

Die Fortschritte in der organischen Chemie 1929-1931.

III. Isocyclische Reihe.

(Eingeg. 11. Juli 1932.)

Von Dr. EUGEN MÜLLER, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Danzig.

Inhalt: I. Alicyclische Verbindungen: a) Niedergliedrige Ringsysteme bis zum Fünfring. b) Cyclohexanreihe: Kohlenwasserstoffe, Oxy- und Oxoverbindungen, Carbonsäuren. c) Höhere Ringsysteme, Dien synthesen. II. Aromatische Verbindungen: a) Monophenylverbindungen: Allgemeines, Kohlenwasserstoffe, Verlauf von Substitutionsvorgängen, Oxyverbindungen, Oxoverbindungen, Oxy-oxoverbindungen, Thioverbindungen, Carbonsäuren, Stickstoffhaltige Mono-phenylverbindungen. b) Polypheylverbindungen: Diphenyl und Polypheyle, Polypheylalkylene. c) Kondensierte Systeme: Naphthalin- und Aacenaphthengruppe, Dinaphthaline, Anthracenderivate, Fluoranthen, Phenanthrengruppe. d) Höhere kondensierte Ringsysteme: Dibenzanthracene, Pentacene, Dibenzanthrone, Benzopolymethylenverbindungen, Chrysen, Rubren, Perylen.

I. Alicyclische Verbindungen.

a) Niedergliedrige Ringsysteme (3-, 4-, 5-Ringe).

Von den zahlreichen Arbeiten¹⁾ über niedergliedrige Ringsysteme seien die Untersuchungen von *J. v. Braun*²⁾ genannt, der die Naphthensäuren aus rumänischem und galizischem Erdöl untersucht und die Gegenwart von inethylierten Fünfringen in diesen Ölen durch Synthesen von alkylierten Cyclopentanonen wahrscheinlich macht³⁾.

b) Cyclohexanreihe^{3a)}.

Oxy- und Oxoverbindungen.

L. Palfay und *B. Rothstein*⁴⁾ schließen aus Versuchen über die Einwirkung von H_2 auf die Cyclohexandiole (1,3) und (1,4) und die entsprechenden Diacetate, daß sehr wahrscheinlich der tieferschmelzende Resorcit und Chinit die cis-Isomeren darstellen⁵⁾. Von den Untersuchungen über Cyclanone sei die Arbeit von *R. Poggi*⁶⁾ und *V. Guastalla* erwähnt. Im Gegensatz zu *Wallach*⁷⁾ gelingt

¹⁾ *E. P. Kohler* u. *S. F. Darling*, Aufspaltung von Nitrocyclopropanen, *Journ. Amer. chem. Soc.* **52**, 1174 [1930], u. **53**, 1117 [1931]; *Chem. Ztrbl.* **1930**, I, 3032, u. **1931**, I, 2743. In der Cyclobutanreihe führt *L. Blanchard* zahlreiche Synthesen durch; *Bull. Soc. chim. France* (4) **49**, 279 [1931]; *Chem. Ztrbl.* **1931**, I, 2994, sowie *F. Backér*, der Truxinderivate synthetisch aufbaut, *Journ. prakt. Chem.* (2) **120**, 301 [1929]; *Chem. Ztrbl.* **1929**, I, 1815.

²⁾ Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **25**; Mineralöle I, 13; *LIEBIGS Ann.* **490**, 179 [1931]; *Chem. Ztrbl.* **1929**, I, 2876. Übersicht Ztschr. angew. Chem. **44**, 661 [1931], und weiterhin ebenda **45**, 231 [1932].

³⁾ Im Hinblick auf die in der Naphtha vermutlich vorkommenden perhydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffe untersuchen *W. N. Ipatjev*, *N. A. Orlow* u. *N. D. Lichatschew* die Verzackung von Dicyclohexyl, Dicyclohexylmethan, 1,2-Dicyclohexyläthan und ähnlicher Verbindungen. Sie erhalten petroleumartig riechende Flüssigkeiten, die ein Gemisch von Cyclohexan und Monoäthylcyclohexan darstellen. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **63**, 156 [1930]. Vgl. auch ebenda **63**, 2179. *Chem. Ztrbl.* **1930**, I, 1307; II, 2898.

^{3a)} Kohlenwasserstoffe. Über die Arbeiten, die den räumlichen Bau des Cyclohexanringes betreffen, findet sich Näheres bei *Hückel*, Fortschrittsber. I. Teil, Spalte 14.

⁴⁾ *Compt. rend. Acad. Sciences* **189**, 188 u. 701 [1929]; **190**, 189 u. 942 [1930]. *Ann. Chim.* (10) **14**, 461 [1930]. *Bull. Soc. chim. France* (4) **43**, 1122 [1928]; **45**, 855 [1929]. *Chem. Ztrbl.* **1929**, I, 242; II, 1528; **1930**, I, 372, 681, 2406; II, 238; **1931**, I, 2048.

⁵⁾ Von den fünf in der Literatur beschriebenen raum-isomeren Pyrogalliten sind nach *H. Lindemann* u. *H. de Lange* nur drei Verbindungen in Übereinstimmung mit der Theorie einheitliche Cyclite. *LIEBIGS Ann.* **483**, 31 [1930].

⁶⁾ *Gazz. chim. Ital.* **61**, 405 [1931]. *Chem. Ztrbl.* **1931**, II, 2150.

⁷⁾ *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **40**, 70 [1907].

diesen beiden Autoren die Kondensation orthosubstituierter Cyclanone mit Aldehyden⁸⁾.

Carbonsäuren.

R. Kuhn und *M. Hoffer*⁹⁾ finden für die Konstitution der Citrylidemalonäure im Gegensatz zur bisherigen Annahme $(CH_3)_2C^1=CH—CH_2—CH_2—C(CH_3)_2=CH—CH^2=C(COOH)_2$ eine Ringformel unter Addition zweier Δ (1 und 2) aneinander und Laktonbildung zwischen den beiden verbleibenden Δ .

c) Höhere Ringsysteme.

L. Ruzicka und Mitarbeiter¹⁰⁾ berichten über Herstellung, physikalische und chemische Eigenschaften hochgliedriger Ringsysteme bis zum 32-gliedrigen^{10a)}. Die aus 8-, 15- und 30gliedrigen Ringketonen durch Reduktion hervorgehenden Pinakone geben bei der Wasserabspaltung die entsprechenden Enyl- oder Dienverbindungen und nicht Pinakoline. Cis- und Transdekalin liefern nach *N. Zelinsky* und *Ch. Trowa-Pollak*¹¹⁾ mit $AlBr_3$ und Br_2 isomere aromatische Perbromide (Hexabromnaphthaline), d. h. es bleiben die individuellen Eigenschaften der beiden Dekaline erhalten¹²⁾.

⁸⁾ Den Reaktionsmechanismus der Oxydation der Cyclopolymethylenketone mit Caroscher Säure nach *Ruzicka* (Helv. chim. Acta **11**, 1159, 1174 [1928]; *Chem. Ztrbl.* **1929**, I, 504) untersuchen *M. Stoll* u. *W. Scherrer*. Ozon gibt in präparativ wertvoller Reaktion direkt Dicarbonsäuren. *Helv. chim. Acta* **13**, 142 [1930].

⁹⁾ *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **64**, 1243 [1931]. Vgl. auch ebenda **63**, 2164 [1930]. *Chem. Ztrbl.* **1930**, II, 2632.

¹⁰⁾ *Helv. chim. Acta* **11**, 1174 [1928]; **13**, 1152 [1930]; **14**, 1319 [1931].

^{10a)} Diesen Verbindungen stellen sich die von *E. Fourneau* u. *P. M. Baranger* dargestellten hochgliedrigen Ringketone, die einen Benzolring als Zwischenglied enthalten, zur Seite (eine genaue Strukturbestimmung steht noch aus). $C_6H_4\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2\text{J}_{10} \\ \diagdown \end{array}CO$

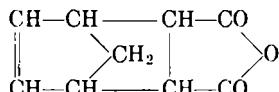
Sie werden durch Cyclisierung nach *Ruzicka* der aus Undecylensäureester und Phenylsäureester entstehenden langkettigen Carbonsäuren erhalten. Mit Benzol oder Anisol kondensieren sich Undecylensäureester und Hydronocapsäureester unter der Wirkung von $AlCl_3$ zu ω - und ω' -Aryl-undecansäureestern usf. *Bull. Soc. chim. France* (4) **49**, 1161 [1931]. *Chem. Ztrbl.* **1931**, II, 3467.

¹¹⁾ Auch im Verhalten gegen $AlBr_3$ zeigen die beiden Dekaline erhebliche Unterschiede. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **62**, 1658 [1929].

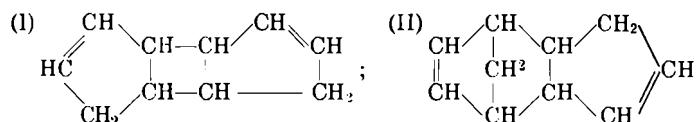
¹²⁾ Die pyrogene Zersetzung des Tetralins und Dekalins zwecks Einsicht in den Mechanismus des Crackprozesses untersucht *A. Sundgrén* und findet, daß das Zerreissen eines Ringes unter Wasserstoffdruck begünstigt erscheint. *Ann. Office Nat. Combustibles liquides* **5**, 35 [1930]. *Chem. Ztrbl.* **1930**, II, 2261.

Diensynthesen.

Über die Anwendung der Dielsschen Diensynthesen zur Darstellung von Terpenen, Camphern, hydroaromatischen und heterocyclischen Verbindungen kann hier nicht näher berichtet werden¹³⁾. *O. Diels* und *K. Alder*¹⁴⁾ können die Struktur der Additionsprodukte aus Maleinsäureanhydrid¹⁵⁾ und Butadien als *cis*-*4*^o-Tetrahydro-*o*-phthalsäureanhydrid und mit Cyclopentadien als



beweisen¹⁶). Es erfolgt also Anlagerung in 1,4-Stellung. Während *Wieland* und Mitarbeiter¹⁷) dem Dicyclopentadien, die Formel I zuerteilen, kommen *K. Alder* und *G. Stein*¹⁸) auf Grund einer vergleichenden Studie des Additionsvermögens von Dicyclopentadien gegen Phenylacid und anderer Phenylacid addierender Systeme zu dem Schluß, daß nur Verbindungen, die dem Typus des Δ^2 -Bicyclohepten [1,2,2] entsprechen, für $C_6H_5N_3$ additionsfähig sind, daß also die asymmetrische Formulierung II gilt.



Analog werden die tri- und tetrameren Cyclopentadiene formuliert¹⁹). Die aus p-Benzo-, -Naphtho- und Anthracchinonen mit Dienen dargestellten Addukte werden einer weiteren Bearbeitung unterzogen²⁰). Während die aus α -Naphthachinon und acyclischen oder cyclischen Dienen entstehenden Produkte III leicht in unbeständige luftempfindliche Verbindungen IV übergehen, lassen sich die IV entsprechenden Verbindungen aus p-Benzochinon leicht isolieren. Dehydrierung von IV gibt Anthrachinonderivate. (*Verfahren zur Konstitutionsermittlung!*). Die Dehydrierung der aus α -Naphthochinon und 4-1,3-Cyclohexadien erhältlichen Verbindung V gibt in Übereinstimmung mit der Bredtschen Regel 1,4-Endoäthylen-1,4-dihydroanthrachinon. Der thermische Zerfall dieser Endoäthylenverbindung liefert glatt Äthylen und Anthrachinon²¹).

¹³⁾ Vgl. hierzu den zusammenfassenden Vortrag von O. Diels, diese Ztschr. 42, 911 [1929]; sowie LIEBIGS Ann. 490, 243, 257, 267, 277 [1931]; sowie diesen Bericht, Teil II, Spalte 2 und 3. ¹⁴⁾ LIEBIGS Ann. 486, 202 u. 211 [1931].

15) Die Einwirkung von Dibrommaleinsäureanhydrid erfolgt analog.

10) Vgl. auch *Wagner-Jauregg*, *LIEBIGS Ann.* **491**, 1 [1931]; über die Addition von Maleinsäureanhydrid an aromatische Äthylene und an Polyene berichten *R. Kuhn u. Wagner-Jauregg*. In den Polyenen nehmen die Δ paarweise das Anhydrid auf, wobei das Bestreben zur Sechsringbildung maßgebend ist. Die aromatischen Äthylene bilden zum Teil amorphe, hochmolekulare Additionsprodukte in echter Polymerisation; *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **63**, 2662 u. 3213 [1930].

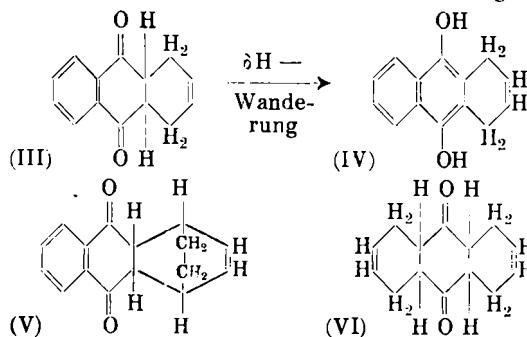
¹⁷⁾ LIEBIGS Ann. 446, 13 [1926]. ¹⁸⁾ Ebenda 485, 211 [1931].

