

Die Fortschritte in der organischen Chemie 1929—1931.

Heterocyclische Reihe¹⁾.

Von R. OPPENAUER und T. REICHSTEIN, Institut für allgemeine Chemie, Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.

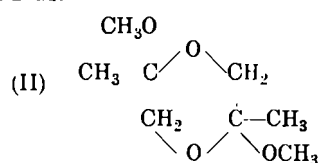
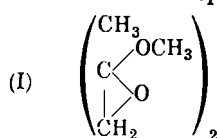
Inhalt: A. Kleine Ringe: a) Dreiring; b) Vierring. B. Fünfringe: a) Furan; b) Pyrrol; c) Thiophen; d) Azole: Pyrazol, Imidazol, Thiazol. C. Sechsringe: a) Pyran; b) Pyridin; c) Dioxan und Diazine; d) Triazine; e) Purin. D. Große Ringe mit mehr als sechs Gliedern.

(Eingeg. 23. Juli 1932.)

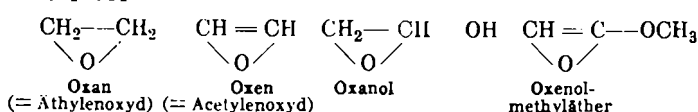
A. Kleine Ringe.

a) Dreiringe.

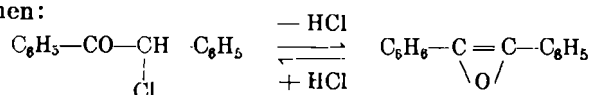
Die eine Zeitlang (*Bergmann* u. a.) als Dreiringe formulierten sogenannten dimeren Cycloacetale von α -Oxy-Oxo-Verbindungen werden auch von *Bergmann* und *Miekeley*²⁾ wieder als Sechsringe (Dioxanderivate) anerkannt. Zum Beispiel I als II.



Madelung und *Oberweger*³⁾ schlagen für den sauerstoffhaltigen Dreiring folgende Nomenklatur vor:



Derivate der drei letzten Systeme (bisher nicht sicher bekannt) werden hergestellt, es sind meist labile Substanzen, die zu Umlagerungen neigen. Zur Bereitung des Diphenyloxens kann folgende reversible Reaktion dienen:



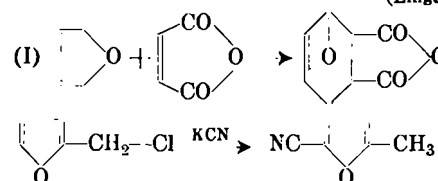
b) Vierringe.

Trimethylenoxyd wird durch Hydrazin aufgespalten⁴⁾, mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ reagiert es unter Bildung von n-Pentanol und Trimethylenbromhydrin⁵⁾, also analog wie Äthylenoxyd.

B. Fünfringe.

a) Furan.

Neben aromatischem Charakter hat der Furankern viele *Eigenschaften eines Butadienkohlenwasserstoffs*. Die letzteren zeigen sich besonders bei der *Diels*-schen „Dien“-synthese mit Maleinsäureanhydrid usw., wodurch Körper mit dem Ringsystem (I) des Cantharidins entstehen⁶⁾, sowie in der eigenartigen Umsetzung des Furfuryl-chlorids (II) mit Cyankalium, die in der Hauptsache zum Nitril III führt⁷⁾.



Der *aromatische Charakter* tritt in folgendem mehr hervor; Furane mit einer freien α -Stellung sind der Aldehydsynthese (*Gattermann*) und der Keton-synthese (*Friedel-Crafts*) zugänglich⁸⁾. Zum Unterschied vom Pyrrolkern tritt der Acylrest dabei ausschließlich in α -Stellung, und die Umsetzung wird durch negative Substituenten sowie durch Benzokondensation (*Cumaron*) verhindert.

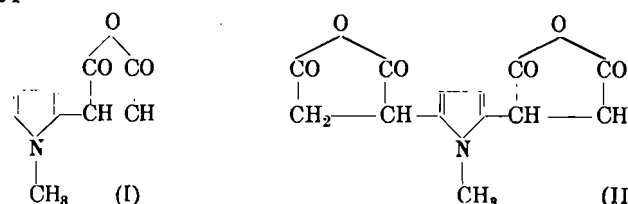
Halogenfurane⁹⁾ enthalten das Halogen sehr fest gebunden, doch gelingt es, α -ständiges Brom und Jod mit Magnesium in Reaktion zu bringen, wodurch Möglichkeiten für neue Synthesen eröffnet werden.

Die Nitrierung von Furanen¹⁰⁾ erfolgt (über Zwischenstufen) zunächst in α -Stellung, ist keine solche frei, manchmal auch in β -Stellung.

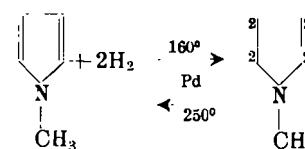
Die odophoren Eigenschaften des Furankerns sind denen des Benzols ähnlich¹¹⁾.

b) Pyrrol.

Pyrrole verhalten sich nach *Diels* und *Alder*¹²⁾ gegenüber Maleinsäureanhydrid usw. nicht wie Butadiene. Es tritt zwar Anlagerung ein, aber unter Bildung von Typus I und II.



Ganz ähnlich greift Diazoessigester in den Pyrrolkern ein¹³⁾, es entsteht Pyrrol-2-essigester.



¹⁾ Letzter Bericht über heterocyclische Reihe. *E. Lehmann*, Ztschr. angew. Chem. 43, 1061, 1092, 1112 [1930].

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2297 [1929].

³⁾ LIEBIGS Ann. 490, 201 [1931].

⁴⁾ A. K. Plissow, Chem. Ztrbl. 1930, I, 2867.

⁵⁾ L. Bermejo u. V. G. Aranda, Chem. Ztrbl. 1930, II, 2382.

⁶⁾ F. v. Bruchhausen u. H. W. Bersch, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266, 697 [1928]. Chem. Ztrbl. 1929, I, 1700. *Diels* u. *Alder*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 554 [1929]. LIEBIGS Ann. 490, 243 [1931].

⁷⁾ J. R. Johnson u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1284 [1930]. T. Reichstein, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 749 [1930]. Helv. chim. Acta 15, 254 [1932].

⁸⁾ T. Reichstein, Helv. chim. Acta 13, 345, 356 [1930]; 14, 1270 [1931].

⁹⁾ J. R. Johnson u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2083 [1930]. Gilman u. Wright, Chem. Ztrbl. 1931, I, 3687.

¹⁰⁾ J. I. Rinkes, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 1118, 1169 [1930]; 50, 590, 981 [1931]. J. R. Johnson u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1142 [1931]. Gilman u. Wright, ebenda 53, 1923 [1931].

¹¹⁾ Wienhaus u. Leonhardi, Ber. Schimmel 1929, 223. Chem. Ztrbl. 1930, I, 224.

¹²⁾ LIEBIGS Ann. 486, 211 [1931]; 490, 267 [1931].

¹³⁾ Nenitzescu, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1924 [1931].

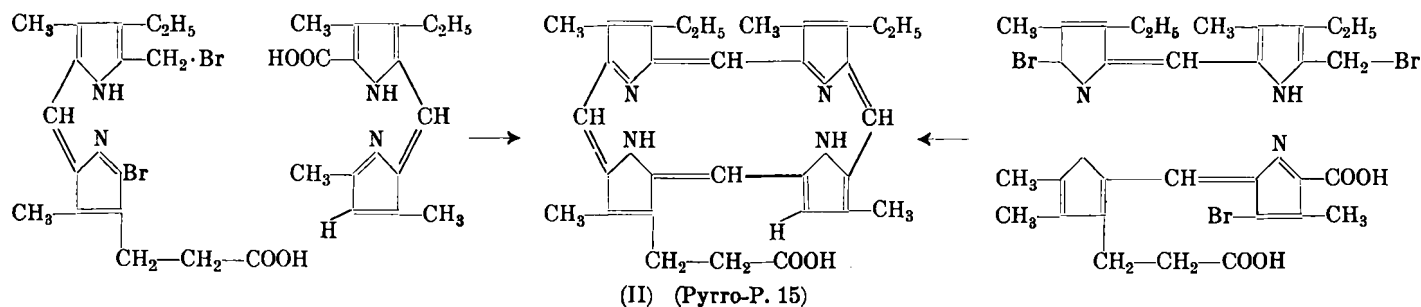
Die reversible Reaktion $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}^{14)}$ steht in völliger Analogie zur reversiblen Umwandlung Benzol \rightleftharpoons Cyclohexan, während beim carbocyclischen Fünfring die analoge Dehydrierung nicht möglich ist.

