

näheren Bestätigung bedürfen. Schreiben sie ja selbst¹⁾, dass ihre Deductionen sehr indirect sind.

Ich habe nicht die geringste Absicht, die Verdienste der HHrn. Cross, Bevan und Beadle zu schmälern, konnte aber nicht umhin, darauf hinzuweisen, dass das Feld, welches sie sich freundlichst nicht ganz reserviren wollen, schon mehr als zwei Jahre von mir bearbeitet wird.

Agricultural Department Richmond, Va., U. S. A.

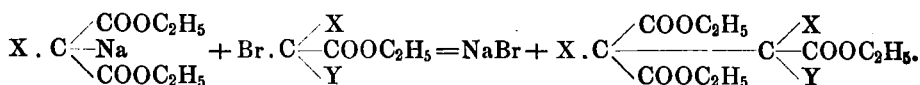
279. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber Anomalien bei Verkettungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

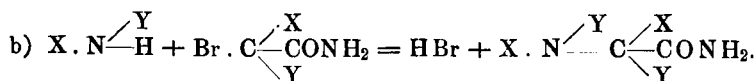
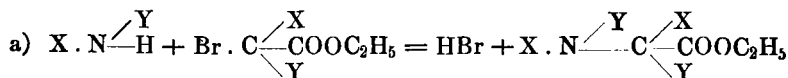
(Eingegangen am 11. Juni.)

Die Consequenzen, welche sich aus der von dem Einen von uns aufgestellten »dynamischen Hypothese« ergeben, lassen sich durch Experimente auf ihre Richtigkeit prüfen. Es war dies für uns der Grund, die eigenthümlichen Erscheinungen, welche zuerst bei der Verkettung von substituirten Malonsäureestern mit den α -halogenisirten Fettsäureestern beobachtet worden waren, an einer möglichst grossen Klasse von Reactionen weiter zu studiren. Bisher haben diese Untersuchungen folgende Prozesse näher aufgeklärt:

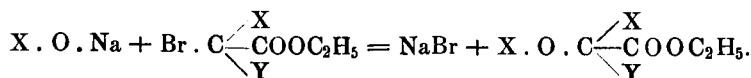
I. Verkettungen von C mit C.



II. Verkettungen von C mit N.



III. Verkettungen von C mit O.



¹⁾ Diese Berichte 26, 2529.

Die gegebenen Gleichungen stellen den normalen Verlauf dar. Die verschiedenen für X und Y eingeführten organischen Reste veranlassen jedoch häufig einen abnormen Verlauf der Reactionen, welcher nach dem gegenwärtigen Stand unserer Arbeiten in dreierlei Weise zum Ausdruck kommen kann:

A. Die Verkettung der beiden Ingredienz-molekeln tritt im Sinne obiger Gleichungen zwar ein, aber nicht an der α -Stelle, sondern an der β -Stelle, bezw. quantitativ vorwiegend an der letzteren.

B. Die Verkettung findet nicht zwischen den ungleichen Ingredienz-molekeln statt, sondern zwischen zwei Molekeln derselben Art.

C. Die Verkettung bleibt überhaupt aus und zwar unter Umständen, unter denen sie z. B. bei scheinbar ganz analog zusammengesetzten Ingredienzien glatt verläuft.

Wir behalten uns die Einreihung der einzelnen Reactionen in die eben skizzirten Klassen für eine andere Stelle vor, da das Untersuchungsgebiet naturgemäss eine sehr grosse Ausdehnung gewonnen hat und zudem die Natur aller Nebenproducte noch nicht völlig aufgeklärt ist.

Mit Rücksicht auf das uns soeben zugegangene Referat der Chemiker-Zeitung (No. 45, 839) über einen von Hrn. Geheimrath V. Meyer in Heidelberg gehaltenen Vortrag¹⁾ sehen wir uns jedoch schon jetzt veranlasst, einige charakteristische Fälle der oben angeführten Kategorien kurz zu beschreiben.