¹⁹⁾ Vgl. aber H. Staudinger u. Mitarbeiter, LIEBIGS Ann. 467, 73 [1928], u. J. Hengstenberg, ebenda 467, 91 [1928].

20) O. Diels, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2337 [1929]. Vgl. hierzu insbesondere diesen Bericht Teil II, Spalte 2, in dem ein Teil dieser Verbindungen im Hinblick auf das Verhalten aliphatischer Diene betrachtet wurde.

21) Bei dem aus α -Phellandren und α -Naphthochinon erhaltenen Körper führt die therm. Dissoziation unter Herausschälen von Isopropyläthylen zum β -Methylanthrachinon, so daß diesem Abbau eine allgemeine Bedeutung zur Konstitutionsermittlung von 1,2-Dihydrobenzolen zukommt.

Mit 2 Mol Dien entstehen aus p-Benzochinon Bis-dienchinone VI, die oxydativ in die entsprechenden Anthrachinone übergehen. Die Strukturen der Cyclopentadienchinone können einwandfrei bewiesen werden. Diese Diensynthesen lassen sich auch unter Anwendung von Acetylendicarbonsäure und -ester statt des Maleinsäure-anhydrids in analoger Weise durchführen²²⁾. Die Verfahren sind in zahlreichen Patenten der I. G. geschützt²³⁾.

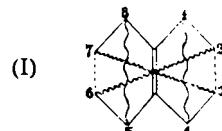


II. Aromatische Verbindungen

a) Monophenylverbindungen.

Allgemeines.

Eine neue Auffassung des Benzol- und Naphthalinmodells im Hinblick auf die Orientierungserscheinungen teilt I. Obermiller²⁴⁾ mit. Er nimmt eine Diagonalformel für das Benzol an, wonach die o-p-Orientierung als o-p-Reaktionsbegünstigung, die m-Orientierung als o-p-Reaktionshemmung erscheint. Das Naphthalinsystem wird durch nebenstehende Formel wiedergegeben. Die Ringe sind an der Kondensationsstelle gegeneinander geneigt.



Die besondere Reaktivität der α -Stellung wird durch ihre Orthoständigkeit erklärt²⁶⁾. Ähnliche Modelle werden für andere Ringsysteme aufgestellt. Die experimentelle Erforschung der Feinstrukturen aromatischer Kohlenwasserstoffe bedient sich vielfach der Röntgenstrahlen²⁸⁾. So nimmt H. Loewen²⁷⁾ als Grundlage

²²⁾ Vgl. hierzu LIEBIGS Ann. 490, 236 [1931].

23) D. R. P. 494 433, 496 393, 498 360, 500 159, 502 043 und 504 646; Franz. Pat. 37 498, 672 025, 673 825, 677 296, 677 781 und 679 443; Engl. Pat. 320 375, 324 661 und 327 128; Schweiz. Pat. 141 522 und 143 242. 64

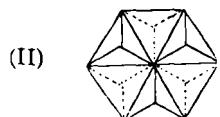
²⁴⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 126, 257 [1930]; im Zusammenhang mit den Orientierungserscheinungen am Benzolkern stehen die Arbeiten von *K. Ingold* und seiner Schule, die den Einfluß dirigierender Gruppen auf die Kernreaktivität bei der Toluolnitrierung zahlenmäßig ausdrücken. So erscheint auch die *m*-Substitution durch Methyl beschleunigt, allerdings wesentlich geringer als für die *o*- und *p*-Stellungen; Journ. chem. Soc. London 1931, 1959. Vgl. auch *Bradfield* u. *Jones*, ebenda 1928, 3073; 1929, 2810; Chem. Ztbl. 1929, I, 745; 1930, I, 2402. Die Untersuchungen von *K. Ingold* u. Mitarbeitern über symmetrische prototrope Dreikohlenstoffsysteme und der Analogie mit der Reaktionsfähigkeit aromatischer Seitenketten siehe im Fortschrittsbericht von *W. Hückel*, Spalte 1.

25) Zur 2-Stellung ist 1 orthoständig, aber nicht 3; der Ring erscheint zwischen 2 und 3, 6 und 7 wie abgeschnitten.

26) Vgl. hierzu *W. Hückel*, diesen Fortschrittsbericht Teil I, Spalte 22 usf.

27) Loewen verwirft das Ullmannsche Benzolmodell (C-Atome abwechselnd positiv und negativ), da dann nicht alle H-Atome gleichwertig sein können. Ztschr. Elektrochem. 34, 760 [1928], u. M. Ullmann, Ztschr. angew. Chem. 41, 674 [1928]. Chem. Ztrbl. 1928, II, 754. Vgl. ferner Ztschr. Elektrochem. 35, 268; Chem. Ztrbl. 1929, II, 726.

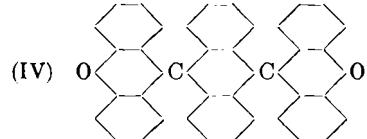
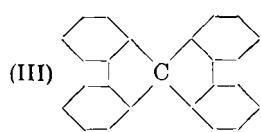
eines Benzolmodells das aus Röntgenmessungen abgeleitete Braggsche Modell an, in dem die C-Atome abwechselnd in zwei zueinander parallelen Ebenen angeordnet sind (diese Lagen Extremwerte!). Oder genauer, die Tetraederspitzen der 6 C-Atome liegen abwechselnd in der einen oder andern Ebene.



So erscheinen o- und p- vor m-Stellung ausgezeichnet, und auch eine befriedigende Naphthalinformulierung wird möglich²⁸⁾. Die Auswertung der Röntgendiagramme des Hexamethylbenzols ergibt nach K. Lonsdale²⁹⁾, daß die C-Atome des Ringes innerhalb 0,1 AE. sich in einer Ebene befinden, in der auch die C-Atome der CH_3 -Gruppen liegen. Die vierten Valenzen sind so gerichtet, daß die 6 freien Valenzen der Ringatome dem Ring ein Symmetriezentrum geben, was das statische Kékulésche Modell ausschließt. Nach den Röntgenaufnahmen von I. Hengstenberg und H. Mark³⁰⁾ von kondensierten aromatischen Systemen ist z. B. am Diphenyl eine Neigung der Benzolringebenen ausgeschlossen. Die Ergebnisse stehen jedoch mit der chemischen Strukturformel (gewellter Benzolring) im Einklang.

Kohlenwasserstoffe.

W. Ipatjew und N. Orlow³¹⁾ führen durch pyrogenetische Zersetzung mit Al_2O_3 und Fe_2O_3 als Katalysator technische Produkte aus Solventnaphtha und Steinkohlenöl mit guter Ausbeute in leichte Benzolkohlenwasserstoffe über. R. S. Clarkson und M. Gomberg³²⁾ gewinnen nach dem Ullmannschen Verfahren Spirane mit 4 aromatischen Resten am Spirokohlenstoffatom III und IV, die sich durch Schwerlöslichkeit und ungewöhnlich hohe Schmelzpunkte auszeichnen.



Verlauf von Substitutionsvorgängen.

Im Gegensatz zu Thieles Partialvalenzhypothese, aber in Übereinstimmung mit Hinrichsen, wonach die Addition nicht nur von der Natur der ungesättigten Verbindungen, sondern auch von der elektrochemischen Natur der eintrenden Atome oder Gruppen abhängt, steht die Anlagerung von Cl_2 an 1-Phenylbutadien (1,3) und an 1-Phenyl-4-chlorbutadien (1,3), die nach I. E. Muskat und

²⁸⁾ Über das oszillierende gewellte, zentrosymmetrische Benzolmodell, das sich von dem Körnerschen Modell durch verzerrte Tetraeder unterscheidet und die daraus auch für die Biphenylisomerien zu gewinnenden Schlüsse (gewellte, nicht oszillierende Ringe, statt freier Drehbarkeit) siehe M. L. Huggins, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1182 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, I, 2864. Vgl. auch Pauling, Physical. Rev. [2] 36, 430. Chem. Ztrbl. 1930, II, 2867.

²⁹⁾ Nature 122, 810 [1928]. Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, 123, 494 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 1563; 1930, I, 2547.

³⁰⁾ Ztschr. Krystallogr. Mineral. 70, 283 [1929]. Chem. Ztrbl. 1930, I, 3668.

³¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 593 [1929].

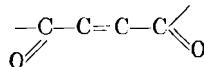
³²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2881 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, II, 2649.

Mitarbeiter³³⁾ in 3,4-Stellung erfolgt^{33a)}. Auch die sogenannten Substitutionsvorgänge werden in ihrer ersten Phase sinngemäß als Additionsreaktionen gedeutet und diese Deutung durch Isolierung entsprechender Zwischenprodukte unter passend gewählten Arbeitsbedingungen experimentell zu erläutern gesucht. So erhält I. v. Alphen³⁴⁾ bei der Nitrierung einiger 4,4'-Dialkoxydiphenyle kristallinische, blaue Nitrate, die leicht in die entsprechenden kernnitrierten Verbindungen übergehen³⁵⁾.

Bei der Bromierung von asymmetrischen Diphenyläthylenen zeigt eine vorübergehende Grünfärbung die Bildung von Zwischenprodukten an, denen von P. Pfeiffer und P. Schneider³⁶⁾ in Analogie zu den tiefblaugrünen Schwefelsäurelösungen der asymmetrischen Äthylen die Formel von Bromobromiden [$\text{R}_2 = \text{C}(\text{Br})\text{CH}_2\text{Br}$] gegeben wird. Die Bildung salzartiger, farbiger Zwischenprodukte ist hier also nicht auf die Gegenwart von auxochromen Gruppen beschränkt³⁷⁾. Auf die Analogie zwischen der Nitrierung und der AlX_3 -Wirkung bei der Friedel-Craftsschen Reaktion weisen besonders A. Wohl und E. Wertyporoch³⁸⁾ hin. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen und Überführungsversuchen zeigen sie, daß AlX_3 mit Benzol keinen leitenden Komplex bildet und mit Äther oder Halogenalkyl Solvate von Autokomplexen der Art $[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_n]\text{AlBr}_6$ und $[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_n][\text{AlBr}_4]_3$ entstehen. Eine Lösung von AlBr_3 in Benzol ruft in überschüssigem $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ eine sehr erhebliche Leitfähigkeit hervor, so daß für den Fortgang der Friedel-Craftsschen Reaktion die Bildung von ternären, leitenden Verbindungen maßgebend sein dürfte, in deren Kation sich die Umsetzungen abspielen³⁹⁾. Die Bromierung mit

³³⁾ Ebenda 51, 2496 [1929]; 52, 1574 [1930]; 53, 260 [1931]. Chem. Ztrbl. 1929, II, 1656; 1930, I, 3297; 1931, I, 1751. Vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 779 [1931].

^{33a)} Auch die Wasserstoffaddition an ungesättigte Diketone



erfolgt nach A. E. Lutz in 1,6-Stellung. Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3008 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, II, 3130.

³⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 769 [1930]; 50, 415 [1931]. Chem. Ztrbl. 1930, II, 2129; 1931, II, 232.

³⁵⁾ Dialkoxydiphenyle, die keine Additionsprodukte geben, werden erheblich schwerer nitriert. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 657 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 846. Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1819 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 1280.

³⁶⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 129, 129 [1931]; 124, 168 [1930].

³⁷⁾ Auch die aus Oxyazokörpern und Säurehalogeniden unter bestimmten Bedingungen entstehenden, schwerlöslichen, tieffarbigen Vorverbindungen von W. M. Fischer und A. Taurinsch seien hier erwähnt. Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 236 [1931].

³⁸⁾ Ebenda 64, 1357 [1931]. LIEBICS Ann. 481, 30 [1930]. Wertyporoch, ebenda 491, 265 [1931].

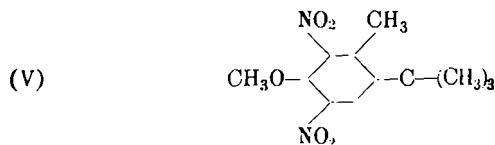
³⁹⁾ Den Anwendungsbereich der Friedel-Craftsschen Synthese erweitern J. Houben und W. Fischer, indem sie zeigen, daß nicht nur Phenole und Phenoläther, sondern auch aromatische Kohlenwasserstoffe der Kernsynthese mit $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CN}$ und AlCl_3 unter Bildung der Chlorketone, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CCl}_3$ zugänglich sind, die sich unter dem katalytischen Einfluß kleiner Mengen Alkalimetalls, Alkaliacetaten und ähnlichem mit Alkohol glatt verestern lassen. $\text{R}-\text{CO}-\text{CCl}_3 + \text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{RCOOR}' + \text{CHCl}_3$. Die Ketimide $\text{Ar}-\text{C}(\text{=NH})\text{C}-\text{Cl}_3$ zerfallen mit wenig Alkali glatt in Nitrile ArCN und CHCl_3 . Das Vorliegen einer wahren Kernsynthese zeigt das Verhalten der Acyl-imidoaryläther, die unter den Bedingungen der Reaktion sich nicht in Ketimidophenole umwandeln. Journ. prakt. Chem. (2) 123, 89 u. 262, 313 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, II, 2559; 1930,

Brom in Gegenwart von Al ist nach *M. Kohn* eine umkehrbare Reaktion; die Entbromung läßt sich mit Benzol und AlCl_3 durchführen^{39a)}.

