

7-Oxy-8-methoxy-cumarin und 7-Äthoxy-8-methoxy-cumarin.

0.1 g Daphnin wurden genau wie oben mit einem Überschuß von Diazo-methan in absol. Methylalkohol versetzt und aufgearbeitet. 0.05 g Ausbeute, nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther. Schmp. 185.5°.

2.204 mg Sbst.: 2.672 mg AgJ.

$C_{10}H_8O_4 = C_9H_8O_3(OCH_3)$. Ber. OCH₃ 16.15. Gef. OCH₃ 16.01.

Diese Substanz wurde mit Diazo-äthan behandelt und das Reaktionsprodukt zur ersten Reinigung bei 0.2 mm destilliert. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther schmolz die Verbindung bei 81°. Der Misch-Schmp. mit dem aus dem „Daphnin“ Leones(I) nach B dargestellten Präparat zeigte keine Depression.

Zur fermentativen Spaltung wurden 0.06 g Daphnin in 10 ccm Thymol-Wasser gelöst und mit 0.01 g frisch vorbereitetem Mandel-Emulsin versetzt. Anfangsdrehung: $\alpha_D^{15} = -0.36^\circ$; konstante Enddrehung: $\alpha_D^{15} = +0.11^\circ$.

195. P. Pfeiffer, K. Quehl und F. Tappermann: Verbindungen der α -Phenoxy- α' -phenyl-aceton-Reihe. (10. Mittel. zur Brasilin- und Hämatoxylin-Frage)¹⁾

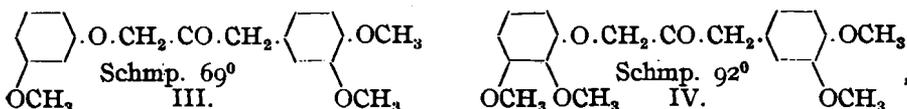
(Eingegangen am 14. April 1930.)

Die Synthese des Brasilins und Hämatoxylins ist bisher bis zum Trimethyl-desoxybrasilin und Tetramethyl-desoxyhämatoxylin vorgeschritten. Da die Einführung der noch fehlenden alkoholischen Hydroxylgruppe in die synthetisierten Verbindungen Schwierigkeiten macht, so haben wir einen neuen Weg eingeschlagen, bei welchem zu den Ringschlüssen Verbindungen benutzt werden sollen, die das alkoholische Hydroxyl von vornherein enthalten.

Die erste Etappe dieses Weges besteht in der Darstellung von Verbindungen der α -Phenoxy- α' -phenyl-aceton-Reihe. In der letzten Mitteilung ist bereits der Grundkörper der Reihe, das α -Phenoxy- α' -phenyl-aceton (I), und im Anschluß daran das β -Phenoxy- β' -phenyl-oxy-isobuttersäurenitril (II) beschrieben worden.

I. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. II. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Inzwischen konnten wir die beiden Methoxy-Derivate des α -Phenoxy- α' -phenyl-acetons III und IV synthetisieren²⁾:

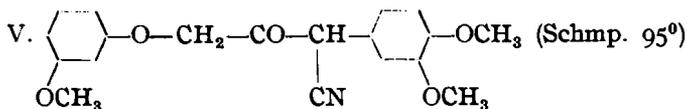


¹⁾ 9. Mittel.: P. Pfeiffer u. J. Willems, B. 62, 1242 [1929].

²⁾ Die Verbindung III und ihr Cyanhydrin sind nach einer Privatmitteilung von R. Robinson auch schon von ihm, auf einem anderen Wege, erhalten worden (s. a. Journ. chem. Soc. London 1929, 1468).

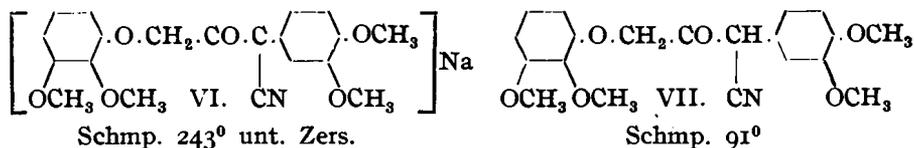
von denen Verbindung III als Vorstufe zum Brasilin, Verbindung IV als Vorstufe zum Hämatoxylin zu betrachten ist.

