin ebenso wie Dinitrobenzol, nur daß neben dem p-Nitroazobenzol noch das Nitrosohydroxylamin entsteht:



Nitroxyl reagiert mit aromatischen Nitroverbindungen nach der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2 + 2\text{N}(\text{ONa}) = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{ONa} + \text{NaNO}_2$. Auf diese Weise werden Nitrosohydroxylamine aus Nitrobenzol, p-Nitrotoluol, p- und m-Dinitrobenzol und p,p'-Dinitroazobenzol dargestellt.

(Fortsetzung folgt.)

²³⁰) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 683, 815.

²³¹) Journ. chem. Soc. London 127, 2407; 1927, 323.

²³²) Journ. prakt. Chem. [2] 119, 287.

²³³) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 115, 1186.

²³⁴) Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend. [6] 7, 699.

²³⁵) Vgl. „Die Diazoverbindungen“, Stuttgart 1903; Hantzsch und Reddelien, 2. Ausgabe, Berlin 1921, 43.

²³⁶) Gazz. chim. Ital. 57, 362.