I. Verkettungen von C mit C.

Natriummalonsäureester reagirt bekanntlich mit α -Bromisobuttersäureester hauptsächlich im Sinne der Gleichung I.

Natriummethyl-, (äthyl-, propyl-, benzyl-) Malonsäureester reagirt dagegen im Sinne von A., Natriumisopropylmalonsäureester²⁾ verhält sich, wie sub C angegeben. Natriumisobutyl- und -isoamylmalonsäureester reagiren dagegen, wie unsere neuesten Versuche ergeben haben, wiederum vorwiegend im Sinne von A.

Die aus der »dynamischen Hypothese« abgeleiteten Collisionen sind, was durch diese Beobachtungen vollkommen bestätigt wird, am grössten bei der Combination:

$H . C . (CH_3)_2 . CNa . (COOC_2H_5)_2 + Br . C . (CH_3)_2 . COOC_2H_5$,
geringer bei den Combinationen:

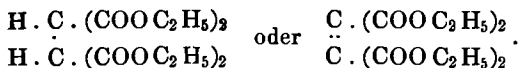
$H . C . (CH_3)_2 . CH_2 . CNa . (COOC_2H_5)_2$
bezw. $H . C . (CH_3)_2 . CH_2 . CH_2 . CNa . (COOC_2H_5)_2$

Wie sich die übrigen alkylirten Malonsäureester gegen α -Bromisobutter-, bezw. -isovaleriansäureester verhalten, wird später mitgetheilt werden.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 27, 510.

²⁾ C. A. Bischoff und Tigerstedt, diese Berichte 23, 1941.

Natrium-, bezw. Dinatrium-Malonsäureester reagirt im Sinne von B, indem sich bildet



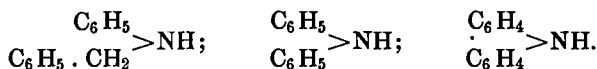
Acetylentetracarbonsäureester Dicarbintetracarbonsäureester

bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff ¹⁾, Tetrajäädäthylen; desgleichen bei der Umsetzung von Methyl-, Aethyl-Chlor-(Brom-) Malonsäureestern mit Natriummalonsäureester, oder von Natrium-methyl-, -äthyl-Malonsäureester mit Chlor-, bezw. Brom-Malonsäureestern; insbesondere entsteht bei der Verwendung der Chlorproducte hauptsächlich der Acetylenester, dagegen bei der Verwendung der Bromproducte der Dicarbinester ²⁾.

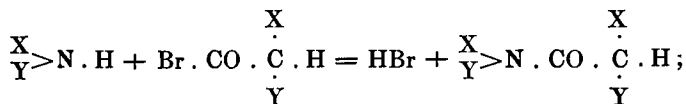
II. Verkettungen von C mit N.

In normaler Weise reagirt nach obiger Gleichung IIa: Piperidin. Es wurden so der Piperidylopropion-, -butter- und -isobuttersäureester nebst den ihnen entsprechenden Säuren dargestellt.

Die Umsetzung des Benzylanilins, Diphenylamins und Carbazols mit halogenisirten Estern zeigte, dass die erstere Base am leichtesten reagirt:



Am schwierigsten reagirt (auch schon mit Chloressigester) das Carbazol. Die Strukturformeln der drei Basen deuten, was das Modell klarer ersehen lässt, schon an, dass der erste Körper seinem Bau nach am günstigsten, der letzte am ungünstigsten disponirt ist, um durch Ausweichen der Benzolreste Raum für die Annäherung des Restes der Fettsäureester zu schaffen. Auch bei der folgenden Umsetzung tritt dies zu Tage.



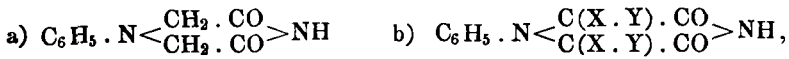
indem z. B. Diphenylamin mit α -Bromisobuttersäurebromid ziemlich glatt, Carbazol dagegen garnicht reagirt, gegen Brompropionsäurebromid verhielten sich beide Basen gleich.