Zur Darstellung der Verbindung III kondensiert man [3-Methoxyphenoxy]-essigsäure-äthylester mit 3,4-Dimethoxy-benzylcyanid zur Verbindung V:



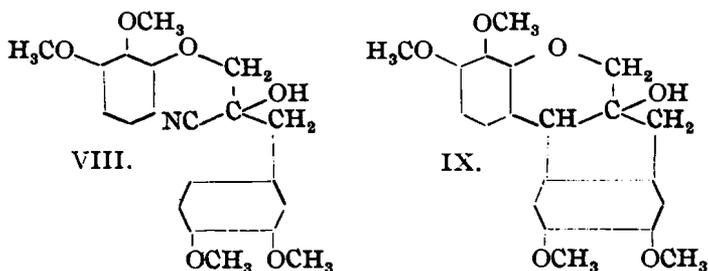
und führt dieses Nitril, da die direkte Verseifung Schwierigkeiten macht, zunächst mit Eisessig und rauchender Salzsäure in das entsprechende Säureamid (Schmp. 186°) über, welches dann seinerseits beim Kochen mit verd. wäßriger Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlendioxyd das gesuchte Trimethoxyphenoxyphenyl-aceton vom Schmp. 69° gibt.

Auf analoge Weise läßt sich auch die Tetramethoxyverbindung erhalten, nur daß man hier das Kondensationsprodukt von [Dimethoxyphenoxy]-essigester und Dimethoxy-benzylcyanid zunächst als Natriumsalz (VI) isoliert und dieses dann mit verd. Salzsäure in das Cyaneton VII überführt.



Über das Amid vom Schmp. 164.5° kommt man auch hier leicht zum stickstoff-freien Keton (IV), welches in farblosen Nadeln vom Schmp. 92° kristallisiert.

Behandelt man die beiden Ketone III und IV mit absol. Blausäure, so gehen sie in die entsprechenden α -Oxy-nitrile über, die nun zu Ringschluß-Versuchen verwandt werden sollen. Der Gang der weiteren Untersuchung geht ohne weiteres aus der folgenden Gegenüberstellung des α -Oxy-nitrils der Tetramethoxyreihe (VIII) und des Tetramethyl-hämatoxylyns (IX) hervor:



vorliegt, wurde nicht untersucht. Ausbeute an Nitril etwa 50% des angewandten Oxims, etwa 25% des angewandten Vanillins.

Analyse des Nitrils vom Schmp. 48—51°: 5.045 mg Sbst.: 12.580 mg CO₂, 2.88 mg H₂O. — 6.292 mg Sbst.: 0.438 ccm N (18°, 757 mm).

C₁₀H₁₁O₂N. Ber. C 67.80, H 6.21, N 7.92. Gef. C 68.02, H 6.39, N 8.13.

Die Darstellung des [Methoxy-phenoxy]-essigsäure-äthylesters erfolgte nach Gilbody, Perkin und Gates⁹⁾.

Kondensation: Man gibt zu einer Lösung von 1 g Natrium in 10 g absol. Alkohol eine Mischung von 5.3 g 3.4-Dimethoxy-benzylcyanid und 6.3 g [3-Methoxy-phenoxy]-essigsäure-äthylester. Es bildet sich eine gelbbraune, gelatinöse Masse, die unter Rückfluß 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und dann in Wasser gelöst wird. Zur Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial schüttelt man mit Äther aus und säuert die wäßrige Schicht mit Essigsäure an. Es scheidet sich ein gelbbraunes Öl ab, das über Nacht erstarrt. Mehrfach aus 80-proz. Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose Nadeln, die bei 95° schmelzen (Erweich.-Pkt. 92°). Ausbeute an 1-mal umkrystallisiertem Produkt 6 g.

Das Keto-nitril gibt in ätherischer Lösung mit einer gesättigten Kupferacetat-Lösung ein hellblaues Kupfersalz, in Methylalkohol-Lösung mit Eisenchlorid vorübergehend eine grüne Färbung. Fügt man zur Methylalkohol-Lösung vor der Zugabe von Eisenchlorid etwas Soda, so tritt eine dunkelblaue Färbung auf.

5.095 mg Sbst.: 12.400 mg CO₂, 2.49 mg H₂O. — 3.781 mg Sbst.: 0.138 ccm N (25°, 756 mm).