Einfache Pyrrole reagieren bei Aldehyd- und Keton-synthesen durch direkte *Acylierung des Kerns*¹⁵⁾ zuerst in α -Stellung, falls beide besetzt sind, ebenso glatt in β . Negative Reste, wie Carbäthoxyl usw., verhindern die Reaktion nicht (!). Bei Indolen tritt der Acylrest zuerst in β -Stellung.

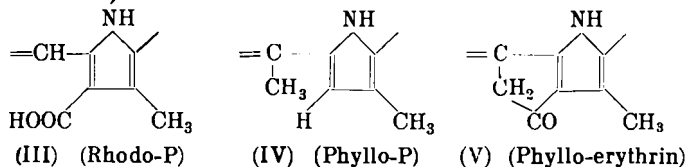
α -Substituierte Pyrroline bilden sich aus N-Methylpyrrolidonen¹⁶⁾ sowie aus γ -Chlorbutyronitril¹⁷⁾ und Organomagnesiumverbindungen.

Hämin und zugehörige Porphyrine. Die Untersuchungen von *Hans Fischer* und Mitarbeitern über den Blutfarbstoff sind durch die Synthese des Hämins gekrönt worden, eine Zusammenfassung ist in dieser Zeitschrift als Nobelvortrag *Hans Fischers* erschienen¹⁸⁾. Von vielen Porphyrinen wurden inzwischen sämtliche theoretisch möglichen Isomeren synthetisiert, bemerkenswerterweise konnten dabei Isomeren, die auf verschiedene Lage von Doppelbindungen im Porphinkern zurückzuführen wären, nicht aufgefunden werden (Analogie zu Benzol, Pyrazol usw.).

Chlorophyll. *H. Fischer* und Mitarbeiter haben bewiesen, daß die Anordnung der Seitenketten des Porphinkers im Chlorophyll dieselbe ist wie im Hämin¹⁹⁾, lediglich ein Pyrrolkern ist abgewandelt. Kurz darauf glückte auch die Überführung von Pyrro-Porphyrin aus Chlorophyll in Meso-Porphyrin aus Hämin²⁰⁾, wodurch zum ersten Male aus Chlorophyll und Hämin ein gemeinsames Porphyrin erhalten wurde. Der Beweis, welche Seitenkette im Chlorophyll abgewandelt ist, wurde durch die Synthese des Pyrro-porphyrins 15 (II)



erbracht, sie ist auf den folgenden zwei verschiedenen Wegen durchgeführt worden²¹⁾. (Von den 24 theoretisch möglichen Isomeren war dieses mit dem Naturprodukt identisch.)



Ähnlich wurden Rhodo-²¹⁾ und Phyllo-Porphyrin²²⁾ synthetisiert, denen die Formeln III und IV zukommen. Für

¹⁴⁾ Zelinsky u. Jurjew, ebenda 62, 2589 [1929]. M. de Jong u. Wibaut, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 237, 1127 [1930]. Putochin, Chem. Ztrbl. 1931, II, 442.

¹⁵⁾ Übersicht für Ausgangsprodukte, LIEBIGS Ann. 462, 210 [1928]; 481, 193 [1930]. ¹⁶⁾ Lukës, Chem. Ztrbl. 1931, I, 2476.

¹⁷⁾ Cloke, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1174 [1929]. Lipp, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2456 [1929].

¹⁸⁾ 44, 617 [1931]. Vgl. Naturwiss. 17, 611 [1929].

¹⁹⁾ LIEBIGS Ann. 475, 241 [1929].

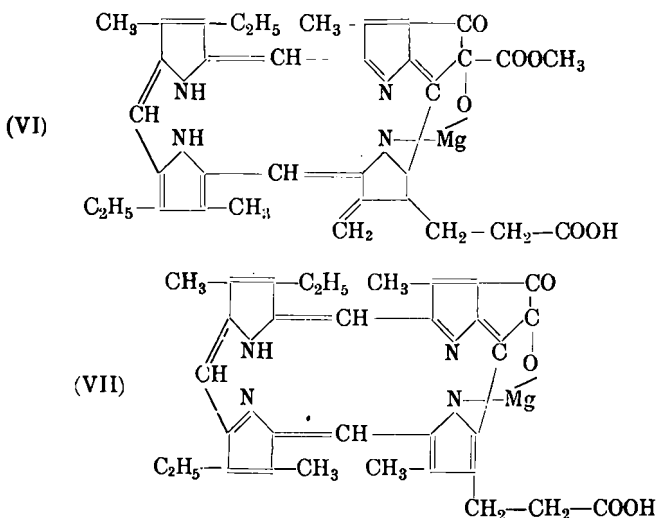
²⁰⁾ Ebenda 486, 178 [1931].

²¹⁾ Ebenda 480, 109, 243 [1930].

²²⁾ Ebenda 492, 35 [1931], Anmerk. 4. Vgl. 480, 243 [1930].

die Muttersubstanz dieser Abbauprodukte, das Phylloerythrin, ergibt sich die Formel V, die durch Synthese des Desoxykörpers bewiesen wurde²³⁾.

Der im Phylloerythrin damit sichergestellte isocyclische Fünfring ist wahrscheinlich auch im Chlorophyll a enthalten, für welches *Fischer* die Formeln VI und VII zur Auswahl stellt²⁴⁾.



Bindungsart des Mg sowie Oxydationsgrad des Porphinkerns sind hypothetisch.

Chlorophyll a und b sind aber vielleicht schon Oxydationsprodukte des eigentlichen Chlorophylls²⁵⁾ (*Fischer*).

Bilirubin. Der Gallenfarbstoff geht bei der katalytischen Reduktion (2 resp. 4 Mol H_2) in Mesobilirubin resp. Mesobilirubinogen über²⁶⁾, die noch sämtliche 33 C-Atome des Bilirubins enthalten. Durch

energische Reduktion tritt jedoch Sprengung des Moleküls zu Bilirubinsäure (IX) ein, die durch Dehydrierung in Xanthobilirubinsäure (X) übergeht. Die Konstitution dieses Paares wird durch Synthese bewiesen²⁷⁾. 17C-Atome sind damit festgelegt, die fehlenden 16 wurden aus Bilirubin durch Resorcinschmelze als Neoxanthobilirubinsäure (XII) erhalten²⁷⁾, welche durch Reduktion in Neobilirubinsäure (XI) übergeht.

Das Mesobilirubin (XIII) konnte zuerst partial-synthetisch²⁷⁾ aus XII mit Formaldehyd, dann total-synthetisch²⁸⁾ aus X durch Bromieren und Verkochen erhalten werden. Die reduktive Spaltung des synthetischen XIII gibt wieder X und XII, wodurch auch die letztere synthetisch zugänglich wird.

Das Bilirubin ist somit linear gebaut, es dürfte statt der 2 Methylgruppen in (XIII) 2 Vinylgruppen besitzen.

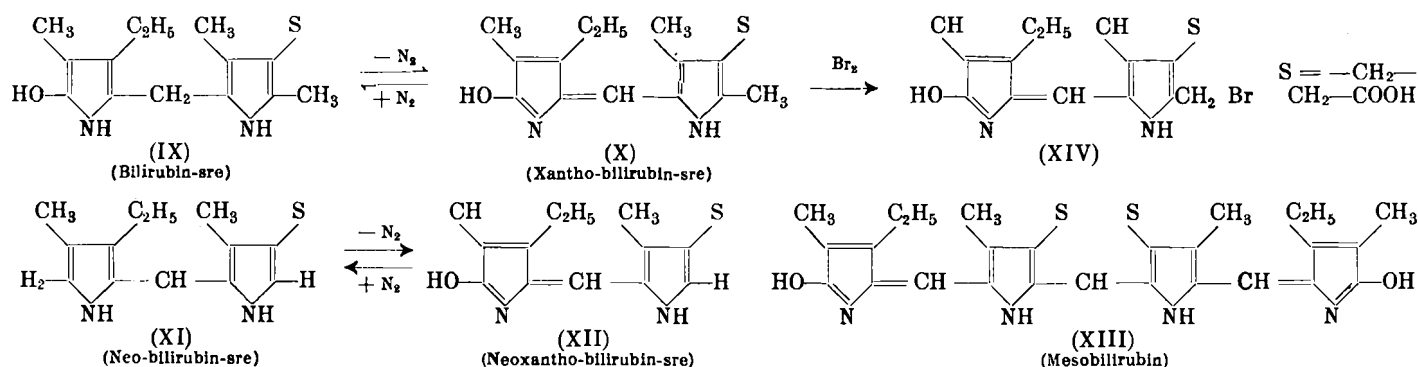
²³⁾ LIEBIGS Ann. 490, 91 [1931].