Oxyverbindungen.

Phenole.

Bei der Einwirkung von AlCl_3 auf Phenolester in Diphenyläther entstehen nach *E. H. Cox*⁴⁰⁾ nebeneinander Oxyketone und Acyldiphenyläther. Das Acylhalogenid ließ sich im Falle des 2,4,6-Trichlorphenylacetats isolieren, wonach die *Friessche Reaktion* nicht als intramolekulare Verschiebung, sondern als bimolekulare Reaktion der durch Spaltung des Phenolesters entstandenen Komponenten angesehen werden kann⁴¹⁾. Propargyläther des Phenols: $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CR}_2\text{OR}'$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) erleiden nach *Ch. D. Hurd* und *Fr. L. Cohen*⁴²⁾ einen pyrrolytischen Zerfall⁴³⁾ in Phenol und 9[Phenyläthinyl]fluoren, die Äther $\text{R}-\text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, in Phenol und 2-Methylpenten (1)-in-(3): $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$. Das Triphenylpropargylchlorid gibt aber *Rubren*, vgl. später. Die Phenoläther (ArO) $\text{CH}(\text{R})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n}-\text{C}_3\text{H}_7; \text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) lagern sich, wie schon *Claisen* für ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) feststellte, bei freier o- oder p-Stellung um in $\text{HOC}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CHR}$. Hingegen zerfallen Verbindungen des Typus (ArO) $\text{C}(\text{Alk})_2\text{CH}=\text{CHR}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R} = \text{CH}_3, \text{Alk} = \text{CH}_3$) in Phenole und Diene, also in diesem Falle in $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 2,4\text{-Dimethylpentadien}$ (1,3). *G. Darzens* und *A. Levy*⁴⁴⁾ beweisen durch Synthese die Formel V des *Ambramoschus*.



I, 56, 974. Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2455 u. 2464 [1930]; 64, 240, 2636, 2645 [1930].

Auch bei gesättigten Kohlenwasserstoffen (Cyclohexan) verläuft die Friedel-Craftsche Reaktion wie *C. D. Nenitzescu* und *C. N. Ionescu* finden, normal mit Acylhalogeniden, nur langsamer. Daneben findet Kondensation des C_6H_{12} statt. LIEBIGS Ann. 491, 189 u. 210 [1931]; vgl. hierzu die Patente der I. G.: Engl. Pat. 327 411, D. R. P. 512 718, 520 154. — Die Friedel-Craftsche Reaktion mit Toluol und Tertiär-Butyl- und Isobutylchlorid führt nach *I. B. Shoesmith* und *I. F. McGehee* zu direkter m-Substitution des Toluolkerns. Journ. chem. Soc. London 1930, 2231. Chem. Ztrbl. 1931, I, 62. — Eine elektronentheoretische Deutung der Friedel-Craftschen Reaktion versucht *G. Dougherty*. Journ. Amer. chem. Soc. 51, 576 [1929].

^{39a)} Monatsh. Chem. 58, 108 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 1126.

⁴⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 352 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, I, 1758.

⁴¹⁾ Von den unter dem Einfluß anorganischer Salze erfolgenden Kondensationsreaktionen seien die von *W. Borsche* und *I. Niemann* mit Rhodanbenzol ausgeführten Hoeschsynthesen genannt. Z. B. gibt Resorcin mit dem genannten Stoff $\text{RSC}(\text{NH}_3^+ \text{HCl})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1743 [1929]. Dieselben Verfasser untersuchen auch die Synthese von Phenolketonen nach *Hoesch*, ebenda 62, 1360 u. 2043 [1929].

⁴²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1068 u. 1917 [1931].

⁴³⁾ Die Allylarylätherumlagerung läßt sich nach *Ch. D. Hurd* und *H. Greengard* in analoger Weise bei entsprechenden Thioäthern durchführen. Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3356 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, II, 2774. — Die thermische Zersetzung aromatischer Äther unter hohem Wasserstoffdruck untersucht *T. Ogawa*, Bull. chem. Soc. Japan 6, 174 [1931]; Chem. Ztrbl. 1931, II, 2010, u. *S. Komatsu*, Bull. chem. Soc. Japan 5, 241 [1930]; Chem. Ztrbl. 1930, II, 2865.

⁴⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 193, 321 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 2819.

Für die bei der Nitrosierung von m-Chlor-Phenol entstehende gelbgrüne Verbindung nimmt *H. H. Hodgson*⁴⁵⁾ eine Nitrosostruktur an. Aber alle Versuche, das phenolische H-Atom festzulegen, führen zu Derivaten des Chinonoxims.

Alkohole.

Das Auftreten von CO beim Überleiten der Dämpfe sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen (Cyclanol, β -Phenyläthylalkohol usf.) schreibt *N. D. Zelinsky*⁴⁶⁾ einer Verbrennung der Kohle zu⁴⁷⁾. Die Darstellung von β -Phenyläthylalkohol gelingt *P. Schorin*⁴⁸⁾ aus Äthylenoxyd, Chlorbenzol und Mg. Die Grignardsche Verbindung wird ohne Anwendung eines Lösungsmittels hergestellt⁴⁹⁾. Eine neue Auffassung der Verätherung von Carbinolen gibt *K. v. Auwers*⁵⁰⁾. Je mehr Phenylreste in das Methanol eingeführt werden, desto leichter findet eine Verätherung statt. Da auch die diesen Carbinolen entsprechenden Halogenide sehr reaktionsfähig sind, also das Halogen ungewöhnlich locker gebunden ist, nimmt *K. v. Auwers* dies auch für das OH der Carbinole an und erklärt die Verätherung folgendermaßen: $\text{R}-\text{CH}_2 \dots \text{OH} + \text{HOR}' \rightleftharpoons \text{RCH}_2 \dots \text{OR}' + \text{H}_2\text{O}$, analog $\text{R}-\text{CH}_2 \dots \text{X} + \text{HOR}' \rightleftharpoons \text{RCH}_2 \dots \text{OR}' + \text{HX}$ ($\text{R}' = \text{Alkyl}, \text{X} = \text{Hal}$). *J. v. Braun*⁵¹⁾ weist auf die von ihm untersuchten Fälle hin, in denen diese Erklärung versagt^{51a)}. Bei der Darstellung *mehrwertiger Alkohole* können *A. Mc. Kenzie*⁵²⁾ und Mitarbeiter durch Einführung von R' und R'' in verschiedener Reihenfolge in $\text{X}'\text{X}''\text{C}-\text{CO}-\text{R}$ willkürlich die eine oder die andere Form der zwei möglichen Racemformen der Glykole $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})\text{R}'\text{R}''$ gewinnen. *M. Tiffeneau*⁵³⁾ untersucht in diesem Falle die Wirkung des asymmetrischen C-Atoms, die darin besteht, daß nur eine der beiden O-Bindungen im $>\text{C}=\text{O}$ gesprengt wird. Ist das $>\text{C}=\text{O}$ nicht in Nachbarschaft zum asymmetrischen C-Atom, so werden beide O-Bindungen gleichmäßig gelöst, bei unmittelbarer Nachbarschaft nur eine Bindung. Ist das C-Atom des $>\text{C}=\text{O}$ um wenigstens ein C-Atom vom ursprünglichen Asymmetriezentrum entfernt, so werden beide Bindungen, aber ungleichmäßig gesprengt. Die oxydative Spaltung von Glykolen mit Pb^{IV} -Salzen und Eisessig verläuft nach *R. Criegee*⁵⁴⁾ je nach der Art des angewandten Glykols unter Aldehyd- oder Ketonbildung. Die Reaktion ist besonders zur Konstitutionsermittlung und zum milden Abbau von entsprechend gebauten Naturprodukten geeignet⁵⁵⁾.

⁴⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 963; 1931, 1494.

⁴⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 435 [1931].

⁴⁷⁾ Vgl. aber dagegen *Th. Bahr*, ebenda 64, 2258 [1931].

⁴⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2584 [1931].

⁴⁹⁾ Vgl. hierzu *H. Gilman*, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3330 [1930].

⁵⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 533 [1931].

⁵¹⁾ Ebenda 63, 2847 [1930]; 64, 1141 [1931]. Chem. Ztrbl. 1930, II, 3732.

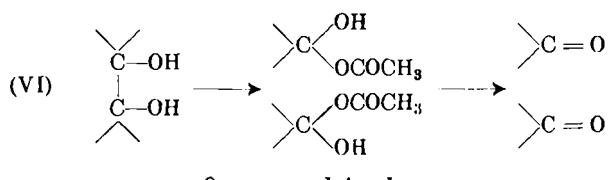
^{51a)} Vgl. auch diesen Bericht Teil II, Spalte 7.

⁵²⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 45, 414 [1929]. *Tiffeneau*, Compt. rend. Acad. Sciences 190, 57 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, I, 1777.

⁵³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 192, 955 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 43.

⁵⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 260 [1931]. LIEBIGS Ann. 481, 263 [1930].

⁵⁵⁾ Die Oxydation ungesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe mit Pb^{IV} -Salzen verläuft teils unter Anlagerung von zwei Acetatresten an die 4 (Diolbildung), teils wird unter Erhaltung der 4 ein benachbartes H durch OH substituiert. Diese Oxydationswirkung ähnelt der Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf die genannten Verbindungen.



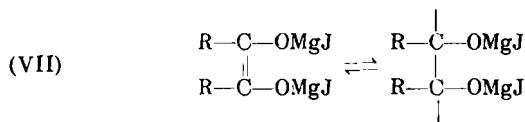
O x o v e r b i n d u n g e n.

A l d e h y d e .

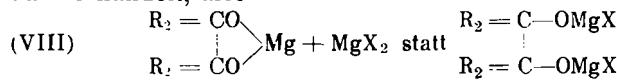
R. Kuhn und R. Meyer⁵⁶) finden, daß die Autoxidation des Benzaldehyds eine Schwermetallkatalyse ist. H. Wieland und D. Richter⁵⁷) weisen darauf hin, daß besonders gereinigter Benzaldehyd unverdünnten Sauerstoff aufnimmt, was gegen die generelle Auffassung der Aldehydautoxidation als einer Schwermetallkatalyse spricht. Sie zeigen ferner, daß die Autoxidation mit Eisen wirklich eine Reaktion der CHO-Gruppe und wesentlich verschieden von der Oxydation mit Enzymen oder Pt-Metallen ist⁵⁸). Eine neue Darstellungswweise für Alddehyde findet L. Bert⁵⁹), indem es ihm gelingt, mit Hilfe von PCl_5 an ω -Chlorallylderivate der Benzolreihe $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ — diese Verbindungen addieren kein elementares Cl_2 — 2 Atome Cl anzulagern. Die entstehenden Additionsprodukte lassen sich mit Metallalkoholaten über die Acetale in die Aldehyde $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CHO}$ überführen, eine Reaktionsfolge, die auch auf die Kernhomologen des Benzols übertragbar ist. Aus halogensubstituierten Aldehyden und Chloramin stellen C. R. und M. L. Hauser⁶⁰) die relativ beständigen Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_4\text{XCH}=\text{NCl}$ dar. Stellung und Natur des Substituenten sind von wesentlichem Einfluß auf die Beständigkeit. Die Einwirkung von $\text{Mg} + \text{MgJ}_2$ und Verbindungen, die die Gruppe $-\text{CH}(\text{OMgJ})$ enthalten, auf aromatische Aldehyde untersuchen M. Gomberg und Mitarbeiter⁶¹). Bei Anwendung z. B. der Jodmagnesiumsalze der Hydrobenzoine gehen allgemein gesättigte und ungesättigte, aliphatische und aromatische Aldehyde in primäre Alkohole, die Hydrobenzoine in Benzoine über. Der Mechanismus der Redoxreaktion besteht also im Übergang von H und MgJ von der Gruppe $-\text{CHOMgJ}$ im Alkohol zu der Carbonylgruppe des Aldehyds⁶²). Durch Reduktion mittels des ternären Systems $\text{Mg} + \text{MgJ}_2$ gelingt die Darstellung halogensubstituierter aromatischer Pinakone aus den entsprechenden Ketonen. Die intermediär entstehenden Halo-Mg-Pinakolate können in Ketole dissoziieren, wie mit Hilfe des Beerschen Gesetzes gezeigt wird. $\text{R}_2(\text{JMgO})\text{C}-\text{C}(\text{OMgJ})\text{R}_2 \rightleftharpoons 2\text{R}_2(\text{JMgO})\text{C}-$. Auch die bei der Reduktion aromatischer Diketone auftretenden Farberscheinungen werden auf eine teilweise Öffnung der Doppel-

⁵⁶) Naturwiss. 16, 1028 [1928].⁵⁷) LIEBIGS Ann. 485, 193 [1931]; 486, 226 [1931]. Vgl. auch K. C. Bailey u. V. H. French, Journ. chem. Soc. London 1930, 104; 1931, 420. Chem. Ztrbl. 1930, I, 3299; 1931, I, 2868.⁵⁸) Nach E. Raymond läßt sich bei Dunkelversuchen überhaupt keine Autoxidation des Benzaldehyds feststellen, wenn man die Wirkung der Wände in Betracht zieht. Bei der Schwermetallkatalyse wird primär der Aldehyd zur Persäure oxydiert, diese oxydiert den Katalysator, und nun wirkt das so entstandene Persalz schneller als die Persäure auf den Aldehyd oxydierend ein. Journ. Chim. physique 28, 316 u. 421 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 2866, 3466.⁵⁹) Compt. rend. Acad. Sciences 192, 1107, 1315 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 430.⁶⁰) Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2050, 4158 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, II, 553, 3548.⁶¹) Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4967 [1930].⁶²) Diese Versuche stützen die von Meisenheimer, LIEBIGS Ann. 446, 76 [1926], für die anscheinlich anomale Bildung von primären Alkoholen und Ketonen im Verlauf der Grignardreaktion bei Aldehyden gegebene Erklärung.