C₁₉H₁₉O₅N. Ber. C 66.83, H 5.61, N 4.11. Gef. C 66.38, H 5.47, N 4.16.

Die Versuche, das Keto-nitril mit methylalkohol. Chlorwasserstoff direkt zu verestern, gaben stets schwer trennbare Gemische.

Säure-amid der Reihe: Man versetzt eine Lösung von 2 g Keto-nitril in 30 ccm Eisessig mit 20 ccm rauchender Salzsäure und läßt das Gemisch 24 Stdn. im verschlossenen Gefäß stehen. Dann gießt man in Wasser und krystallisiert das ausgeschiedene Säure-amid aus Alkohol um. Kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 186°. Ausbeute 1 g. Gibt mit Eisenchlorid in alkohol. Lösung eine rotviolette Färbung. Wird beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade nicht verändert. Erwärmt man in Eisessig-Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure (die Versuche wurden mannigfach variiert), so bilden sich Öle, die nicht zur Krystallisation zu bringen sind. Beim Erwärmen mit Laugen tritt weitgehende Spaltung ein.

4.864 mg Sbst.: 11.305 mg CO₂, 2.59 mg H₂O. — 3.917 mg Sbst.: 0.140 ccm N (18°, 742 mm).

C₁₉H₂₁O₆N. Ber. C 63.51, H 5.90, N 3.90. Gef. C 63.39, H 5.96, N 4.09.

2. 3.3'.4'-Trimethoxy- α -phenoxy- α' -phenyl-aceton (III).

Man kocht 5 g Säure-amid 6 Stdn. am Rückflußkühler mit 150 ccm 8-proz. wäßriger Salzsäure, nimmt das Reaktionsprodukt, das nur noch eine geringfügige Eisenchlorid-Reaktion geben darf, mit Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung mit wäßrigem Natriumbicarbonat, dann mit Wasser durch, trocknet sie mit Chlorcalcium und dampft den Äther ab. Es hinter-

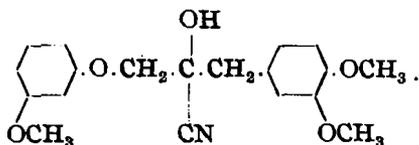
⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 79, 1409 [1901].

bleibt ein hellbraunes Öl, welches unter 0.7 mm Druck fraktioniert wird. Der Hauptanteil geht bei 217° als helles, dickflüssiges Öl über, das bald erstarrt. Aus 70-proz. Alkohol umkrystallisiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 69° (Erweich.-Pkt. 67°). Die Substanz ist völlig stickstoff-frei. Ausbeute etwa 2 g; keine Farbenreaktion mit FeCl_3 .

4.514 mg Sbst.: 11.345 mg CO_2 , 2.58 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Ber. C 68.35, H 6.38. Gef. C 68.54, H 6.40.

3. β -[3-Methoxy-phenoxy]- β' -[3'.4'-dimethoxy-phenyl]- α -oxy-isobuttersäurenitril,



Man fügt zu einer Lösung von 1 g Keton in 15 ccm Äther 3 ccm flüssige Blausäure, gibt einen Tropfen konz. wäßriger Cyankalium-Lösung hinzu, spült mit 5 ccm Äther nach und läßt 48 Stdn. stehen. Dann fügt man überschüssige verd. Schwefelsäure hinzu, leitet zur Vertreibung der Blausäure mehrere Stunden lang Kohlendioxyd durch das Reaktionsgemisch (unter Erneuerung des verdampfenden Äthers), trennt die ätherische Schicht ab, wäscht sie mehrmals mit Wasser, trocknet sie über Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Es hinterbleibt ein hellgelbes Öl, das man in Benzol löst; auf Zusatz von Ligroin krystallisiert das Cyanhydrin in farblosen Nadeln aus, die unter vorhergehendem Erweichen (von 83° ab) bei 90° schmelzen. Ausbeute 0.8 g.

4.529 mg Sbst.: 11.090 mg CO_2 , 2.47 mg H_2O . — 2.850 mg Sbst.: 0.116 ccm N (22°, 761 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 66.47, H 6.17, N 4.09. Gef. C 66.78, H 6.10, N 4.72.

4. 2.3.3'.4'-Tetramethoxy- α -phenoxy- α' -cyan- α' -phenyl-aceton (VII).