²⁴⁾ Ebenda 490, 38 [1931]. Vgl. Conant, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2382, 4436 [1931].

²⁵⁾ H. Fischer u. Mitarb., Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 2330 [1914]; Ztschr. physiol. Chem. 137, 293 [1924].

²⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. 197, 237 [1931].

²⁷⁾ Ebenda 194, 193 [1931]. ²⁸⁾ Ebenda 200, 209 [1931].

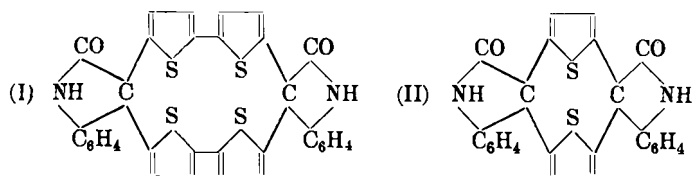


Indol reagiert nach *Diels und Alder*²⁹⁾ mit Maleinsäureanhydrid, Chinon usw. wie Pyrrol, nur daß die *Verknüpfung in β -Stellung* erfolgt.

Die Umsetzung von Indolyl-magnesium-bromid mit Ketonen usw.³⁰⁾ führt zu β -Derivaten, aus Skatol werden auf diese Weise hauptsächlich N-substituierte Produkte erhalten³¹⁾.

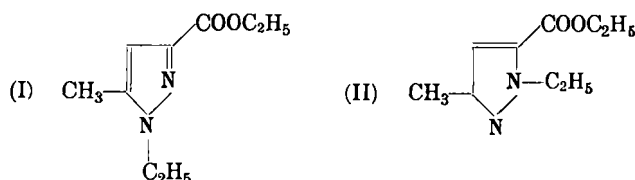
c) Thiophen.

Der bei der Indopheninreaktion auftretende blaue Farbstoff hat nach *Steinkopf* und Mitarbeiter³²⁾ Formel I (aus Thiophen) oder II (aus Dithienyl).



d) Azole.

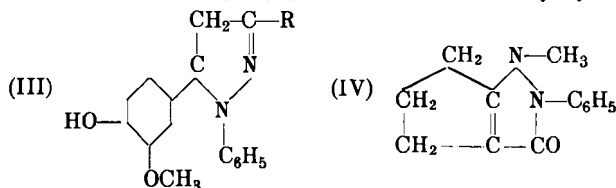
Pyrazol. Beim Studium der Isomerieerscheinungen der Pyrazole und Pyrazoline finden *v. Auwers* und Mitarbeiter³⁴⁾ einen Unterschied von etwa 1% zwischen den Verbrennungswärmen von I und II. Sie stellen weiter



fest, daß gleiche Radikale am Stickstoff des Pyrazols fester haften als am Kohlenstoff.

4-Oxy-1-aryl-pyrazole entstehen aus Arylhydrazonen von β -Chlor- α -keto-butyl-aldehyd³⁵⁾.

*K. Murakami*³⁶⁾ erhält Pyrazoline vom Typus III aus 4-Oxy-3-methoxy-styrylketonen mit Phenylhydrazin.



*C. Mannich*³⁷⁾ synthetisiert IV, das an antipyretischen und neuralgischen Eigenschaften das Antipyrin übertrifft.

²⁹⁾ *LIEBIGS Ann.* 490, 277 [1931].

³⁰⁾ *Oddo, Gazz. chim. Ital.* 58, 569 [1928]. *Chem. Ztrbl.* 1929, I, 66. *Oddo u. Peroli, Gazz. chim. Ital.* 60, 13 [1930]. *Chem. Ztrbl.* 1930, I, 3051. *Mingoia, Gazz. chim. Ital.* 60, 144 [1930]. *Chem. Ztrbl.* 1930, I, 3437.

³¹⁾ *Oddo u. Toffoli, Gazz. chim. Ital.* 60, 3 [1930]. *Chem. Ztrbl.* 1930, I, 3050.

³²⁾ *LIEBIGS Ann.* 482, 251 [1930].
³⁴⁾ *Ebenda* 469, 57, 82 [1929]; 472, 287 [1929]; 478, 154 [1930]. *Journ. prakt. Chem.* (2) 126, 146, 177, 198, 204 [1930]. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 62, 1671 [1929].

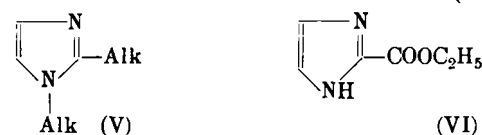
³⁵⁾ *F. D. Chattaway, Journ. chem. Soc. London* 1931, 786.

³⁶⁾ *Chem. Ztrbl.* 1930, I, 2384.

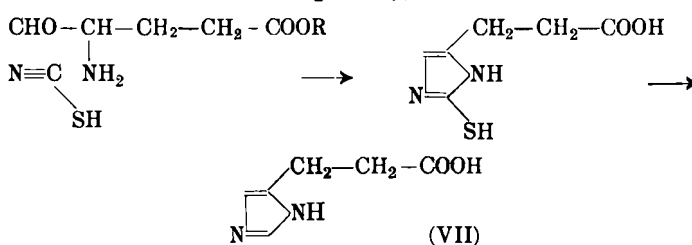
³⁷⁾ *Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* 267, 699 [1929].

Imidazol. Die Öffnung des Imidazolringes durch Benzoylchlorid verläuft nach *Ruggli*³⁸⁾ entsprechend der ursprünglichen Ansicht von *Bamberger* unter Bildung eines Äthylenderivates.

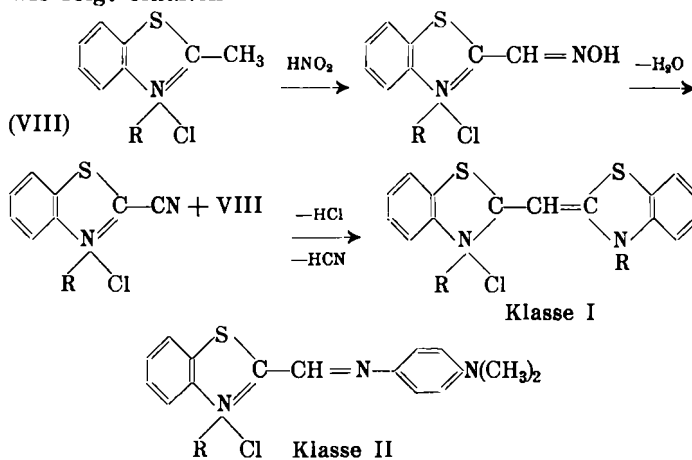
Aus Imidazolyl-Magnesium-bromid entstehen mit Alkyljodiden N- μ -Dialkylimidazole (V), mit Chlorameisensäureester der Imidazol-carbonester (VI)³⁹⁾.



Aus α -Aminoaldehyden synthetisiert *Sh. Akabori* Imidazolderivate durch Kondensation mit Rhodanverbindungen⁴⁰⁾, z. B. VII.



Thiazole. Die Ähnlichkeit des Thiazol- und Pyridinringes hat *N. J. Fischer* und *F. M. Hamer*⁴¹⁾ zu weiteren Synthesen von Cyaninfarbstoffen veranlaßt, in denen der Chinolinkern durch den Benzthiazolkern ersetzt ist. Die Thiocyanine der Klasse I wurden wie folgt erhalten:



³⁸⁾ *Helv. chim. Acta* 12, 332, 362 [1929]. Vgl. *Oddo u. Mingoia, Gazz. chim. Ital.* 58, 573 [1928]. *Chem. Ztrbl.* 1929, I, 71.

³⁹⁾ *Oddo u. Mingoia, Gazz. chim. Ital.* 58, 584 [1928]. *Chem. Ztrbl.* 1929, I, 72.

⁴⁰⁾ *Proceed. Imp. Acad., Tokyo* 6, 260. *Chem. Ztrbl.* 1930, II, 2386.

⁴¹⁾ *Journ. chem. Soc. London* 1929, 2598; 1930, 2502. *Photographic Journ.* 70, 374. Die Thiocyanine der Klasse I und II entsprechen in den sensibilisierenden resp. desensibilisierenden Eigenschaften auf die photographische Platte weitgehend den analogen Cyaninen.

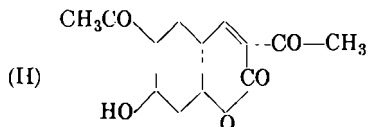
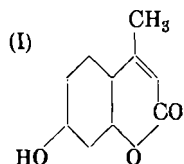
Thiocyanine der Klasse I bilden sich nach *König* und Mitarbeiter⁴²⁾ in einer merkwürdigen Reaktion aus N-Alkylbenzthiazolonen mit Methyl-magnesiumjodid.