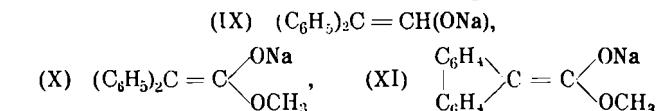
bindung im ungesättigten Glykolat unter Bildung von 2 dreiwertigen Kohlenstoffatomen⁶³) zurückgeführt⁶⁴).



Dagegen kommen H. Gilman und R. E. Brown⁶⁵) auf Grund ihrer Versuche über die Reduktion von Benzophenon zu Benzpinakon durch $\text{Mg} + \text{MgCl}_2$ oder Mg, Hg zu der Auffassung, daß auch bei der Gombergschen Reduktion es sich um die Wirkung aktivierten Metalls handelt, also



vorliegt, was E. Bergmann und W. Schuchardt⁶⁶) durch eine analog den Untersuchungen von W. Schlenk jr. über die Natur der Grignardlösungen geleitete Isolierung fast halogenfreier Mg-Verbindungen, die nach Hydrolyse Pinakone liefern, ebenfalls zeigen können. W. Schlenk, H. Hillemann und I. Rodloff⁶⁷) berichten über die Reindarstellung und Reaktionen der kristallisierten Enolate des Diphenylacetaldehyds, Diphenylessigsäuremethylesters und 9-Fluorencarbonsäureesters, die bei der Umsetzung dieser Verbindungen mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$ entstehen. Die Reaktionen mit Alkyl-, Arylhalogeniden, Jod usw. verlaufen normal unter Bildung der C-Derivate:



Über die Verwendung des 5,5-Dimethylhydroresorcins als Aldheydreaktens berichten D. Vorländer⁶⁸) und G. Klein und Mitarbeiter⁶⁹).

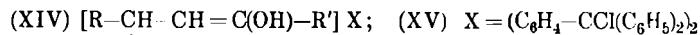
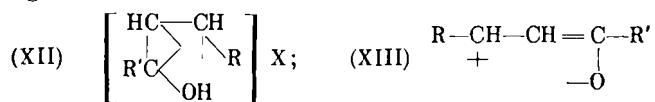
O x o v e r b i n d u n g e n.

Ketone.

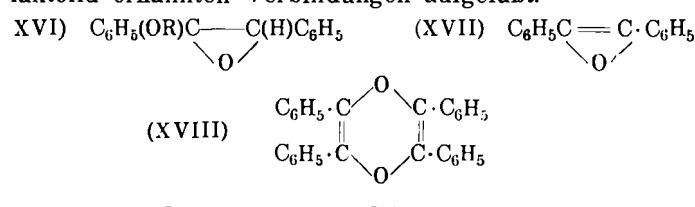
Die Kondensationsreaktion aktiver Methylenkörper mit aromatischen Aldehyden untersuchen W. Dithey und Mitarbeiter⁷⁰) und zeigen am Beispiel der Reaktion von Benzaldehyd und Dibenzylketon, daß der Piperidino-, Diäthylamino- und Anilinokörper ein Zwischenprodukt der Reaktion ist und somit eine als katalytisch aufgefaßte Reaktion in allen ihren Zwischenstufen hier aufgeklärt ist. Ferner wird der Einfluß von

⁶³) Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2229 u. 2238 [1929].⁶⁴) Eine Bestätigung ihrer Anschauungen über das intermediäre Auftreten der aktiven MgBr-Verbindung erblicken M. Gomberg u. Mitarbeiter in der Einwirkung von $\text{Mg} + \text{MgBr}_2$ auf R_3COH , R_3CBr u. $\text{R}_3\text{C}..$, ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), wobei sich folgende Reaktionen abspielen: $\text{R}_3\text{COH} + \text{MgBr}_2 \rightarrow \text{R}_3\text{CBr}$; $\text{R}_3\text{CBr} + \text{Mg} \rightarrow \text{R}_3\text{CMgBr}$; $\text{R}_3\text{CMgBr} + \text{R}_3\text{C}.. \rightarrow 2\text{R}_3\text{C}.. + \text{MgBr}_2$; $2\text{R}_3\text{C}.. + \text{Mg} + \text{MgBr}_2 \rightarrow 2\text{R}_3\text{CMgBr}$. Bei geeigneter Arbeitsweise ist das $\text{R}_3\text{C}..$ isolierbar, ebenda 52, 2455 [1930]. Die Umsetzungen des ternären Systems $\text{Mg} + \text{MgJ}_2$ mit Benzalanilin, Benzophenonanil und Benzilaniil verlaufen nach W. E. Bachmann analog der Schlenckschen Metalladdition, ebenda 53, 1524, 2672, 2758 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 41, 1417.
⁶⁵) Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1128 [1930].⁶⁶) LIEBIGS Ann. 487, 225 [1931].⁶⁷) Ebenda 487, 135 [1931].⁶⁸) Diese Ztschr. 42, 46 [1929]. Ztschr. analyt. Chem. 77, 241 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, II, 1047.⁶⁹) Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, 204. Chem. Ztrbl. 1930, I, 2085.⁷⁰) Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1603, 1609 [1929]. Journ. prakt. Chem. (2) 130, 147 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 995. I. B. Littmann u. W. R. Brode, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1655 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, I, 3675.

Substituenten auf die *Halochromie* im Chalkon und in Triphenylmethanderivaten untersucht⁷¹⁾. Nach zunehmender Farbtiefe der H_2SO_4 -Lösungen der Chalkone a) $C_6H_5CH=CH-CO-C_6H_4R(4')$ und b) $(4)CH_3OC_6H_4-CH=CH-CO-C_6H_4R(4')$ lassen sich zwei Reihen aufstellen⁷²⁾, in denen besonders die stark bathochrome Wirkung des NO_2 in der Ketonkomponente auffällt. Die Verbindungen können entweder als halbe Pyryliumsalze XII oder als intramolekulare Dipole XIII bzw. XIV aufgefaßt werden.



An den Tritanderivaten (XV) $X = O, S, Se$ läßt sich zeigen, daß weder O, S noch Se an der Salzbildung oder bei der Fortnahme der Cl-Atome beteiligt sind und daher auch *nicht* bei der Formulierung herangezogen werden dürfen⁷³⁾. Eine Reihe neuer Verbindungen, die sich vom Oxan und Oxen⁷⁴⁾ ableiten, stellen *W. Madelung* und Mitarbeiter⁷⁵⁾ dar. Sie gewinnen aus Desylchlorid durch HCl-Abspaltung den Diphenyloxanoläther XVI, der beim Erhitzen zum Teil in das auch direkt aus Desylchlorid gewinnbare Diphenyloxen XVII (Tolanoxyd) übergeht. Analog entsteht aus Phenacylbromid das Phenyloxen. Das α -Lakton der Mandelsäure läßt sich in seiner tautomeren Enolform als Methyläther des Phenyloxenols (Methoxyphenyloxen) aus $\omega\omega'$ -Dibromacetophenon darstellen. *Die Oxene stehen an Reaktionsfähigkeit den isomeren Ketenen nach*, riechen aromatisch und erweisen sich gleichzeitig als Äthylene- und Oxydoverbindungen. Die Verbindungen XVI sind äußerst säureempfindlich und autoxydabel und dimerisieren sich leicht. Aus den dimeren Acetaten läßt sich das Tetraphenyldioxadien XVIII darstellen. Die Konstitution der Dimeren der Diphenyloxanoläther wird als stereoisomer (cis-trans Anellarisomerie) mit den von *Irvine*⁷⁶⁾ dargestellten und von *M. Bergmann*⁷⁷⁾ als Dibenzoidimethylaktolid und Anhydrodibenzoinmethylaktolid erkannten Verbindungen aufgefaßt.



Oxy-oxo-verbindungen.

Oxyketone.

Eine kinetische Untersuchung der Autoxydation von α -Ketolen in alkalischer Lösung führen

⁷¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2738 [1929]. Journ. prakt. Chem. (2) 129, 24 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, I, 1753. Journ. prakt. Chem. (2) 123, 235 [1929]; 124, 81 [1930]; 129, 189 [1931]. Chem. Ztrbl. 1929, II, 3226; 1930, I, 1931; 1931, I, 2471.

⁷²⁾ In a) $R=H, NH_2, N(CH_3)_2, Cl, Br, OC_6H_5, OCH_3, OH, NO_2, C_6H_5, SC_6H_5$ und in b) $R=H, OC_6H_5, OCH_3, Cl, OH, Br, NH_2, N(CH_3)_2, C_6H_5, NO_2, SC_6H_5$.

⁷³⁾ D. h. also die Formulierung durch Valenzerhöhung und Bildung chinoider Verbindungen.

⁷⁴⁾ Nomenklatur: Oxan = Äthyleneoxyd = Oxydoäthan, Oxen = Oxydoäthylen, einfach ungesättigtes Dioxan = Dioxen, doppel ungesättigtes Dioxan = Dioxadien = Dioxin.

⁷⁵⁾ LIEBIGS Ann. 490, 201 [1931].

⁷⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 91, 1384 [1907]. Chem. Ztrbl. 1907, II, 1243.

⁷⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1911 [1930].

*A. Weißberger*⁷⁸⁾ und Mitarbeiter durch. Gegenstand der Oxydation sind die Endiolationen und nicht die undissoziierten Endiolate. Wie aus der Untersuchung der Oxydation von α -Ketolen mit Fehlingscher Lösung hervorgeht, ist der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Vorgang die Umlagerung von $C_6H_5\text{CH}(\text{O}')-\text{COC}_6H_5 \rightarrow C_6H_5\text{C}(\text{O}')=\text{C}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_5$. Infolgedessen geht bei verschiedenen Ketolen die Autoxydationsgeschwindigkeit mit der Tendenz zur Salzbildung der betreffenden Ketole parallel, ja es ergibt sich sogar eine *genaue Proportionalität* zwischen der Autoxydationsgeschwindigkeit und den Dissoziationskonstanten der Ketole $RCOCH(\text{OH})R'$ und damit auch mit den aus diesen durch oxidative Sprengung der Äthanbindung entstehenden Säuren $RCOOH$. Letztere Beziehung gewährt bei o-substituierten Verbindungen einen Einblick in das *Problem der sterischen Hinderung*. Auch die Autoxydation eines cyclischen Acyloins, des 1-Oxy- α -tetralons, verläuft in der an acyclischen Ketolen gefundenen Weise. Die Strukturbestimmung einiger gemischter Benzoine⁷⁹⁾ führen *I. S. Buck* und *W. S. Ide*⁸⁰⁾ mittels der Beckmannschen Umlagerung zweiter Art durch. Die *Umkehrbarkeit der Benzoinreaktion*, also die Reaktion $2C_6H_5\text{COH} \rightleftharpoons C_6H_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}-C_6H_5$ wird durch Zusatz eines fremden Aldehyds $XC_6H_4\text{CHO}$ nachgewiesen. Das in der Coto- und Paracotorinde aufgefundene Cotoogenin (2,4,6-Trimethoxy-3',4'-dioxybenzophenon) stellten *J. Houben* und *W. Fischer*⁸¹⁾ aus Phloroglucin-trimethyläther und Diacetyl-protocatechusäureanhydrid dar.

Thioverbindungen.

Teilweiser oder völliger Ersatz der Wasserstoffatome in CH_3SCH_3 , CH_3SH und $\text{CH}_2(\text{SH})_2$ durch Aryle führt nach *A. Schönberg* und Mitarbeiter⁸²⁾ zu Verbindungen, die sich durch große Dissoziationsstendenz auszeichnen. $\text{Ar}_2\text{CHSCHAR}_2 \rightarrow \text{Ar}_2\text{CS} + \text{Ar}_2\text{CH}_2$ ($\text{Ar} = C_6H_5$); $2\text{Ar}_3\text{CSAr}' \rightarrow 2\text{Ar}_3\text{C} + \text{Ar}'\text{SSAr}'$. Hoch

arylierte Thioäther sind noch labiler als die entsprechenden Sauerstoffäther, dagegen stabiler als die entsprechenden Sulfide. Im Gegensatz zu den entsprechenden Sauerstoffanalogen setzen sich gewisse Thionester mit Verbindungen der Diazomethanreihe zu Äthylensulfiden um, die in die entsprechenden Äthylene übergeführt werden können⁸³⁾. Die aus Diphenyldiazomethan mit Chlorthion- und Chlorthion-thiokohlensäurearylestern erhaltenen Äthylensulfide XIX gehen unter HCl-Verlust in Benzothiophenderivate XXIII über, was mit der Annahme von Biradikalen XX

⁷⁸⁾ Ebenda 62, 1942 [1929]; 64, 1200 [1931]. LIEBIGS Ann. 478, 112 [1930]; 481, 68 [1930]; 487, 53 [1931].