Wird, zunächst in Form des Natriumsalzes, durch Kondensation von [2.3-Dimethoxy-phenoxy]-essigsäure-äthylester mit 3.4-Dimethoxy-benzylcyanid erhalten.

Über die Darstellung des Dimethoxy-benzylcyanids siehe die Angaben unter 1). Die Gewinnung der [Dimethoxy-phenoxy]-essigsäure ist bereits in einer Arbeit von Pfeiffer und Willems (l. c.) beschrieben worden. Zur Veresterung dieser Säure sättigt man die Lösung von 10 g Säure in 40 ccm absol. Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff und erhitzt das Reaktionsgemisch unter dauerndem Einleiten von HCl 6 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Dann läßt man über Nacht stehen, verdünnt mit Wasser, äthert aus, schüttelt die ätherische Lösung mit wäßrigem Natriumbicarbonat, dann mit Wasser aus, trocknet mit Chlorcalcium, dampft den Äther ab und unterwirft den Rückstand der Vakuum-Destillation. Fast farbloses, schwach riechendes Öl vom Sdp.₁₈ 180—182°. Ausbeute 63% d. Th.

0.1330 g Sbst.: 0.2910 g CO_2 , 0.0776 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 59.97, H 6.71. Gef. C 59.67, H 6.53.

Natriumsalz des Keto-nitrils: Man fügt zu einer Lösung von 1 g Natrium in 10 g absol. Alkohol das zusammengeschmolzene Gemisch von 7.2 g [Dimethoxy-phenoxy]-essigester und 5.3 g Dimethoxy-benzylcyanid und erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst rotbraun und erstarrt bald zu einer festen, krystallinischen Masse. Nach dem Erkalten schüttelt man das erstarrte Produkt gut mit 100 ccm absol. Alkohol durch, filtriert ab und wäscht den Rückstand einigemale mit absol. Alkohol. Ausbeute 8.2 g; Schmp. etwa 240°. Zur Weiterverarbeitung ist dieses Salz genügend rein. Um ein analysenreines Produkt zu erhalten, krystallisiert man das rohe Natriumsalz aus heißem Alkohol um. Farblose, glänzende Blättchen, die bei 243° unt. Zers. schmelzen. Gut löslich in heißem Wasser, in heißem Methyl- und heißem Äthylalkohol; unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Die methyllkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid zunächst eine violette, dann eine dunkelgrüne Färbung.

0.1273 g Sbst.: 0.2845 g CO₂, 0.0612 g H₂O (nach Zusatz von K₂Cr₂O₇). — 0.2314 g Sbst.: 6.82 ccm N (17¹/₂°, 762 mm). — 0.1154 g Sbst.: 0.0220 g Na₂SO₄.
C₂₀H₂₀O₆NNa. Ber. C 61.07, H 5.13, N 3.56, Na 5.85. Gef. C 60.95, H 5.38, N 3.65, Na 6.17.

Freies Keto-nitril: Zur Darstellung des freien Keto-nitrils löst man das Natriumsalz in wenig Wasser und säuert mit verd. Salzsäure an. Es scheidet sich bald ein rotbraunes Öl ab, das man ausäthert. Der Äther hinterläßt nach dem Trocknen mit Natriumsulfat beim Verdunsten einen zähen, orangefarbenen Rückstand. Mehrfach aus verd. Alkohol umkrystallisiert: Schwach rosa gefärbte Nadeln vom Schmp. 91°. Ausbeute aus 5 g rohem Natriumsalz 2.7 g 2-mal umkrystallisiertes Keto-nitril.

0.0998 g Sbst.: 0.2358 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — 0.0795 g Sbst.: 2.70 ccm N (22¹/₂°, 752 mm).

C₂₀H₂₁O₆N. Ber. C 64.65, H 5.70, N 3.77. Gef. C 64.44, H 6.09, N 3.88.