Thiazolderivate entstehen aus symm. Dichloraceton und Thioamiden⁴³⁾. Das erste Keton dieser Gruppe wurde von *T. B. Johnson*⁴⁴⁾ bereitet. Thiazole zeigen *Tautomerieerscheinungen*⁴⁵⁾.

C. Sechsringe.

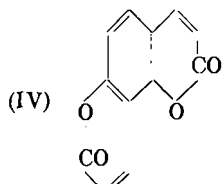
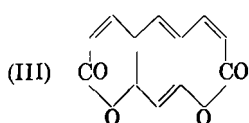
a) Pyran.

Cumarin. Die Kondensation von Phenolen und β -Ketosäureestern mit P_2O_5 führt zu Cumarinen⁴⁶⁾ und nicht zu Chromonen, wie früher angenommen, eine Reihe von Oxcumarinen, z. B. I, wurden so hergestellt.

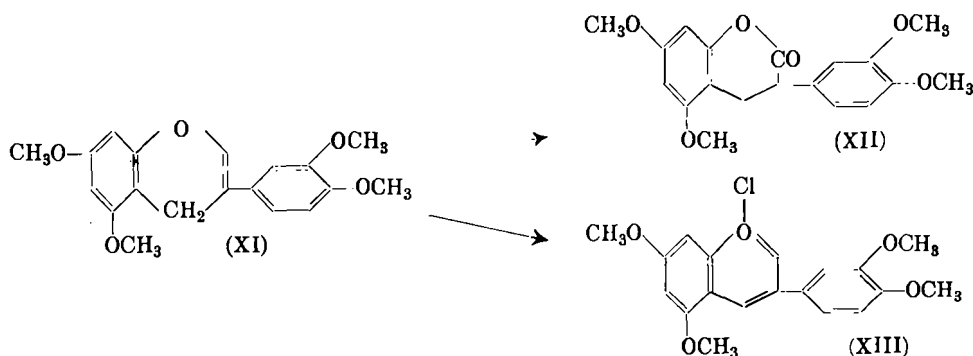


Auch die Einwirkung von Äthoxymethylen-acetessigester oder -malonester auf Phenole führt zu Cumarinen⁴⁷⁾. Verwendet man Phenolketone, so resultieren Cumarin-Bz-ketone, z. B. II. (Nicht γ -Pyron, wie früher angenommen.)

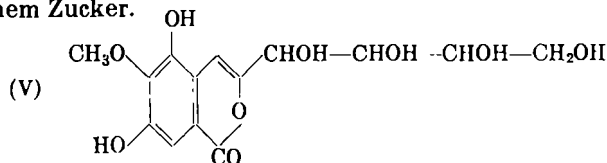
An Oxcumarine kann noch ein weiterer α -Pyronring angehängt werden⁴⁸⁾, es entstehen Cumaro- α -Pyron. Aus Umbelliferon und Äpfelsäure z. B. III oder IV.



Isocumarine haben durch die Zugehörigkeit zu Naturstoffen an Interesse gewonnen, so enthält das



Bergenin (V)⁴⁹⁾ den Isocumarinkern in Kombination mit einem Zucker.



Die Dihydroisocumarinderivate Hydragenol (VI) und Phylloolulcin (VII) sind von *Asahina* und *Asaro*⁵⁰⁾ synthetisiert worden.

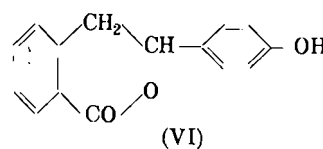
⁴²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1664 [1931].

⁴³⁾ C. M. Suter u. T. B. Johnson, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 1066 [1930]. ⁴⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1473 [1931].

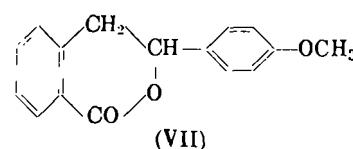
⁴⁵⁾ Hunter und Mitarb., Journ. Indian chem. Soc. 8, 147. Chem. Ztrbl. 1931, II, 2012. Journ. chem. Soc. London 1930, 125, 1941, 2190.

⁴⁶⁾ D. Chakravarti, Journ. Indian chem. Soc. 8, 129, 407. Chem. Ztrbl. 1931, II, 1002, 3211. Journ. chem. Soc. London 1931, 1255, 1877.

⁴⁷⁾ Weiß und Mitarb., Monatsh. Chem. 50, 115 [1928]; 51, 386 [1929].



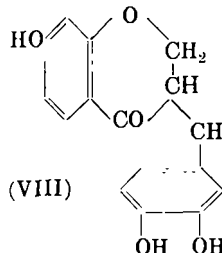
(VI)



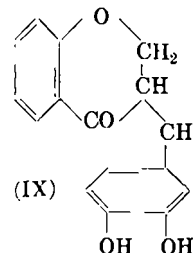
(VII)

γ -Pyron. Die katalytische Hydrierung dieser Körper mit PtO_2 gibt γ -Oxytetrahydropyran, dann Tetrahydropyran⁵¹⁾.

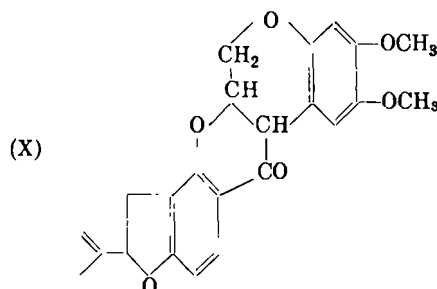
Chromone. Die von *Pfeiffer* und Mitarbeiter⁵²⁾ synthetisierten Chromanone VIII und IX stimmen in Zahl und Stellung der Hydroxylgruppen mit Brasilin bzw. Hämatoxylin überein. Eine interessante Kombination von hydrierten γ -Pyron- und Dihydropyranring enthält das Rotenen (X) und verwandte Fischgifte⁵³⁾.



(VIII)

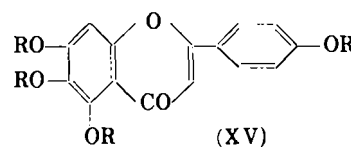


(IX)



(X)

Catechine, Anthocyanidine, Flavone, Flavone, Isoflavone und Flavonole.



(XV)

*W. Baker*⁵⁴⁾ versucht evtl. genetische Zusammenhänge zwischen den einzelnen Verbindungsklassen klarzustellen. Aus Anhydrocatechintetramethyläther (XI)⁵⁵⁾ entsteht durch Oxydation ein Cumarinderivat (XII) und ein Isoflavylumsalz (XIII), jedoch kein Isoflavon. Da außerdem keine Catechine bekannt sind, die einem der natürlichen Isoflavone entsprechen, ist es nicht wahrscheinlich, daß die beiden Klassen in genetischer Beziehung stehen.

⁴⁸⁾ D. Chakravarti und Sen, Journ. Indian chem. Soc. 6, 793. Chem. Ztrbl. 1930, I, 980.

⁴⁹⁾ Tschitschibabin, LIEBIGS Ann. 496, 93 [1929].

⁵⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2059 [1930]; 64, 1252 [1931].

⁵¹⁾ J. Davila, Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27, 637. Chem. Ztrbl. 1930, I, 529.

⁵²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 129, 31 [1931].

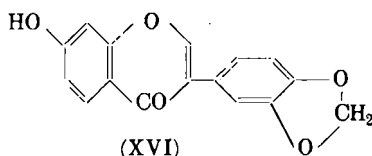
⁵³⁾ Die umfangreiche Literatur vgl. A. Butenandt und G. Hilgetag, LIEBIGS Ann. 494, 17 [1932]; 495, 172 [1932]. La Forge u. Haller, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 810 [1932]. Takei u. Mitarb., Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 1041 [1932].

⁵⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 1593.

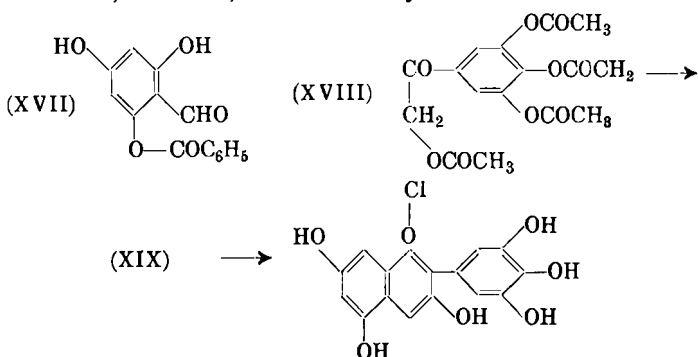
⁵⁵⁾ LIEBIGS Ann. 446, 87 [1925].