⁷⁹⁾ Vgl. hierzu *Buck* u. *Ide*, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 220 [1930]; 53, 1536 [1931]. Chem. Ztrbl. 1930, I, 2087.

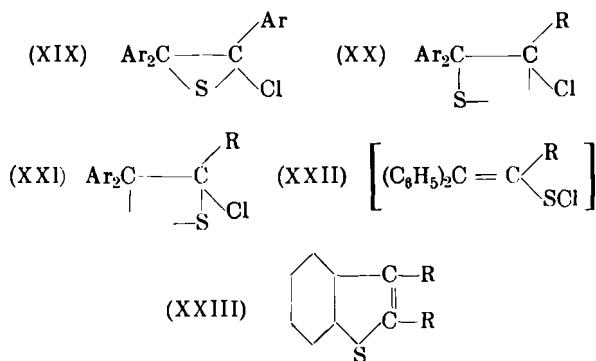
⁸⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4107, 5198 [1930]; 53, 1912, 2350, 2784, 3510 [1931]. Vgl. hierzu *M. Tiffeneau* u. *I. Lévy*, Bull. Soc. chim. France (4) 49, 725 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 994. Compt. rend. Acad. Sciences 192, 287 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, I, 2051.

⁸¹⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 123, 89 [1929]. Vgl. *Späth*, Monatsh. Chem. 49, 429 [1928]. Chem. Ztrbl. 1928, II, 1329.

⁸²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2550 [1929]. Vgl. auch *E. Bergmann*, ebenda 62, 893 [1929].

⁸³⁾ Diese werden bei Anwendung von Trithiokohlensäureestern als Merkaptole, mit Thionchlorkohlensäurearylestern als Chloracetale, mit Dithiochlorkohlensäurearylestern als Chlorthioacetale von Ketoketen angesprochen. LIEBIGS Ann. 483, 176 [1930]. Vgl. auch die Umlagerung von Thion- in Thiokohlensäureester, ebenda 483, 107 [1930].

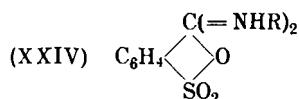
und XXI, und zwar aus XX Chloräthylenderivate, aus XXI \rightarrow [XXII] \rightarrow XXIII erklärt wird⁸⁴⁾.



Wegen der großen Ähnlichkeit in der Reaktionsweise von $R_3C..$ und R_2CN_2 ($R = C_6H_5$) wird für letzteres eine Biradikalformel $(C_6H_5)_2C = C - N = N \rightleftharpoons (C_6H_5)_2C = C - N \equiv N$ ⁸⁵⁾ angenommen.

Sulfosäuren.

Die Sulfonierung des Phthalsäureanhydrids mit SO_3 gibt nach *H. Waldmann* und *E. Schwenk*⁸⁶⁾ praktisch reines (H_2SO_4 = freies) 4-Sulfophthalsäureanhydrid, in Gegenwart von Hg -Salzen 3,5-Disulfophthalsäureanhydrid, in denen durch naszierendes Cl die SO_3H -Gruppen gegen Chlor ausgetauscht werden können. *Daß ein optisch aktives Sulfoniumion* bei der Komplexbildung mit Hg - und *Cd*-halogeniden seine Asymmetrie beibehält, können *M. Th. Balfe*, *I. Kenyon* und *H. Phillips*⁸⁷⁾ am 1-Phenacylmethyläthylsulfoniumjodid zeigen. Die Saccharinderivate XXIV $R = C_6H_5$, $CH_3 - C_6H_4$, C_2H_5 sind nach



*B. Oddo*⁸⁸⁾ und Mitarbeiter geschmacklos. Beim Zerfall von $[ArN_2]^+ [SO_3F]^-$ entstehen nach *W. Lange*⁸⁹⁾ und Mitarbeiter Arylfluorsulfonate $ArOSO_2F$, die sich durch insektizide Wirkung auszeichnen.

Carbonsäuren.

Die substituierten Säuren der Benzolreihe werden nach *B. W. Tronow*⁹⁰⁾ und Mitarbeiter (außer o-Chlorbenzoësäure) schneller von alkalischem $KMnO_4$ oxydiert als Benzoesäure, z. B. Benzolsulfosäure etwa 1×10^4 mal schneller. Der Furanring wird leichter als der Benzolring, aber schwerer als eine ungesättigte Seitenkette oxydiert. Das neutrale $KMnO_4$ scheint ein stärkeres Oxydans zu sein als das Anion. Die Allozimtsäuren reagieren nach *I. Meyer* und *K. Pukall*⁹¹⁾ mit Brom schneller als die Transsäure. Bemerkenswert ist, daß auch die Allosäuren untereinander mit verschiedener Geschwindigkeit mit Br_2

⁸⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1663 [1929]; 64, 1390 [1931].

⁸⁵⁾ LIEBIGS Ann. 483, 176 [1930]. Die aus $R_2CN_2 + ArSCl$ zu Halbmercaptolhalogeniden $R_2C(Cl)SAr$ führende Reaktion wird auf Diazomethan ausgedehnt; ebenda.

⁸⁶⁾ LIEBIGS Ann. 487, 287 [1931]. Vgl. hierzu *E. Schwenk*, diese Ztschr. 44, 912 [1931]; 45, 17 [1932].

⁸⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 2554. Chem. Ztrbl. 1931, I, 603.

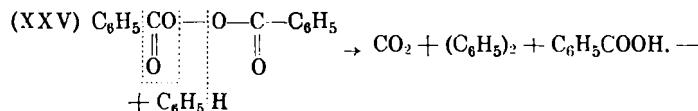
⁸⁸⁾ Gazz. chim. Ital. 61, 435 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 2318.

⁸⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2653 [1930].

⁹⁰⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61, 727 [1929]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 428.

⁹¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 145, 360 [1929]. Vgl. auch *C. Weygand*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2603 [1929].

reagieren, und zwar nach Schmelzpunkten geordnet $42^\circ > 58^\circ > 68^\circ$. Von den Arbeiten, die optisch aktive Carbonsäuren betreffen, sei zunächst die Arbeit von *Ch. R. Harrington*⁹²⁾ erwähnt, der die physiologisch wirksamen, optisch aktiven Formen des Tyroxins gewinnt. Ferner beschreiben *M. Bergmann* und *M. Lissitzin*⁹³⁾ einen Fall von anomaler Racemie an den d,l-Benzoylamino- β -oxybuttersäuren, die Molekülverbindungen von 2l bzw. 2d mit 1d oder 1l darstellen. Den thermischen Zerfall von Diacylperoxyden in Benzol untersuchen *H. Wieland*⁹⁴⁾ und Mitarbeiter. Hierbei entstehen keine freien Radikale, sondern beim Zerreißen stabilisieren sich die Bruchstücke nach dem RH-Schema, ohne daß sie frei auftreten.

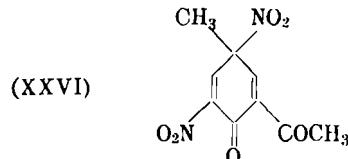


Über die Spaltung von α -Ketosäuren durch organische Katalysatoren hat *W. Langenbeck*⁹⁵⁾ vor kurzem in dieser Zeitschrift berichtet.

Stickstoffhaltige Monophenylverbindungen.

Nitroverbindungen.

Bei der Nitrierung des Phenols nimmt *St. Veibel*⁹⁶⁾ die Bildung eines Additionsproduktes aus Phenol und HNO_2 an, das dann durch HNO_3 zum Nitrophenol oxydiert wird. *G. Wittig* und *W. Schultz*⁹⁷⁾ zeigen, daß in dem aus 2-Acetyl-4-methyl-6-nitrophenol erhaltenen Dinitroderivat ein Chinitrol (XXVI) vor-



liegt. Der leicht erfolgende Ein- und Austritt der Liganden in das Chinitrolmolekül wird mit der Theorie der induzierten Polaritäten (Vorländer) erklärt.

Oxime^{97a)}.

Amine.

Die von *R. H. F. Manske* und *T. B. Johnson*⁹⁸⁾ beobachtete Umwandlung von Acetylbenzoyl in Methyl-

⁹²⁾ Biochemical Journ. 22, 1429 [1928]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 1217.

⁹³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 310 [1930].

⁹⁴⁾ LIEBIGS Ann. 480, 157 [1930]. Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Acylazotriphenylmethanen $R - CO - N = N - C(C_6H_5)_3$ in Gegenwart von Sauerstoff versuchen *H. Wieland* u. Mitarbeiter das $R - CO - O - O - C(C_6H_5)_3$ aus $(C_6H_5)_3C - O - OH$ und C_6H_5COCl darzustellen. Sie erhalten aber das $(C_6H_5)_2C = C(OC_6H_5)O - COC_6H_5$ bzw. $R_2CO + ROH$, dieselben Produkte, die auch aus $(C_6H_5)_3C - OOH$ beim Erhitzen entstehen. Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1205 [1931].

⁹⁵⁾ Diese Ztschr. 45, 97 [1932], und dieser Bericht Teil II, Spalte 17/18.

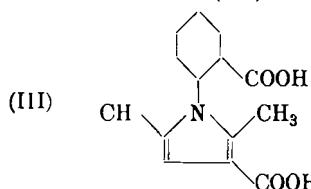
⁹⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1577, 1582, 2074 [1930]. Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 22 [1930]. Vgl. dazu *A. W. Karlusew*, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62, 2129 [1930]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 707.

⁹⁷⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 130, 81 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, I, 3676.

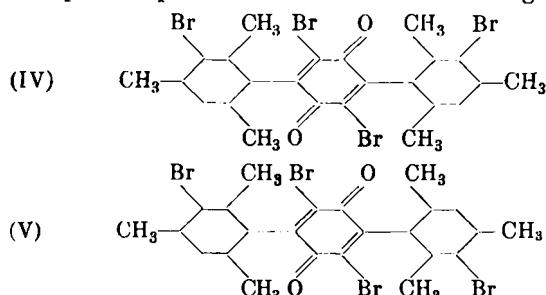
^{97a)} Die Arbeiten über die Konfiguration der Oxime, Dioxime sowie über deren Beckmannsche Umlagerung sind bereits im ersten Teil dieses Fortschrittsberichtes von *W. Hückel* (Spalte 15) besprochen worden.

⁹⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 580 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 1809.

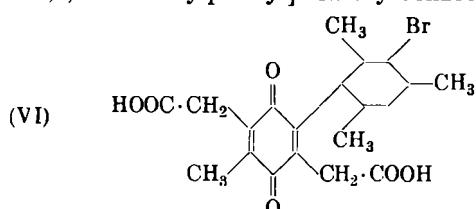
optische Spaltbarkeit bedingt¹¹²⁾. Auch entsprechend substituierte Verbindungen mit einem Pyrrol- statt Benzolkern sind spaltbar, so z. B. die von R. Adams¹¹³⁾ dargestellte N-[2'-carboxyphenyl]-2,5-dimethylpyrrolcarbonsäure-3 (III).



Die Verknüpfung von zwei unbesetzten p-ständigen C-Atomen eines Chinonringes mit zwei Phenylkernen führt bei geeigneter Substitution der ortho-Stellungen ebenfalls zum Auftreten von Stereoisomeren, wie an den aus m-Xylo¹¹⁴⁾ und Mesitylen¹¹⁵⁾ mit p-Benzochinon und AlCl₃ (und nachfolgender Bromierung) in je zwei stereoisomeren Formen darstellbaren Chinonen IV und V gezeigt wird. Diese Chinone selbst und die aus ihnen hervorgehenden Hydrochinone, sowie die nach Ersatz der beiden Br-Atome durch OH entstehenden Tetraoxyverbindungen kommen in zwei isomeren Formen vor, die je eine individuelle Reihe von Derivaten bilden, von denen die höherschmelzenden als trans oder α -Meso-, die niedrigschmelzenden als cis oder β -Racemformen aufgefaßt werden. Die α - und β -Tetraoxyderivate stellen Paare von nicht optisch spaltbaren cis-trans Verbindungen dar¹¹⁶⁾.