Säure-amid der Reihe: Man geht zweckmäßig von dem rohen Natriumsalz des Keto-nitrils aus, löst es in wenig Wasser, säuert die Lösung mit verd. Salzsäure an, nimmt das ausgeschiedene rotbraune Öl mit Äther auf, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Dann löst man den Rückstand in Eisessig (je 1 g Rückstand in 10 ccm Eisessig) und fügt die gleiche Menge rauchender Salzsäure hinzu. Nach 3-tägigem Stehen gießt man das Reaktionsprodukt in die etwa 10-fache Menge Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisiert ihn 2-mal aus Alkohol um. Farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 164.5°. Ausbeute aus 15 g rohem Natriumsalz 5.4 g reines Amid. Läßt sich natürlich auch aus reinem Nitril gewinnen (aus 1 g Nitril 0.6 g Amid). Die alkohol. Lösung des Amids gibt mit Eisenchlorid eine schöne, violette Färbung.

0.1105 g Sbst.: 0.2481 g CO₂, 0.0604 g H₂O. — 0.1009 g Sbst.: 3.30 ccm N (20°, 755 mm).

C₂₀H₂₃O₇N. Ber. C 61.67, H 5.96, N 3.60. Gef. C 61.24, H 6.12, N 3.79.

5. 2.3.3'.4'-Tetramethoxy- α -phenoxy- α' -phenyl-aceton (IV).

Man kocht 10 g Säure-amid 2¹/₂ Stdn. am Rückflußkühler mit 200 ccm 10-proz. Salzsäure, nimmt nach dem Erkalten das abgeschiedene Öl mit Äther auf (es ist ziemlich schwer löslich in Äther), schüttelt die ätherische Lösung 2-mal mit wäßriger Soda und 1-mal mit Wasser durch, trocknet über Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Der Rückstand erstarrt

allmählich krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose Krystallnadeln vom Schmp. 92° . Ausbeute 4.2 g reines Keton aus 10 g Säure-amid. Die Substanz ist völlig stickstoff-frei. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

0.1181 g Sbst.: 0.2848 g CO_2 , 0.0690 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Ber. C 65.81, H 6.41. Gef. C 65.77, H 6.54.

6. Cyanhydrin des Tetramethoxy-phenoxy-phenyl-acetons (VIII).

Man gibt zu einem Gemisch von 2 g Keton, 50 ccm Äther und 5 ccm flüssiger Blausäure 1 Tropfen konz. wäßrige Cyankalium-Lösung. läßt 2 Tage stehen, fügt 20 ccm 2-n. Schwefelsäure hinzu, verdünnt mit etwa 10 ccm Äther und vertreibt die überschüssige Blausäure, indem man (unter mehrfacher Erneuerung des verdampfenden Äthers) 6 Stdn. lang einen lebhaften CO_2 -Strom durch das Gemisch leitet. Dann trennt man die ätherische Schicht ab, wäscht mehrmals mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und dampft den Äther ab. Es hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl, das bald krystallinisch erstarrt. Aus Benzol + Ligroin umkrystallisiert: Farblose, seidenartige Nadelchen vom Schmp. 99° . Ausbeute 1.7 g Cyanhydrin aus 2 g Keton.

0.0941 g Sbst.: 0.2225 g CO_2 , 0.0515 g H_2O . — 3.652 mg Sbst.: 0.119 ccm N (17° , 759 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 64.34, H 6.21, N 3.78. Gef. C 64.49, H 6.12, N 3.83.

7. 3-Methoxy- α -phenoxy- α' -cyan- α' -phenyl-aceton (X).

Die Darstellung dieser Verbindung entspricht ganz der der Verbindung I. Man kondensiert 3.5 g Benzylcyanid, 6.3 g [Methoxy-phenoxy]-essigsäure-äthylester und 1 g Natrium in 10 g absol. Alkohol miteinander. Aus 80-proz. Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose Nadeln, die bei 75° (Erweich.-Pkt. 72°) schmelzen. Die ätherische Lösung der Verbindung gibt mit einer gesättigten, wäßrigen Kupferacetat-Lösung ein rotbraunes Kupfersalz. Die methylalkohol. Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelgrün; fügt man zur methylalkohol. Lösung zunächst etwas Soda, so gibt Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.

Die Versuche, das Keto-nitril mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff zu verestern, ergaben nur ölige Produkte.

4.470 mg Sbst.: 11.880 mg CO_2 , 2.17 mg H_2O . — 4.944 mg Sbst.: 0.224 ccm N (26° , 759 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 72.57, H 5.37, N 4.98. Gef. C 72.48, H 5.43, N 5.17.