Auch die direkte Oxydation von Flavyliumsalz zu Flavon ist bisher noch nicht realisiert, (wohl der umgekehrte Vorgang), *Robinson* und *Schwarzenbach*⁵⁶⁾ konnten dieses Ziel auf einem Umweg erreichen. Sie kondensierten Antiarol (1-Oxy-3,4,5-trimethoxybenzol) mit p-Methoxybenzoylbrenztraubensäureamid zu XIV, das durch Hofmannschen Abbau und Hydrolyse in den Scutellarin-tetramethyläther (XV), ein Flavon, übergeht.

Neue Methoden zur Synthese von Isoflavonen beschreiben *R. Robinson* und Mitarbeiter⁵⁷⁾ sowie *Späth* und *Lederer*⁵⁸⁾. Das Pseudobaptigenin (XVI) konnte nach beiden erhalten werden.



Anthocyanidine und Anthocyane stellen *Robinson* und Mitarbeiter⁵⁹⁾ auf einem Wege dar, der die unangenehme Entmethylierung zum Schluß vermeidet, so wird z. B. XVII mit XVIII kondensiert, anschließende Verseifung liefert Delphinidinchlorid XIX. Analog wurden Fisetidin, Luteolin, Oenin u. a. synthetisiert.

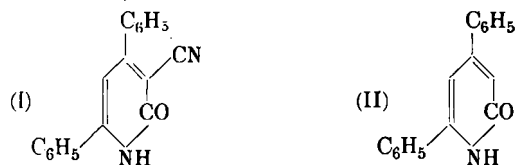


b) Pyridin^{60a)}.

Die „latente Aldehydgruppe“ des Pyridinkerns kommt in der relativ leichten Zugänglichkeit von α -substituierten Produkten zum Ausdruck, so können α -alkylierte Pyridine durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Pyridine mit freier α -Stellung erhalten werden⁶⁰⁾. Prinzipiell ähnlich verläuft die Reaktion mit Lithiumalkylen⁶¹⁾.

2-Chlorpyridine entstehen, wenn man N-Alkyl-2-pyridone mit Phosgen behandelt⁶²⁾. Zu Derivaten des 2-Pyridons gelangt man durch Kondensation von β -Diketonen⁶³⁾, α - β -ungesättigten Ketonen⁶⁴⁾ oder Acetylenketonen⁶⁵⁾ mit Cyanacetamid⁶⁶⁾. Z. B. wird aus Benzoyl-

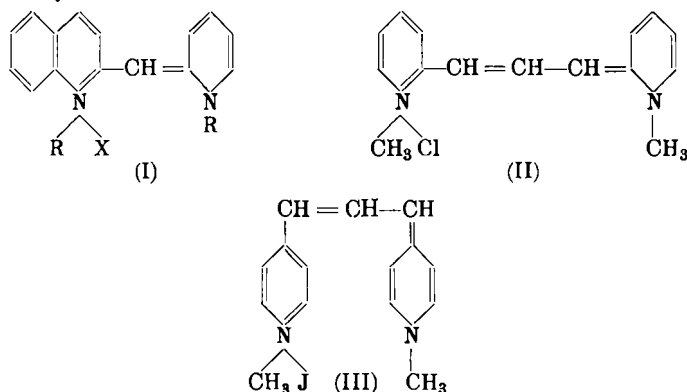
phenylacetylen und Cyanamid I und daraus durch Hydrolyse II erhalten⁶⁶⁾.



Einige von *Binz* und Mitarbeitern⁶⁷⁾ synthetisierte Arsenderivate des 2-Oxypyridins haben sich als wirksam gegen Trypanosomen erwiesen. In den Pyridonkern kann der Arsensäurerest durch die Arsensäureschmelze direkt eingeführt werden, man erhält so z. B. 2-Pyridon-5-Arsinsäure, die an Verträglichkeit alle bisherigen Arsenpräparate übertrifft. 2-Pyridon-3-arsinsäure wurde durch Reduktion und Diazoreaktion aus 2-Oxy-3-nitropyridin erhalten⁶⁸⁾. Es scheint, daß nur die Derivate gegen Trypanosomen wirksam sind, die eine zur Tautomerie befähigte Gruppe in α -Stellung besitzen.

2-Chlor-5-nitropyridin⁶⁹⁾ gibt mit Hydrazin das 2-Hydrazino-5-nitropyridin⁷⁰⁾, das durch CuSO_4 zum 3-Nitropyridin oxydiert wird. Letzteres kann zum bisher schwer zugänglichen 3-Amidopyridin reduziert werden, das die meisten Reaktionen des Anilins gibt.

Pseudocyaninfarbstoffe mit einem Pyridinring werden von *F. Hamer* und *Kelly*⁷¹⁾ beschrieben, sie entstehen aus 2-Jodpyridin und Chinaldinjodalkylat, nicht aber aus Picolinjodalkylat und 2-Jodchinolin und entsprechen dem Typus I. Cyanine mit 2 Pyridinkernen erhalten *E. Rosenhauer* und *F. Barlet*⁷²⁾ und zwar Typus II aus α -Picolinjodmethylat, Typus III aus γ -Picolinjodmethylat durch Einwirkung von CHCl_3 und Alkali. Sie erreichen jedoch nicht die Wirkung des Äthylrots.



Piperidin. *Mc. Elvain* und Mitarbeiter⁷³⁾ untersuchen Piperidinderivate auf ihre lokalanästhetischen Eigenschaften, die Wirkung steigt mit der Länge der vorhandenen Alkylketten (bei kurzen Ketten).

Die Alkaloide der Lobeliapflanze sind von *Wieland* und Mitarbeiter⁷⁴⁾ als Piperidinabkömmlinge erkannt worden. Die Synthese wurde durchgeführt⁷⁵⁾. Das wichtigste ist das Lobelin (IV).

⁶⁷⁾ LIEBIGS ANN. 475, 136; 478, 22; 480, 172; 484, 52; 486, 71, 95; 487, 127; 489, 107 [1929—1931]. Biochem. Ztschr. 223, 176, 249; 241, 256.

⁶⁸⁾ Ebenda 487, 119 [1931].

⁶⁹⁾ *Binz* u. *Räth*, LIEBIGS ANN. 486, 71 [1931].

⁷⁰⁾ *C. Räth*, ebenda 486, 95 [1931].

⁷¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 777.

⁷²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2724 [1929].

⁷³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 3348 [1928]; 51, 922 [1929]; 52, 1633 [1930].

⁷⁴⁾ LIEBIGS ANN. 473, 83 [1929].

⁷⁵⁾ Ebenda 473, 102, 126 [1929]; letztere von *Scheuing* u. *Winterhalder*.

⁵⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 822. ⁵⁷⁾ Ebenda 1929, 1468.

⁵⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 743 [1930].

⁵⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 793. *Anales Soc. Espanola Fisica Quim.* 29, 415. *Chem. Ztrbl.* 1931, II, 2464.

^{59a)} Vgl. hierzu *Maier-Bode*, Pyridinchemie 1924/28; *Ztschr. angew. Chem.* 44, 49 [1931].

⁶⁰⁾ *AcAllister*, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2845 [1930].

⁶¹⁾ *Ziegler* u. Mitarb., Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1847 [1930].

LIEBIGS ANN. 485, 174 [1931].

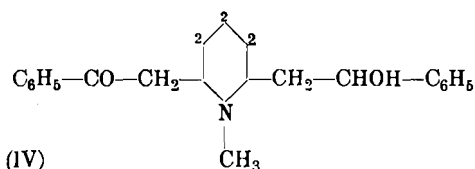
⁶²⁾ *C. Räth*, LIEBIGS ANN. 486, 71 [1931].

⁶³⁾ *I. C. Bardhan*, Journ. chem. Soc. London 1929, 2223. *U. Basu*, Journ. Indian chem. Soc. 7, 481, 815 [1930]. *Chem. Ztrbl.* 1930, II, 3028; 1931, I, 1613.

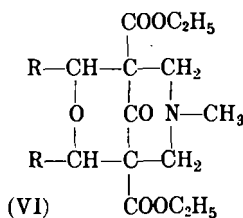
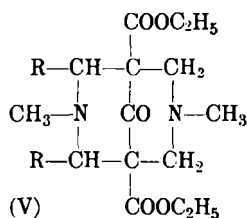
⁶⁴⁾ *C. Barat*, Journ. Indian chem. Soc. 7, 321 [1930]. *Chem. Ztrbl.* 1930, II, 1226.