Auch die Verknüpfung eines Chinonringes mit einem Benzolring führt bei geeigneter Substitution zu beschränkter Drehbarkeit der Ringe, was sich durch Darstellung der 2[3-Brom-2,4,6-trimethylphenyl]5-methylbenzochinon-3,6-



¹¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 630 [1929]; 52, 2054 [1930]. Auch die Zerlegung der 2,4,6,2'-4'-Pantanitrobiphenyl-3-carbonsäure ist möglich. Ebenda 52, 2070 [1930]. Ferner wird die Darstellung und optische Spaltung von 2'-Methyl-6'-nitrodiphenylcarbonsäure-2, des 3,5,3',5'-Tetramethyl-2,2'-difluor-6,6'-diaminodiphenyls, der Dinaphthyl-1,1'-dicarbonsäure-8,8', des 2-Amino-2'-nitro-6,6'-ditolyls (dieses von Angeletti, Gazz. chim. Ital. 61, 657 [1931]; Chem. Ztrbl. 1931, II, 3471), der 2,4-Dinitro-2'-methylidiphenyl-6-carbonsäure und der 3,5-Dinitro-6- α -naphthylbenzoësäure (die beiden letzteren von M. St. Lesslie und E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London 1930, 1758; Chem. Ztrbl. 1930, II, 2379 u. ebenda 1931, 1188; ebenda 1931, II, 713; vgl. auch ebenda 1929, 1512; ebenda 1929, II, 1669) und des 2,2'-Dioxy-3,3'-dicarboxy-1,1'-dinaphthyls beschrieben. Journ. Amer. chem. Soc. 52, 5263 [1930]; 53, 1575, 3104 [1931]. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 1035 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, II, 3010.

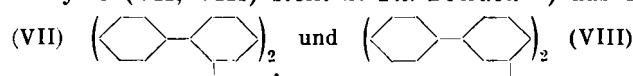
¹¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 374, 2853, 2364, 3473 [1931].

¹¹⁴⁾ Ebenda 52, 4098 [1930].

¹¹⁵⁾ Ebenda 53, 343 [1931].

¹¹⁶⁾ Ebenda 53, 2203 [1931].

diessigsäure (VI)¹¹⁷⁾, die in optische Antipoden spaltbar ist, erweisen läßt. Isomere unsymmetrische Polyphenyle (VII, VIII) stellt S. Th. Bowden¹¹⁸⁾ aus den



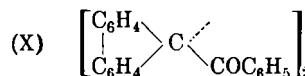
entsprechenden Joddiphenylen dar. Durch Einwirkung von Cu- oder Ag-Pulver auf passende Dijod-diphenyle gewinnen R. Pummerer und B. Seligsberger¹¹⁹⁾ Quater- und Sexiphenyl $C_6H_5(C_6H_4)_4C_6H_5$, sowie einige Derivate derselben¹²⁰⁾.

Polyphenylalkylene.

Zum Aufbau von Polyenen eignet sich nach R. Kuhn und A. Winterstein¹²¹⁾ das aus C_6H_5CHO und Crotonaldehyd leicht erhältliche Phenylpentadienol. Die Polyene ähneln in der Bildung von Molekülverbindungen den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Farbintensität steigert sich mit der Zahl der Doppelbindungen¹²²⁾. Über freie Radikale vgl. diesen Fortschrittsbericht Teil I von W. Hückel, Spalte 26/27. Erwähnt seien noch die Untersuchungen von H. Wieland¹²³⁾ und Mitarbeiter, sowie von St. Goldschmidt¹²⁴⁾ und Mitarbeiter. Das von ersterem dargestellte 1,3,3,4,4,6-Hexaphenylhexadiin (1,5)



ist dissoziationsfähig. Die Valenzbeanspruchung des Phenylacetylenrestes ist erheblich geringer als die des Phenylrestes. St. Goldschmidt glückt die Darstellung eines symmetrischen aryl- und benzoylesubstituierten Athans (X), das beim Erhitzen in hoch siedenden Lösungsmitteln in freie Radikale



dissoziiert. Beide genannten Radikale sind ziemlich sauerstoffbeständig. Die Reduktion aromatischer Carbinoole mit Gemischen von SnCl₂ und HJ führt nach A. Wanscheidt und B. Moldawski¹²⁵⁾ z. T. unter Bildung der betr. dimeren Radikale zu den entsprechenden Polyarylmethanen: ROH + 2HJ \rightarrow RH + J₂ + H₂O bzw. 2ROH \xrightarrow{HJ} 2RJ $\xrightarrow{SnCl_2}$ 2R . . . \rightleftharpoons R—R \xrightarrow{HJ} 2RH und J₂ + SnCl₂ + 2HCl \rightarrow 2HJ + SnCl₄. In der Frage der Carboniumvalenz, die neuerdings von W. Dilthey¹²⁶⁾, I. Lifschitz¹²⁷⁾, A. Hantzsch und Burawoy¹²⁸⁾ und H. W. Schwechten¹²⁹⁾ bearbeitet werden

¹¹⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3453 [1931].

¹¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 1111. Chem. Ztrbl. 1931, II, 433. ¹¹⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2477 [1931].

¹²⁰⁾ Di-, Ter- und Quaterphenyle bilden sich nach M. Busch und W. Schmidt durch katalytische Hydrierung von Halogenbenzolen und -diphenylen mit Pd/CaCO₃ und N₂H₄. Ebenda 62, 2612 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, II, 3001.

¹²¹⁾ Helv. chim. Acta 12, 493 [1929].

¹²²⁾ Ebenda 13, 9 [1930].

¹²³⁾ LIEBIGS Ann. 470, 201 [1929]. Vgl. auch Auwers, Ebenda 476, 272 [1929].

¹²⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1212 [1930].

¹²⁵⁾ Ebenda 63, 1362 [1930]; 64, 917 [1931]. Journ. allg. Chem. [russ.] I (63), 304 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 3208. Vgl. hierzu D. B. Conant u. N. M. Bigelow, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 676 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, I, 2338.

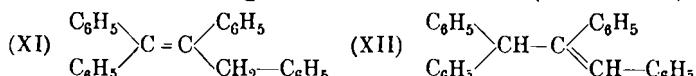
¹²⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1834, 2738 [1929]; 64, 1280 [1931]; 65, 95 [1932]. Journ. prakt. Chem. [2] 129, 24 [1931]. Chem. Ztrbl. 1929, II, 1292; 1930, I, 977; 1931, I, 1753; II, 558; 1932, I, 819.

¹²⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 161, 1218, 1439 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, I, 776; II, 49, 1136.

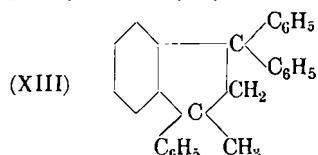
¹²⁸⁾ Ebenda 63, 1181 [1930]; 64, 1622 [1931].

¹²⁹⁾ Ebenda 64, 971 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 49.

ist, wurde eine Übereinstimmung der Auffassung bisher nicht erzielt. Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen gelingt es *E. Bergmann*¹³⁰⁾ im Falle des 1,1,2-Triphenyl-2-benzyläthylens (XI) die beiden Isomeren des Typus $R_2C=CH-CH_2R$ und $R_2CH-CH=CHR$ getrennt zu isolieren (XI u. XII)



Ferner wird für das gesättigte Dimeres des asymmetrischen Diphenyläthylens die Struktur eines 1,1,3-Triphenyl-3-methylhydridens



durch Synthese bewiesen¹³¹⁾ und die Auffassung der Struktur des ungesättigten Dimeren als 2,2,4,4-Tetraphenylbuten(3) bestätigt. Analog werden die beiden Dimeren des α -Methylstyrols¹³²⁾ formuliert. Die *Staudingersche* Formulierung¹³³⁾ erklärt nach *E. Bergmann* nicht die dimerisierende Na-Addition¹³⁴⁾. Über die Ergebnisse der Arbeiten von *Staudinger*¹³⁵⁾ über die Polymerisation der Styrole usf. im Hinblick auf die Erforschung hochmolekularer Verbindungen in Kautschuk, Balata usf. vgl. den Aufsatz des Letztgenannten in dieser Zeitschrift.

e) Kondensierte Systeme.

Naphthalin- und Acenaphthengruppe.

Allgemeines.

Die Untersuchung der Reaktionsfähigkeit des Halogens in Nitrobromderivaten des Naphthalins führt nach *I. Salkin*¹³⁶⁾ zu der Annahme, daß die beiden Ringe in bezug auf die Reaktionsfähigkeit der Substituenten voneinander unabhängig sind, was mit den bekannten Substitutionsregelmäßigkeiten im Einklang steht, nicht aber mit der Theorie der alternierenden Polaritäten. Von den am Naphthalin und seinen Derivaten durchgeführten Substitutionsreaktionen seien die Arbeiten von *R. Dziewoński* und Mitarbeiter¹³⁷⁾ genannt, wonach in 1-Stellung befindliches Benzyl eintretende Acyle nach 4, Benzoyl in 1-Stellung dieselben Reste nach 8 dirigiert. Die so erhaltenen peri (1,8) Derivate liefern Biacendione¹³⁸⁾.

Carbonsäuren.

Die Umwandlung der 2,1-Oxynaphthoësäure unter Druck in 2,3-Oxynaphthoësäure untersucht

¹³⁰⁾ Ebenda 64, 1485 [1931]. Vgl. *Schlenk* u. *Bergmann*, LIEBICS Ann. 479, 42, 58 [1930]. Von *Auwers*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 693 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 2044.

¹³¹⁾ *E. Bergmann*, LIEBICS Ann. 480, 49 [1930].

¹³²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1493 [1931].

¹³³⁾ Ebenda 62, 442 [1929]. Vgl. auch *Schöpfle*, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4021 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, II, 3403.

¹³⁴⁾ Die Untersuchung der Brom- und Na-Additionen an Fulvene bestätigt die bekannten *Schlenkschen* Anschauungen über die Additionsfähigkeit von 4 gegen genannte Reagenzien. *E. Bergmann*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2559 [1930]; 64, 1481 [1931].

¹³⁵⁾ Diese Ztschr. 45, 276, 292 [1932], sowie dieser Bericht, Teil II, Spalte 4.

¹³⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 289 [1931].

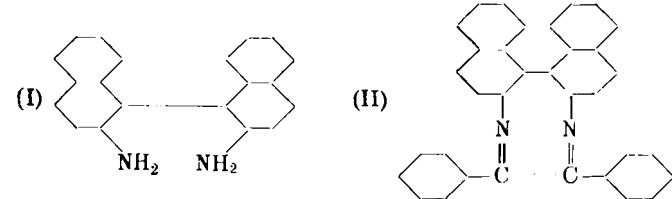
¹³⁷⁾ Roczniki Chemji 11, 169 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, I, 2875.

¹³⁸⁾ Roczniki Chemji 11, 415 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 570. Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres (Serie A) 1928, 99; 1929, 636, 650, 658; 1930, 518; 1931, 232, 242, 400. Chem. Ztrbl. 1929, I, 1338; 1930, I, 2558/60; 1931, I, 3683; 1932, I, 387, 939, 940.

*E. Schwenk*¹³⁹⁾ und findet, daß bei der erhöhten Temperatur der Umwandlungen das Salz die Formel $NaO(COOH)C_{10}H_8$ hat und unter nachweisbarer CO_2 -Abspaltung und erneuter Anlagerung in die 2,3-Verbindung übergeht. Auf eine Meinungsverschiedenheit zwischen *R. Willstätter*¹⁴⁰⁾ und *K. v. Auwers*¹⁴¹⁾ über einige Oxyazoverbindungen bzw. deren chinoide Formulierung kann nur hingewiesen werden.

Dinaphthaline.

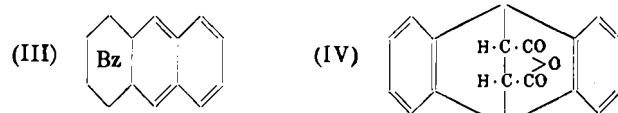
Das 2,2'-Diaminodinaphthyl I erhalten *R. Kuhn* und *P. Goldfinger*¹⁴²⁾ in optischen Antipoden. Die Diazoniumsalze von I kuppeln mit H-Säure usw. zu optisch aktiven Azofarbstoffen ohne asymmetrisches C-Atom. I bildet mit Benzil unter Erhaltung der Aktivität einen Achttring II, dessen Aktivität offenbar in seinem unebenen Bau zu suchen ist. $[\alpha]_D^{10} = +824,4^\circ$, $[\alpha]_D^{21} = -1900^\circ$ (in Pyridin).



Anthracenderivate.

Allgemeines.

Das Anthracen reagiert nach *O. Diels* und *K. Alder*¹⁴³⁾ mit Maleinsäureanhydrid und Derivaten zu stabilen Addukten, die sich zu cis-Säuren aufspalten und in trans-Säuren umlagern lassen. Das Ergebnis des oxydativen Abbaus des Dibrommaleinsäureadduktes spricht einwandfrei für IV. Das Anthracen verhält sich also wie ein normales Dien, dessen reaktionsfähige Stellen in 9,10 liegen, was nach III (Armstrong-Hinsberg) am besten zum Ausdruck gebracht wird¹⁴⁴⁾. Auch die Reduktions-



potentiale der Anthracenderivate lassen sich nach *L. F. Fieser*¹⁴⁵⁾ und Mitarbeiter nur mit einer o-chinoiden Formulierung des Kohlenwasserstoffs, nicht aber mit der Mesobindung vereinbaren. — Die umfangreiche experimentelle Material über die Trans-anellatautomerie substituierter Anthracene bringenden Arbeiten von *E. de Barry Barnett*¹⁴⁶⁾ und Mit-

¹³⁹⁾ Chem.-Ztg. 53, 297 [1929]. Vgl. *Schmidt*, Journ. prakt. Chem. 31, 397 [1885]. ¹⁴⁰⁾ LIEBICS Ann. 477, 161 [1930].