Zur Überführung des Nitrils in das entsprechende Säure-amid löst man die Substanz in 10 ccm Eisessig, fügt 5 ccm rauchende Salzsäure hinzu und läßt 3 Tage verschlossen stehen. Gießt man dann in Wasser, so scheidet sich das Amid in farblosen Flocken ab. Aus Benzol umkrystallisiert: Kleine, farblose Blättchen, die bei 140 – 142° schmelzen. Eisenchlorid gibt mit der alkohol. Lösung des Amids eine bordeauxrote Färbung.

4.757 mg Sbst.: 11.870 mg CO_2 , 2.48 mg H_2O . — 5.014 mg Sbst.: 0.216 ccm N (20° , 757 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 68.23, H 5.73, N 4.69. Gef. C 68.05, H 5.83, N 5.00.

8. 2,3-Dimethoxy- α -phenoxy- α -cyan- α' -phenyl-aceton (XI).

Man fügt zu einer Lösung von 1 g Natrium in 10 g absol. Alkohol ein Gemisch von 4.8 g [Dimethoxy-phenoxy]-essigsäure-äthylester und 2.3 g Benzylcyanid und erwärmt 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit färbt sich bald rotbraun und trübt sich dann durch Ausscheidung eines weißen Krystallbreis, der sich schließlich in Krusten absetzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit viel Wasser, äthert aus und säuert die dunkel rotbraune, wäßrige Lösung mit verd. Essigsäure an. Es entsteht eine starke, milchige Trübung, die sich bald zu einem dunkelgelben Öl zusammenballt, das nach einigem Stehen erstarrt. Aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert: Hellgelbe Krystalle, die bei 107° unt. Zers. schmelzen.

Nach der Analyse liegt ein Monohydrat des gesuchten Nitrils vor: 0.6318 g Stbst. gaben bei 78° und 22 mm 0.0344 g H₂O ab. — 0.1107 g Stbst.: 0.2663 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.1206 g Stbst.: 0.2898 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.1889 g Stbst.: 7.32 ccm N (22°, 758 mm).

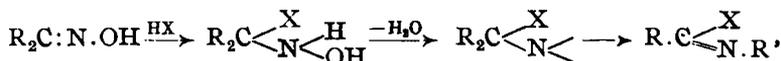
C₁₈H₁₇O₄N, 1 H₂O. Ber. C 65.65, H 5.80, N 4.25, H₂O 5.47.
Gef. „ 65.61, 65.54, „ 6.09, 5.99, „ 4.47, „ 5.44.

Bonn, Chem. Institut, im April 1930.

196. G. Schroeter: Oxim-Umlagerungen in der Tetralon-Reihe (bearbeitet mit A. Gluschke, S. Götzky, J. Huang¹⁾, G. Irmsch²⁾, E. Laves³⁾, O. Schrader⁴⁾, G. Stier.)

[Aus d. Chem. Institut d. Tierärztl. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 14. April 1930.)

Die bekannten Atom-Wanderungen bei Oxim-Derivaten hat G. Schroeter⁵⁾ auf die Umlagerungs-Tendenz intermediär gebildeter „Lücken-Moleküle“ mit einwertigem Stickstoff zurückgeführt, entsprechend dem Schema:



indem als seinerzeit neues Beweismaterial für diese Hypothese die Umwandlungen von Keton-diaziden R₂C(N₂)₂ herangezogen wurden, welche letzteren beim Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln unter Abspaltung von 1 Mol. Stickstoff ebenfalls solche Lücken-Moleküle bilden, worauf Atom-Wanderungen der gleichen Art wie bei den Oxim-Umlagerungen folgen — nur, daß die dabei zunächst entstehenden Carbonsäure-imid-azide

¹⁾ Inauguraldissertat., Berlin 1929.

²⁾ Inauguraldissertat., Berlin 1930.

³⁾ Inauguraldissertat., Berlin 1927.

⁴⁾ Die Dissertat. des Hrn. O. Schrader, der sich auch an der literarischen und theoretischen Durcharbeitung dieses Gebietes besonders lebhaft beteiligt hat, ist erst im Erscheinen begriffen.

⁵⁾ B. 42, 2336, 3356 [1909], 44, 1201 [1911]. — Daß und wie die obige Hypothese mit der Lehre von der Stereoemie der Oxime vereinbar ist, habe ich l. c. S. 1208 ausgeführt.