⁶⁵⁾ *C. Barat*, Journ. Indian chem. Soc. 7, 851 [1930]. *Chem. Ztrbl.* 1931, I, 1815.

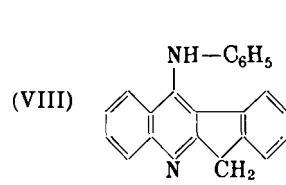
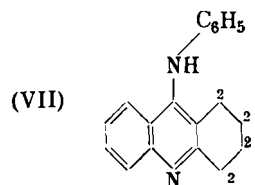
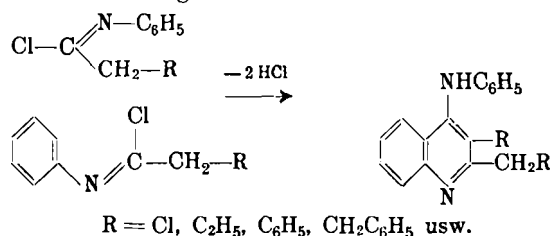
⁶⁶⁾ Die Arbeiten knüpfen an frühere Cyanacetamidsynthese an, bes. *Sen* u. Mitarb. (*Chem. Ztrbl.* 1930, II, 2136, 1227, 1927; II, 435 usw.) und *Kon* u. *Thorpe*, Journ. chem. Soc. London 115, 686 [1919].



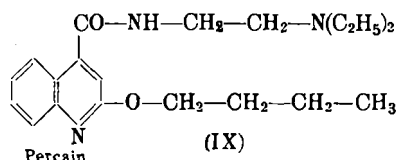
2 neue Ringsysteme „Bispydin“ (in V) und „Pydin“ (in VI) lassen sich aus Piperidondicarbonestern resp. Tetrahydropyridondicarbonestern durch Kondensation mit Formaldehyd und Methylamin bereiten⁷⁶⁾.



Chinolin. Eine neue Synthese von Chinolin-derivaten mit großer Variationsmöglichkeit wurde von *J. v. Braun* und *A. Heymons*⁷⁷⁾ gefunden. Sie besteht in der Kondensation von 2 Mol eines fetten oder fettaromatischen Arylimidchlorids. Die Arylamide der Dicarbonsäuren können analog reagieren: Pimelinsäureanilid gibt VII, Phenylendiessigsäure VIII⁷⁸⁾, Bernsteinsäure und Korksäure reagieren nicht.



Einen Einblick in den Mechanismus der Skraup'schen Chinolinsynthese gewähren die Arbeiten von *R. Delaby* und *J. Hiron*⁷⁹⁾. Zahlreiche neue Derivate von Phenylchinolinen und Chinolincarbonsäuren beschreibt *H. John*⁸⁰⁾. Ein Lokalanästhetikum von großer Wirksamkeit ist im Percain (IX) gefunden worden⁸¹⁾.



Die Totalsynthese der Chinaalkaloide Hydrochinin und Hydrochinidin ist von *Rabe* und Mitarbeitern⁸²⁾ durch Trennung der optisch aktiven Homocincholoipone ermöglicht worden.

⁷⁶⁾ *C. Mannich* u. Mitarb., Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 604, 608 [1930].

⁷⁷⁾ Ebenda **63**, 3191 [1930]. ⁷⁸⁾ Ebenda **64**, 227 [1931].

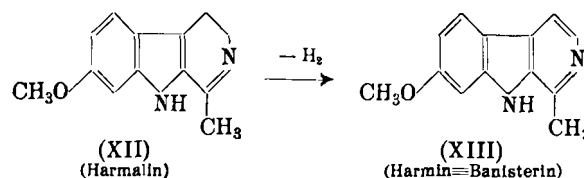
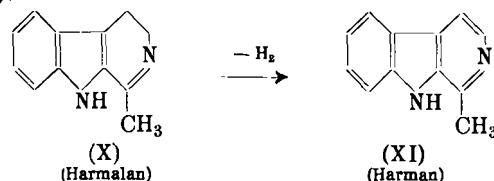
⁷⁹⁾ Bei Anwendung von α -Alkylglycerinen erhält man nämlich viel α - und wenig β -Alkylchinoline, was für die primäre Bildung eines α -Äthylenaldehyds spricht. Compt. rend. Acad. Sciences **191**, 845 [1930]. Bull. Soc. chim. France [4] **47**, 1359 [1930]. Chem. Ztrbl. **1931**, I, 283, 1454.

⁸⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **121**, 177 [1929]; **126**, 220; **128**, 180—223 [1930]; **130**, 289—332; **131**, 266, 301—354; **132**, 15 [1931].

⁸¹⁾ *Miescher*, Helv. chim. Acta **15**, 169 [1932].

⁸²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2487 [1931].

Isochinolin und Harman. Isochinoline kann man nach *Späth* und Mitarbeiter⁸³⁾ vorteilhaft aus Dihydroisochinolinen durch Dehydrierung mit Palladiummohr bei 150—180° bereiten, so wurde auch das Ringsystem des Harmans erhalten und die Synthese der physiologisch interessanten Harmalaalkaloide vereinfacht⁸⁴⁾. X und XI wurden aus Acetyltryptamin, XII und XIII aus dem 6-Methoxyacetyltryptamin gewonnen. XI und XIII wurden auch von *S. Akabori* und *Saito* synthetisiert⁸⁵⁾.



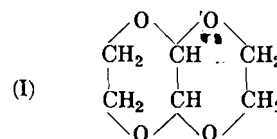
In der Morphinreihe wurde von *C. Schöpf* und *T. Pfeifer*⁸⁶⁾ zum erstenmal der Übergang eines Phenols der Dihydrothebainreihe in eine Verbindung mit der O-Brücke zwischen C₄ und C₅ (Dihydrokodeinreihe) durchgeführt. Die Synthese des d,l-Apomorphinmethylethers wurde von *Avenarius* und *Pschorr*⁸⁷⁾, sowie von *Späth* und *Hromatka*⁸⁸⁾ beschrieben, sie erfolgte durch Pschorrsche Phenanthrensynthese.

Acridin reagiert mit Organomagnesiumverbindungen schlecht, glatt jedoch mit Lithium-alkylen und -arylen⁸⁹⁾, die Reaktionsprodukte liefern bei Hydrolyse 9-Alkyl(Aryl)-9,10-Dihydroacridine.

Durch Reduktion von Acridin entstehen neben 9-10-Dihydroacridin zweikernige Verbindungen mit N—N-Bindung⁹⁰⁾. Bei der Nitrierung des Acridons und N-Methylacridons werden 2-Nitro- und wenig 4-Nitroverbindungen erhalten⁹¹⁾.

c) Dioxan und Diazine.

Zwei stereoisomere „Naphthodioxane“ (I), die im Bau den zwei Decalinen entsprechen, werden von *Boeseken* und Mitarbeiter beschrieben⁹²⁾.



Pyrimidine entstehen durch Einwirkung von Guanidin auf Oxymethylenketone⁹³⁾, 3-Glucosidopyrimidine⁹⁴⁾ sind nach einer von *G. E. Hilbert* und

⁸³⁾ Monatsh. Chem. **51**, 190 [1929]. Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 134 [1930].

⁸⁴⁾ *Späth* u. *Lederer*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 120 [1930].

⁸⁵⁾ Ebenda **63**, 2245 [1930].

⁸⁶⁾ *LIEBIGS* Ann. **483**, 157, 169 [1930].

⁸⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 321 [1929].

⁸⁸⁾ Ebenda **62**, 325 [1929].

⁸⁹⁾ *Ziegler* u. *Zeiser*, *LIEBIGS* Ann. **485**, 174 [1931]. *Bergmann*, *Bergmann* u. *Christiani*, ebenda **483**, 80 [1930].

⁹⁰⁾ *Lehmstedt* u. *Hundertmark*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 414, 1065 [1929].

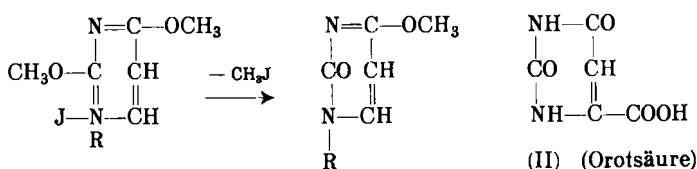
⁹¹⁾ *Lehmstedt* u. *Hundertmark*, ebenda **64**, 2381, 2386 [1931].

⁹²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 909 [1931].

⁹³⁾ *E. Benary*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2601, vgl. 1573 [1930].

⁹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4489 [1930].