¹⁴¹⁾ Ebenda 487, 79 [1931]. ¹⁴²⁾ Ebenda 470, 183 [1929].

¹⁴³⁾ Ebenda 486, 191 [1931].

¹⁴⁴⁾ Im Gegensatz hierzu sieht *E. Clar* nach seinen Versuchen über die Additionsfähigkeit kondensierter Ringsysteme, z. B. 2,3,6,7-Dibenzanthracen, 7,7-Dimethyl[naphtho-2,3;1,2-anthracen] u. ähnl. mit Chinon und mit Maleinsäureanhydrid ein Gleichgewicht der oben beschriebenen Formel (Armstrong-Hinsberg) mit einer radikalischen Form des K. W. (in 9,10-Stellung 2 freie Valenzen unter Ausbildung von 2 wahren [äußerer] Benzolkernen) als augenblicklich besten Ausdruck für das chemische Verhalten des Anthracens an. Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1676, 2194 [1931]; siehe dazu *Diels*, ebenda 64, 2116 [1931].

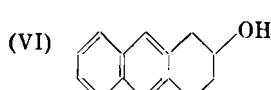
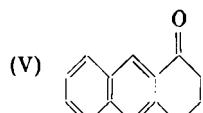
¹⁴⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 793, 1128 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, I, 2874, 3114. Das 12-Oxy-5,6-chrysenchinon ist ortho- und nicht amphichinoid gebaut. Ebenda 53, 1128 [1931].

¹⁴⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 20, 1754; 1930, 1348. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 423, 1969, 3063, 3072 [1929]; 63, 472, 1114, 1690, 3048 [1930]; 64, 49, 535, 1568, 1572, 2185 [1931]. Vgl. hierzu *E. Bergmann*, ebenda 63, 1037 [1930].

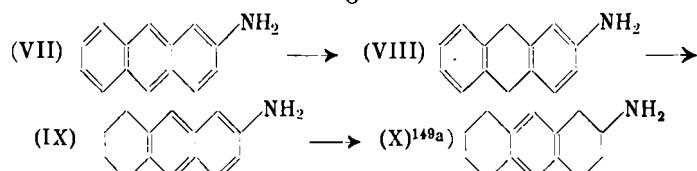
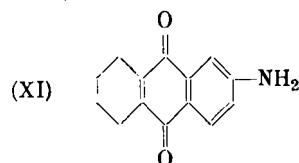
arbeiter können aus Raummangel nur erwähnt werden. Die Hypothese einer peri-Koordination mußte aufgegeben werden.

Oxy- und Oxoverbindungen, Carbon- und Sulfonsäuren.

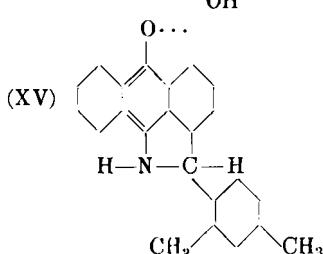
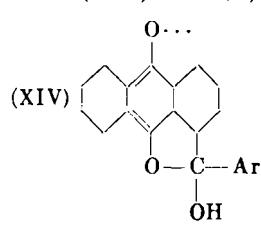
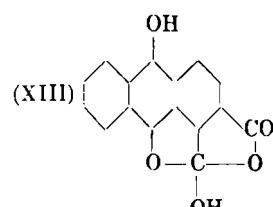
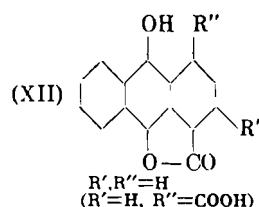
Die katalytische Druckhydrierung von α - und β -Oxy- und Aminoderivaten des Anthracens untersuchen J. v. Braun und O. Bayer¹⁴⁷⁾. Die Verschiedenheiten in der α - und β -Reihe liegen in der Beständigkeit und der Bildungstendenz von V und VI. Unter allen Umständen wird aber in beiden Reihen



der hydroxylierte aromatische Seitenkern vor dem hydroxylfreien von H_2 angegriffen. Die Hydrierung der α - und β -Anthramine verläuft aber in beiden Reihen nach VII bis X unter Angriff auf den nicht amidierten Kern, was auch A. Skita¹⁴⁸⁾ und Mitarbeiter beim β -Aminoanthrachinon finden, wie die Gewinnung von XI



zeigt (nach Oxydation!)¹⁴⁹⁾. — Die bekannte Farbreaktion zum Nachweis von Anthrachinon beruht nach R. Scholl und Mitarbeiter¹⁵⁰⁾ auf dem Auftreten des auch in Substanz faßbaren grünen Anthrachinhydratnatriums. Ferner gelingt die Darstellung der roten Anthrahydrochinon-1,4-dicarbonsäure und des entsprechenden blauen Monolaktons. Auch die blauen Salze der nicht carboxylierten roten Laktone entsprechen der Formel XII¹⁵¹⁾.



Die Anthrahydrochinon-1,2-dicarbonsäure läßt sich unter

¹⁴⁷⁾ LIEBIGS Ann. 472, 90 [1929]; Chem. Ztrbl. 1929, II, 1671.
¹⁴⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1473 [1930]; 64, 1152 [1931].

Chem. Ztrbl. 1930, II, 737; 1931, II, 54.

¹⁴⁹⁾ Die katalytische Reduktion des Phenanthrens verläuft analog der des Anthracens in drei Phasen, wie die Versuche von G. Schroeter und Mitarbeiter zeigen. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 645 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 2054.

¹⁵⁰⁾ X ist physiologisch stark wirksam.

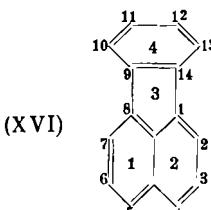
¹⁵¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2120 [1930].

¹⁵²⁾ Ebenda 62, 616, 1278, 1295, 1424 [1929]; 63, 2128 [1930].

gleichzeitiger Laktol- und Laktonbildung in das blaue Pseudolakton XIII überführen¹⁵²⁾. Die früher als Aroyloxyanthronyle formulierten Verbindungen werden nun als Fur-aryl-oxy-1,9(peri)hydrofuranoanthroxe(10) angesehen¹⁵³⁾ (Formel XIV). Analog wird den Aryl-peri-pyrrolinoanthranolazylen die Struktur XV erteilt¹⁵⁴⁾. Beide sind also hiernach Radikale mit einemwertigem Sauerstoff¹⁵⁵⁾.

Fluoranthene.

Bei der Hydrierung des Fluoranthens XVI wird nach J. v. Braun¹⁵⁶⁾ erst Kern 2, dann 4 und zuletzt 1 hydriert.



Unter richtigen Arbeitsbedingungen läßt sich bei der Bromierung, Nitrierung und Sulfonierung ein im Naphthalinkern substituiertes Monoderivat erhalten. Der Beweis für die 4-Stellung der Substituenten wird am Aminofluoranthen erbracht.

Phenanthrengruppe.

L. F. Fieser¹⁵⁷⁾ teilt die Darstellung von Phenanthrenchinonen (z. B. 3,4 und 1,2) sowie daraus erhältlichen Oxy- und Oxychinon(9,10)-verbindungen und von Phenanthrenmono- und -disulfosäuren mit. Die Oxyphenanthrenchinone sind in ihren Farbstoffeigenschaften den Isomeren der Anthrachinonreihe unterlegen¹⁵⁸⁾.

d) Höhere kondensierte Ringsysteme.

Dibenzanthracene, Pentacene, Dibenzanthrone, Benzopolymethylenverbindungen, Chrysen.

Nach der Methode von Elb¹⁵⁹⁾ stellen E. Clar¹⁶⁰⁾ und L. Fieser und Mitarbeiter¹⁶¹⁾ 5—6kernige Ringsysteme dar, z. B. das auch von J. W. Cook¹⁶²⁾ untersuchte

¹⁵²⁾ Ebenda 63, 2432, 2440 [1930].

¹⁵³⁾ Ebenda 64, 1158, 1170 [1931].

¹⁵⁴⁾ Ebenda 64, 1878 [1931]. Über eine an Stelle der Beckmannschen Umlagerung bei 1-Aroylanthrachinonoximen-(9) stattfindende Reaktion (Bildung von Morphanthriderivaten) vgl. ebenda 64, 71, 315, 639 [1931].

¹⁵⁵⁾ Vgl. auch diesen Fortschrittsbericht, Teil I, W. Hückel, Spalte 27.

¹⁵⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2608 [1930] u. LIEBIGS Ann. 488, 111 [1931].

¹⁵⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 940, 1896, 2460 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 2419, II, 881, 1493. Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 701 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, I, 2052.

¹⁵⁸⁾ Das Morpholchinon (3,4-Dioxyphenanthrenchinon) entsteht nach K. Brass u. Mitarb. nicht aus m,p-Dioxybenzil und AlCl_3 , sondern man erhält unter Umlagerung 2,4-Dioxyphenanthrenchinon. Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2613, 2617, 2621 [1930]; 64, 700 [1931]; Chem. Ztrbl. 1930, II, 3154/55; 1931, I, 2052.

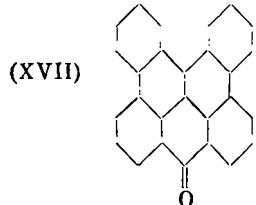
¹⁵⁹⁾ Journ. prakt. Chem. 41, 1 [1890].

¹⁶⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 350, 940, 950, 1574, 3021 [1929]; 63, 112, 512, 869, 2967 [1930]; 64, 981, 2076 [1931]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 1341, 2770, 2771; II, 744; 1930, I, 526, 1140, 2089, 3188; 1931, I, 280, 3684; II, 2730.

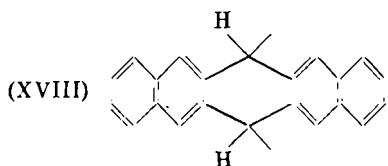
¹⁶¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1827 [1929]; Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3141 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, II, 1295; 1930, I, 384.

¹⁶²⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 1087; 1931, 487, 499, 2012, 2524, 2529, 3273. Chem. Ztrbl. 1930, II, 565; 1931, I, 3118/21; II, 2461; 1932, I, 64, 1096, und G. Machek, Monatsh. Chem. 53/54, 659 [1929]; 55, 47 [1930]; 56, 116 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, I, 223, 3049; II, 2262.

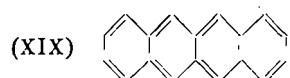
1,2;5,6-Dibenzanthracen, [Naphtho-2',3';1,2-anthracen], Anthraceno-2',1';1,2-anthracene, sowie deren Oxydations- und Substitutionsprodukte. Mit Hilfe von AlCl_3 läßt sich das Anthrafuchson bei höherer Temperatur in das [Phenanthreno-9'10';9,10-phenanthren]1,1'-methylenekeeton XVII überführen.



Die Darstellung von Benzofluoren abkömmlingen gelingt ebenfalls mit AlCl_3 . Die zu diesen Kohlenwasserstoffen führenden Kondensationsreaktionen können aber auch unter Umlagerung verlaufen. So entsteht neben dem Naphtho-2',3';1,2-anthracen das lineare hydrierte Pentacen (früher Dinaphthanthracen), dessen dehydrierter tiefblauer Stammkohlenwasserstoff XVIII auf Grund seines chem. Verhaltens von E. Clar und Mitarbeiter als Biradikal aufgefaßt wird. In



dem Verhalten von diesem K. W. und dem Anthracen besteht nur ein gradueller Unterschied. Nach Clar besteht das Bestreben zur Bildung von möglichst vielen wahren Benzolkernen, selbst wenn dabei freie Valenzen auftreten müssen¹⁶³⁾. Das mit AlCl_3 behandelte Tetralin – ein krebsserregender Stoff – zeigt ein Fluoreszenzspektrum, das nach J. W. Cook auch einige höhere Ringsysteme (Phenanthroacenaphthen u. 1,2;5,6-Dibenz-[meso-9,10-dibenzyl]-anthracen) gleichermaßen geben¹⁶²⁾. L. F. Fieser¹⁶⁴⁾ untersucht die Reduktionsprodukte des Naphthacen-chinons (Naphthacen = XIX).



Das in einzelnen Reaktionen von den entsprechenden Derivaten des Anthracens abweichende Verhalten wird auf das Vorhandensein zweier chinoider Ringe oder eines Systems von sechs konjugierten π -Zwischenzuständen zurückgeführt. Auf die Analogie des Naphthacens XIX mit dem Diphenyldodekahexen, insbesondere in der Farbe und auf die Möglichkeit, das Naphthacenhydrochinon als freies Radikal aufzufassen, wird hingewiesen. Wie H. Waldmann¹⁶⁵⁾ und Mitarbeiter feststellen, sind mit Hilfe der Kondensation von Naphthalindicarbonsäureanhydriden mit Benzol und Derivaten (AlCl_3 , NaCl-Schmelze) Benzanthrachinone, mit Naphthalin und Derivaten Dibenzanthrachinone zugänglich. — G. Fr. Attree und A. S. Perkin¹⁶⁶⁾ untersuchen die 1,2;2,3;

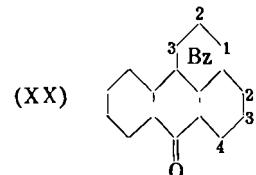
¹⁶³⁾ Vgl. hierzu E. Philippi, Monatsh. Chem. 53/54, 638 [1929]. Chem. Ztrbl. 1930, I, 221, und G. Macheck, ebenda 57, 201 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, I, 3116.