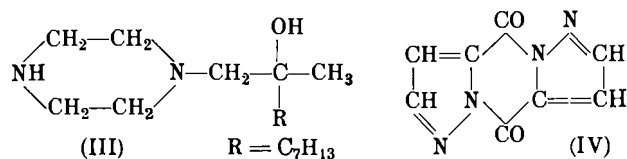
T. B. Johnson ausgearbeiteten Methode⁹⁵⁾ zugänglich geworden, die auf folgender Reaktion beruht:



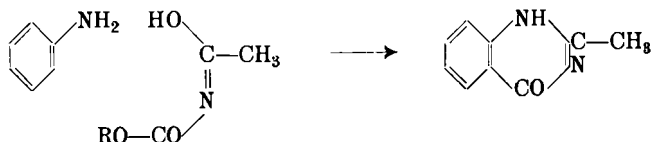
M. Bachstez⁹⁶⁾ zeigte, daß der aus Milch gewonnenen Orotsäure die Konstitution einer Uracil-6-carbonsäure (II) zukommt.

Pyrazin kann durch Dehydrierung des aus Bromacetaldehyd und NH_3 erhaltenen Reaktionsgemisches bereitet werden⁹⁷⁾. Aus 2,5-Dimethylpyrazin und NaNH_2 entsteht 3-Amido-2,5-dimethylpyrazin⁹⁸⁾. N-mono- und disubstituierte Alkohole des Piperazins bilden sich aus Äthylenoxyden und Piperazin⁹⁹⁾, sie haben stark anästhesierende Wirkung, z. B. (III) 22,5mal stärker als Cocain.

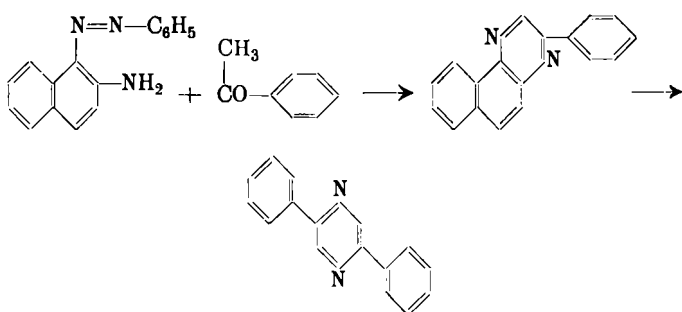
Beim Erhitzen von Pyrazolcarbonsäuren entstehen Körper vom Typus der Diketopiperazine (IV)¹⁰⁰⁾.



Chinoxalin¹⁰¹⁾. Chinazoline entstehen aus Acetylurethan oder Phenacetylaminen mit aromatischen Aminen nach dem Schema¹⁰²⁾:

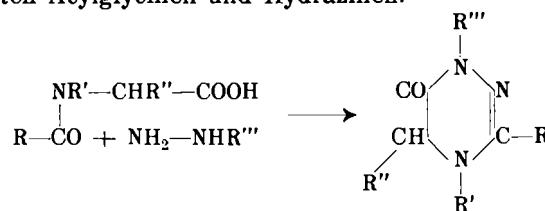


Zu β -Arylnaphthochinoxalinen kann man durch Kondensation von o-Aminoazoverbindungen mit Arylmethylketonen gelangen¹⁰³⁾, durch Oxydation entstehen daraus 2,5-Diphenylpyrazine¹⁰⁴⁾.



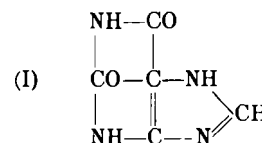
d) Triazine.

Triazine vom Typus I erhält M. Sen¹⁰⁵⁾ aus N-substituierten Acylglyceinen und Hydrazinen.



e) Purine.

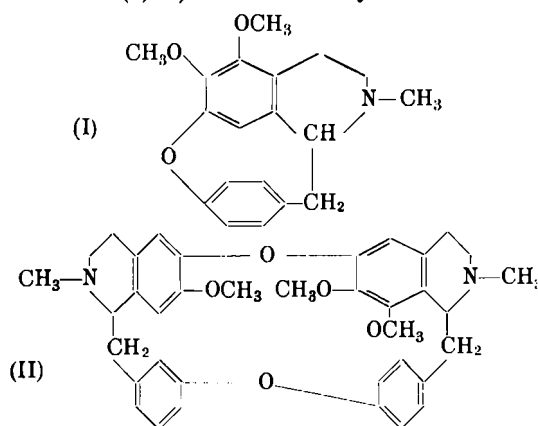
Xanthine I besitzen nach Biltz und Sauer¹⁰⁶⁾ im Vergleich zur Harnsäuregruppe mehr aromatischen Charakter, (analog Imidazol im Vergleich zu Imidazolen) die 4—5-Doppelbindung in I ist nicht anlagerungsfähig.



Über Heteroringe mit Selen und Arsen vgl. den Fortschrittsber. Organ. Chem. V., Organoverbindungen, S. 779.

D. Große Ringe.

Die Formulierung mancher Verbindungen als vielgliedrige Heteroringe ist mit großer Unsicherheit behaftet, trotzdem beanspruchen sie steigendes Interesse, da auch Naturprodukte dazu gezählt werden, so die schon länger bekannten Protopinalkaloide. Als weitere Vertreter kommen hinzu z. B. das Isochondodendrin (I)¹⁰⁷⁾ und das Oxyacanthin (II)¹⁰⁸⁾.



Zu den synthetischen Verbindungen dieser Gruppe gehören die Diphenylderivate des Kauflerschen Typs. Für diejenigen, die sich vom Benzidin ableiten, wurde die Formulierung (III) jedoch widerlegt¹⁰⁹⁾ (Ringschluß findet nicht statt). Dagegen sind aus 2,2'-Diphenyl-derivaten Sieben- und Achtringe herstellbar. Sehr interessante Vertreter der letzteren wurden von Kuhn und Goldfinger¹¹⁰⁾ bereitet, z. B. IV, der in optischen Antipoden erhalten werden konnte, womit bewiesen ist, daß der Achtring hier nicht eben ist¹¹¹⁾.

¹⁰⁵⁾ Journ. Indian chem. Soc. 6, 1001. Chem. Ztrbl. 1930, I, 2254.

¹⁰⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 752 [1931].

¹⁰⁷⁾ Fallis u. Zwerina, ebenda 62, 1034 [1929], und frühere.

¹⁰⁸⁾ Späth u. Pikel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2251 [1929] v. Bruchhausen u. Schultze, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267, 617 [1929]. Chem. Ztrbl. 1930, I, 388.

¹⁰⁹⁾ R. J. Wood Le Fèvre, Journ. chem. Soc. London. Vgl. frühere R. Kuhn u. Mitarb., LIEBIGS Ann. 455, 254, 272 [1927].

¹¹⁰⁾ LIEBIGS Ann. 470, 183 [1929].

¹¹¹⁾ Opt. aktive Diphenylderivate sind erhältlich, wenn der Diphenylverbindung mindestens drei Substituenten benachbart sind, so daß die freie Drehbarkeit aufgehoben wird.

⁹⁵⁾ Jour. Amer. chem. Soc. 52, 2001 [1930].

⁹⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1000 [1930].

⁹⁷⁾ Tschitschibabin u. Schtschukina, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1075 [1929].

⁹⁸⁾ Tschitschibabin u. Schtschukina, Chem. Ztrbl. 1930, II, 3771.

⁹⁹⁾ Fourneau u. Barrelet, Bullet. Soc. chim. France 45, 1172 [1929]. Fourneau u. Samdahl, ebenda 47, 1003 [1930].

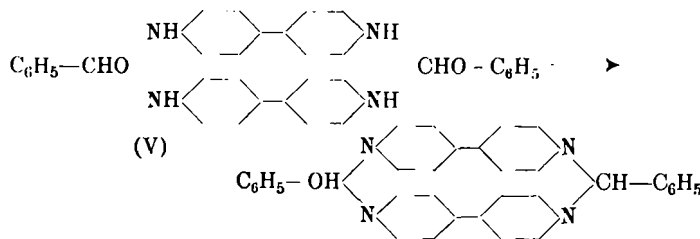
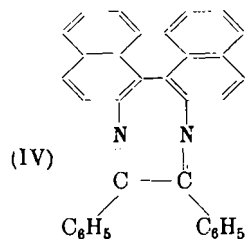
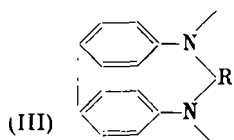
¹⁰⁰⁾ Auwers u. Cauer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2402 [1928].

¹⁰¹⁾ Über das Phenazinderivat Pyocyanin vgl. den Fortschrittsbericht Teil V, Naturstoffe, Angew. Chem. 46 (Januar) [1933].