¹⁶⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2329 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 1142.

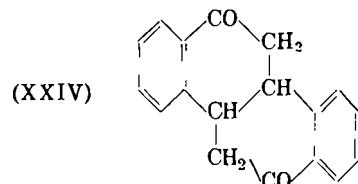
¹⁶⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 127, 195 [1930]; 131, 71 [1931]. Chem. Ztrbl. 1930, II, 3157; 1931, II, 2010. Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1713 [1931].

¹⁶⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 144. Chem. Ztrbl. 1931, I, 2056. Vgl. auch ebenda 1930, 299; 1930, I, 2560.

3,4-Dioxy- oder Oxy-methoxy- oder Dimethoxy-anthrone hinsichtlich ihres Überganges in Helianthrone. Der Übergang der Oxydianthrone in die Oxydianthrachinone ist nur beschränkt möglich. Das aus 1,2-Dioxyanthron abgeleitete 3,3',4,4'-Tetraoxyhelianthon ist nur schwach färbend, obwohl es die Alizingruppierung zweimal enthält. — Der Übergang von Benzanthron XX in Di-



benzanthron (Violanthron) und von Bz-1-Halogenbenzanthronen in Isodibenzanthron durch Alkalischnelze läßt sich nach den Untersuchungen von A. Lüttinghaus und H. Neresheimer¹⁶⁷⁾ durch Annahme einer Lockerung des in 2 befindlichen H-Atoms und folgende Enolisierung erklären. Das durch Anlagerung eines zweiten Moleküls entstehende unbeständige Dihydro-2,2'-dibenzanthronyl wird zum 2,2'-Dibenzanthronyl (isolierbar) oxydiert. Analog vollzieht sich bei höherer Temperatur der Vorgang der Lockerung eines H-Atoms in Bz 1, was zum Dihydrodibenzanthron und schließlich zum Dibenzanthron führt. — Aus den Chloriden der β -Phenylglutarsäure XXI, β -Phenyladipinsäure XXII und γ -Phenylpimelinsäure XXIII lassen sich nach J. v. Braun¹⁶⁸⁾ in Gegenwart von AlCl_3 Benzopolymethylenverbindungen herstellen. Die aus XXII und XXIII erhältlichen Verbindungen werden als Tetralinderivate formuliert, da ein Sechsring sich leichter als ein Fünfring an das Benzol anlagernt. Formeln vgl. im Original. Aus der Meso- und Racemform der β,β' -Diphenyladipinsäure entstehen durch intramolekulare AlX_3 -Kondensation zwei isomere Diketone (XXIV), die sich da-



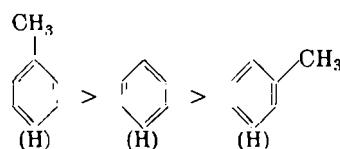
durch unterscheiden, je nachdem die zwei ringförmig gebundenen $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ Ketten auf zwei verschiedenen oder auf der gleichen Seite der durch die Benzolkerne und die sie verbindende $-\text{CH}-\text{CH}-$ Kette hindurchgehenden Ebene liegen. Vollständige Dehydrierung liefert Chrysen.

Rubren.

Bei der Darstellung des Rubrens aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{Cl})\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ entstehen nach den Untersuchungen von

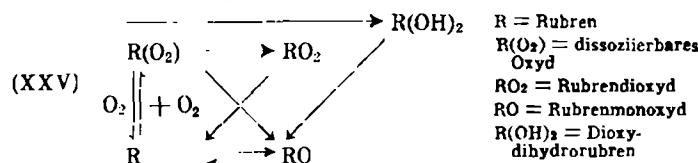
¹⁶⁷⁾ LIEBIGS Ann. 473, 259 [1929].

¹⁶⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1785, 1790, 2461 [1931]. Vgl. auch LIEBIGS Ann. 468, 258, 277 [1929]. Die Reaktionsfähigkeit aromatisch gebundener H-Atome bei der Ringbildung mittels AlCl_3 nimmt in folgender Reihe ab:



Über Haftfestigkeit organischer Reste vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 489, 2407 [1930] und LIEBIGS Ann. 468, 277 [1929]; 490, 189 [1931]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 2179; 1930, I, 1769; 1930, II, 3393; 1931, II, 3461.

Ch. Moureu, Ch. Dufraisse, J. Robin und Mitarbeiter¹⁰⁰⁾ zwölf Nebenprodukte, unter ihnen zwei phosphoreszierende K.W. Das nebenstehende Schema veranschaulicht die Beziehungen der vier bisher bekannten reduzierbaren Oxydationsstufen des Rubrens.



Aus RO_2 entsteht durch Einwirkung von Grignardverbindungen + Mg unter Phenolabspaltung ein neuer dem Rubren sehr ähnlicher K. W., dessen bestrahlte gelbe Lösungen wie die des Rubrens O_2 unter Entfärbung absorbieren. *Die Oxydierbarkeit des Rubrens ist von besonderer Art, der Sauerstoff tritt ein und aus, ohne daß das Molekül eine Störung außer höchstens Verschiebungen von C-Bindungen erfährt.* Die Ähnlichkeit mit Hämoglobin ist auffallend.

Perylen.

Im Perylen XXVI zeichnen sich die *peri-Substituenten* durch *besondere Reaktionsfähigkeit* aus. So gelingt es A. Zinke¹⁷⁰), A. Pongratz, R. Funke und Mitarbeiter aus 3,9-Diacetyl-4,10-dichlor-perylen das 3,9-Perylenchiron darzustellen¹⁷¹). Mit Hilfe der Friedel-Crafts Reaktion¹⁷²) sind, ausgehend vom Perylen-3,9-dicarbonsäurechlorid, eine Reihe von *peri-Ketonen*, -*Ester*n, -*Aniliden* usf. des Perylens darstellbar. Die *Inkonstanz der Verbrennungswärmen* (CH_2), homologer Perylene führt zur Annahme von konstitutiven Einflüssen, was sich

¹⁶⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 43, 1367, 1371, 1381 [1928]; 47, 216, 221 [1930]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 1102 usf.; 1930, I, 2732/33. Compt. rend. Acad. Sciences 188, 673, 1528, 1582 [1929]; 189, 252, 337 [1929]; 190, 548 [1930]; 191, 104, 619, 790, 1013 [1930]; 193, 63, 242, 529 [1931]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 2173; II, 866, 1411, 1917/18; 1930, I, 2733; II, 1983; 1931, I, 96, 270, 933; II, 2021, 2461; 1932, I, 65. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 826 [1929]. Chem. Ztrbl. 1929, II, 2783. Vgl. auch *H. Willemart*, Ann. Chim. [10] 12, 345 [1929]. Chem. Ztrbl. 1930, I, 1786. Journ. Chim. physique 27, 89 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, I, 3435.

Journ. Chim. physique 27, 89 [1950]. Chem. Ztrbl. 1950, I, 3430.
 170) Monatsh. Chem. 51, 205, 221, 228, 280 [1929]; 52, 1, 7, 13, [1929]; 53/54, 256, 361 [1929]; 55, 52 [1930]; 56, 143, 153, 163 [1930]; 57, 405 [1931]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 2049/52, 2982; 1929, II, 739/41, 3132; 1930, I, 1934; 1931, I, 275/78, 3116. Vgl. auch E. Bensa, Engl. Pat. 336 144. Schw. Pat. 142 734.

3. Wahlperiode mit Südwandidee

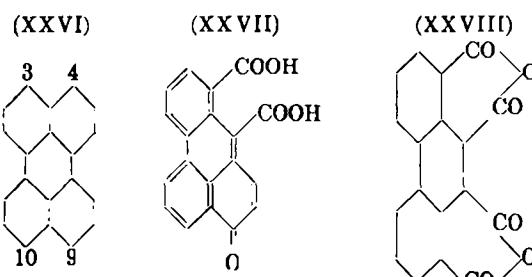
Unter obigem Titel haben König und Mengel¹⁾ die Resultate ihrer Untersuchungen über die Auslaugbarkeit eines neuen Imprägniersalzgemisches „Hydrarsil“ aus Holz veröffentlicht. Das neue Mittel besteht aus einem Gemisch von Zink- und Quecksilbersilicofluorid und soll nach den gefundenen Zahlen eine hohe Fixierbarkeit an die Holzfaser besitzen.

Zahlen eine hohe Fixierbarkeit an die Holzfasern besitzen.

Der von mir mitgeteilte Auslaugewert²⁾ bezieht sich ebenso wie die von Abel genannte Zahl ausschließlich auf „Fluralsil“, das aus reinem kristallisiertem Zinksilicofluorid besteht. In der genannten Mitteilung habe ich die von Abel behauptete Fixierung dieses Salzes bestritten und mein Versuchsergebnis mitgeteilt, aus dem die leichte Auslaugbarkeit des Zinksilicofluorids aus dem imprägnierten Holz zu ersehen war. Inzwischen haben meine Ergebnisse eine Bestätigung gefunden, einerseits durch mykologische Untersuchungen der Biologischen Reichsanstalt, Berlin-Dahlem, aus denen eine etwa 90%ige Auslaugbarkeit des Fluralsils zu entnehmen war, andererseits durch Untersuchungen des

¹⁾ Angew. Chem. 45, 280 [1932]. ²⁾ Ebenda 45, 108 [1932].

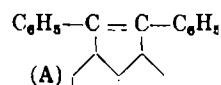
auch experimentell bestätigen lässt. Die *Oxydation* des Perylens XXVI mit CrO_3 oder $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2$ führt



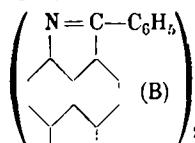
entweder über das als Anthracenderivat aufzufassende Perylen-3,9-chinon zur Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure oder über das Perylen-3,10-chinon zur 1,9-Benzanthron-2-dicarbonsäure-5,10 (XXVII), die beide als Phenanthren-derivate aufgefaßt werden. Oxydation von (XXVII) gibt das Dianhydrid der Phenanthren-1,8,9,10-tetracarbonsäure XXVIII. Mit HNO_3 , gibt Perylen über das 3,4,9,10-Dichinon die Mellitsäure. Auf Grund seines Verhaltens bei der Oxydation, Reduktion, Nitrierung usw. wird die Auffassung des Perylens als eines Naphthalin-, statt eines Dihydroanthracen-derivates vorgezogen.

[A. 68.]

¹⁷¹⁾ Über die zur Darstellung von peri-Diamino- und peri-Diaminodiacetylperlenen führenden Reaktionen vgl. die unter 170 angegebenen Originalabhandlungen. — Aus dem 3,4-Dibenzoylperlen lässt sich das 1,2-Diphenylaceperlen (A)



und aus 4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperlen das C,C'-Diphenyl-3,4-(N)9,10(N)-dipyrrroleninoperylen (B) darstellen. Literatur ebenda.



172) Das Perylen gibt nach *K. Brass* und *E. Tengler* mit Pikrinsäure, $SbCl_5$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, Molekülverbindungen. Da durch Einführung von Halogen, NH_2 , OH , das Additionsvermögen von Chinonen (z. B. Perylenchinon und Derivate) gegen Metallsalze unter Bildung von Molekülverbindungen im allgemeinen geschwächt wird, läßt sich hieraus schließen, daß die Me-Atome nicht an die Carbonylsauerstoffatome gebunden sind, sondern der in einem Chinon vorhandene Gesamtbetrag an freier Valenz die Bindung vermittelt. Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1646, 1650, 1654 [1931].

Chemischen Laboratoriums Fresenius, Wiesbaden, das auf analytischem Wege Werte von rd. 66% an Ausgelaugtem ermittelte.

Die von König und Mengèle mitgeteilten Zahlen beziehen sich auf Gemische von Zink- und Quecksilbersilicofluorid sowie auf Quecksilbersilicofluorid und auf Sublimat. Es fehlt leider die ebenfalls zu erwartende Untersuchung über die Auslaugbarkeit des zweiten Bestandteiles ihres Salzgemisches, des Zinksilicofluorids. Die Fixierbarkeit von Quecksilbersalzen, die das Quecksilber als Kation enthalten, ist bekannt. Daß Gemische von Zink- und Quecksilbersilicofluorid eine hohe Fixierbarkeit beider Salze an die Holzfaser bewirken sollen, wäre eine neue Feststellung, die der Nachprüfung wert wäre. Abwegig ist es, aus den für derartige Gemische erhaltenen Zahlen Rückslüsse auf die Auslaugbarkeit des Zinksilicofluorids selbst zu ziehen, wie es König und Mengèle getan haben.

Mitteilung über die im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen bezüglich der quantitativen Bestimmung von Quecksilber, Zink, Fluor und Arsen im imprägnierten Holz behalten wir uns vor.

halten wir uns vor. Dr. H. Pflug,
Laboratorium für Holzkonservierung der Rüterswerke-A.-G.