¹⁰²⁾ Bose u. Ráy, Journ. Indian chem. Soc. 6, 279. Chem. Ztrbl. 1929, II, 886.

¹⁰³⁾ G. B. Grippa, Gazz. chim. Ital. 59, 330 [1929]; 60, 301 [1930]. Chem. Ztrbl. 1929, II, 2896; 1930, II, 913.

¹⁰⁴⁾ G. B. Grippa, Gazz. chim. Ital. 61, 338 [1931]. Chem. Ztrbl. 1931, II, 2016.



B. Emmert und F. Meixner¹¹²⁾ sind vom Dipiperidyl ausgehend mit Benzaldehyd zu einem dem Kaufflerschen Typ ähnlichen Gebilde (V) (nicht aromatisch!) gekommen. J. G. Everett beschreibt¹¹³⁾ eine ähnliche Verbindung aus 4,4'-Diamino-arseno-benzol.

¹¹²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1731 [1929].

¹¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 670.

Siebenringe mit mehreren Heteroatomen sind besonders von Gosh, Guha und Rao¹¹⁴⁾ beschrieben, schwefelhaltige Sieben- und Achtringe von v. Braun¹¹⁵⁾. [A. 72.]

¹¹⁴⁾ Journ. Indian chem. Soc. 6, 181, 565 [1929]. Chem. Ztbl. 1929, II, 1011; 1930, I, 73.

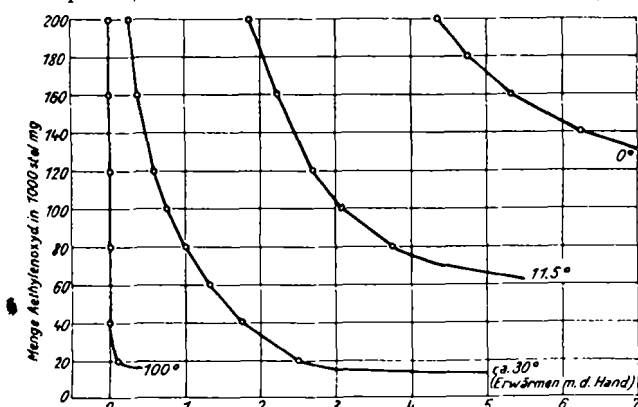
¹¹⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2416 [1929].

Der Gasrestnachweis bei Äthylenoxyd-durchgasungen.

(Nachtrag zu der Arbeit unter gleichem Titel S. 559 dies. Ztschr.)

Von Dr. Walter Deckert, Hamburg.

Es ist gelungen, den Nachweis für Äthylenoxyd-Restmengen in Luft zu vereinfachen. Neuerdings verwende ich anstatt der 22%igen NaCl-Lösung zur Beschickung der Vorlage eine 40%ige Kaliumrhodanidlösung. Dadurch geht die Bildung des dem Glykolchlorhydrin entsprechenden Glykolrhodanhydrins bereits bei Zimmertemperatur so schnell vor sich, daß ein Erhitzen über einer Flamme oder im heißen Wasserbad sich erübrigt. Es ist jedoch nötig, eine bestimmte leicht herzustellende Temperatur vorzuschreiben. Als solche erwies sich das Erwärmen des 1—2 cm³ Reaktionsflüssigkeit enthaltenden Reagensgläschens in der Hand oder in der inneren Brusttasche als geeignet. Auf diese Weise wird die Reaktionsflüssigkeit innerhalb einer Minute auf etwa 30 Grad gebracht. Schwankungen um einige Grad spielen, wie aus dem Kurvenbild ersichtlich ist, keine



Zeit in Minuten bis zum Sichtbarwerden der Reaktion (beginnende Rosafärbung des Phenolphthaleins).

Die Kurven zeigen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Äthylenoxyd — 40% Kaliumrhodanidlösung) von der Temperatur und der absoluten Äthylenoxydmenge.

Rolle. Aus dem Kurvenbild folgt, daß etwa 0,025 mg Äthylenoxyd nötig sind, um innerhalb 2 min mit Phenolphthalein als Indikator noch eine positive Reaktion zu ergeben. Bei einer Konzentration von 0,5 g Äthylenoxyd/m³ wird somit die Untersuchung von 50 cm³ Luft ausreichend sein.

Man bringt also 1—2 cm³ 40%ige Kaliumrhodanidlösung, die monatelang haltbar ist, ohne ihre pH-Konzentration wesentlich zu verändern, in ein kleines Reagensglas und fügt aus einem Tropfpläschen einen Tropfen Phenolphthaleinlösung (1 : 1000) hinzu. Mit einer Saugpumpe von 50 cm³ Hubvolumen werden sodann 50 cm³ der zu prüfenden Luft angesogen und mittels eines capillaren Verbindungsstückes durch die Reaktionsflüssigkeit gedrückt. Ist nach zweiminütigem Erwärmen in der Hand keine Spur von Rosafärbung zu bemerken, kann der Raum praktisch als äthylenoxydfrei gelten¹⁾.

¹⁾ Das fertige Nachweisgerät kann durch die Firma Tesch & Stabenow, Intern. Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung m. b. H., Hamburg, sowie durch die T-Gasgesellschaft in Frankfurt a. M. und deren Hauptvertretungen bezogen werden.

Die Verwendung von Bromthymolblau als Indikator an Stelle von Phenolphthalein bietet bei dieser veränderten Ausführung des Äthylenoxydnachweises keinerlei Vorteil, da der Nachweis dadurch, daß statt Chlornatrium Rhodankalium angewandt und ein stärkeres Erhitzen vermieden wird, etwa um das Vierfache empfindlicher geworden ist, größere Empfindlichkeit aber unnötig ist.

Entwässerung von Äthylalkohol.

Auf Seite 605 dieser Zeitschrift erschien ein Aufsatz „Der Azeotropismus und seine Anwendung für ein neues Verfahren zur Entwässerung des Äthylalkohols“. Das in diesem Artikel beschriebene Verfahren zur gleichzeitigen Entwässerung und Reinigung von Rohspiritus durch kontinuierliche, azeotropische Destillation ist Gegenstand meiner Patentanmeldung M. 108 401, die in erster Instanz genehmigt wurde. Ich habe vor der Benutzung dieses Verfahrens ohne meine Genehmigung bereits in der „Zeitschrift für Spiritusindustrie“ 1930, S. 359, und 1931, S. 38, gewarnt. Im übrigen wurde von Geh. Rat Dr. Fritzweiler in der „Automobiltechnischen Zeitschrift“ 1931, S. 213 festgestellt, „daß die Vervollkommenung des kontinuierlichen Verfahrens von Kubierschky ohne die Benutzung fremder Schutzrechte nicht möglich ist“.

E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt.

Auf Seite 605 dieser Zeitschrift erschien ein Aufsatz „Der Azeotropismus und seine Anwendung für ein neues Verfahren zur Entwässerung des Äthylalkohols“. Das in diesem Artikel beschriebene Verfahren ist abhängig bzw. vorpatentiert hauptsächlich durch die Deutschen Reichspatente Nr. 482 853, 540 443, 487 514, die ohne Einwilligung unseres Rechtsnachfolgers in Deutschland nicht verwendet werden können.

Die Verwendung von Trichloräthylen zur kontinuierlichen Entwässerung von Spiritus durch azeotropische Destillation wurde von unserem Laboratoriumsvorstand, Herrn Guinot, ausführlich in den „Comptes rendus de l'Académie des Sciences (Paris)“ 176, 1623 [1923], beschrieben.

Das in dem oben erwähnten Aufsatz beschriebene Verfahren und eine Beschreibung der Apparatur wurden ebenfalls von Guinot in der Zeitschrift „Chimie et Industrie“ 27, 3 [1931], und „La Revue de Produits Chimiques“ 35, 35 [1932], veröffentlicht.

Usines de Melle (Distilleries des Deux-Sèvres).

Erwiderung.

Wir haben uns mit unserer Veröffentlichung in der vorliegenden wissenschaftlichen Zeitschrift nur an die technischen Chemiker gewandt. Wir halten es demzufolge für verfehlt, die Rechtsfrage der Abhängigkeit des Verfahrens der Monopolverwaltung von den Verfahren der Usines de Melle und der Firma Merck hier zu erörtern und damit einer etwa angestrebten Entscheidung der ordentlichen Gerichte vorzugreifen. Subjektiv sind die Angaben der Usines de Melle und der Firma Merck, subjektiv wäre auch unsere Erwiderung darauf. Wir enthalten uns daher an dieser Stelle zu dieser Frage jeder weiteren Äußerung.

Es ist uns mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum nicht möglich, auf die entgegengehaltenen Veröffentlichungen einzugehen. Die Wünsche der französischen und