Auch bei den Processen, welche nach der eingangs sub IIb skizzirten Gleichung mit Anilin, *o*- und *p*-Toluidin einerseits; α -Chloracet-, α -Brompropion-, -butter- und -isobuttersäureamid andererseits ausgeführt wurden, treten ähnliche Anomalien zu Tage.

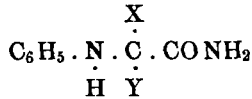
¹⁾ Den diesbezüglichen Versuch von Chabrié (Bull. soc. chim. [3], 7, 19) haben wir wiederholt, aber mit anderem Erfolg.

²⁾ vergl. Ruhemann, diese Berichte 26, 2356.

So lieferte Anilin, *p*-Toluidin mit Chloracetamid ein Piperazin (α)



während mit Brombutter-, und -isobuttersäureamid nicht das analog gebaute Piperazin (*b*) zu entstehen scheint, sondern als Hauptproduct der Reaction Verbindungen des Typus

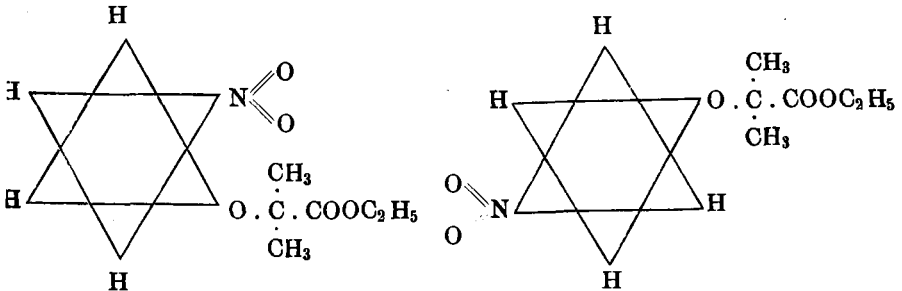


sich bilden. Die Piperazinbildung scheidet also an der Collision der Alkylgruppen ¹⁾.

III. Verkettungen von C mit O.

Es hatte sich zuerst ²⁾ ergeben, dass das *o*-Nitrophenolnatrium mit α -Brompropion- und -buttersäureester glatt nach obiger Gleichung III reagirt, während die analoge Umsetzung mit α -Bromisobuttersäureester nicht zu erreichen war. Weiterhin stellte sich heraus, dass das *p*-Nitrophenolnatrium mit allen drei Estern im Sinne der erwähnten Gleichung reagirt und nur Unterschiede im zeitlichen und quantitativen Verlauf der Reaction zu Tage treten.

Die Collision im Sinne der dynamischen Hypothese tritt bei der Orthoverbindung namentlich deutlich hervor, wenn man das Benzolmodell von Sachsse benutzt:



Wir haben nun Chloressigester, α -Brompropion-, -butter-, -isobutter- und -isovaleriansäureester auf die Natriumverbindungen des Phenols, der Kresole, des Thymols, Menthols, Borneols, Brenzcatechins, Resorcins, Hydrochinons, der Naphtole und der Halogen- und Nitrosubstitutionsproducte dieser Körper einwirken lassen und z. B. constatirt, dass *o*-Kresol ebenso normal wie *p*-Kresol reagirt, dagegen *o*-Amidophenol gegenüber α -Brompropionsäureester sich anders ver-

¹⁾ Tigerstedt, diese Berichte 25, 2931.

²⁾ C. A. Bischoff: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 25, 434.

hält als gegenüber α -Bromisobuttersäureester. — Nach vollständiger Aufklärung dieser Prozesse werden wir dann im Stande sein, eine dynamische »Wirksamkeitsscala« der Substitutionsorte und der Natur der Ortho-Substituenten aufzustellen, die vermuthlich Aehnliches ergeben wird, wie es bei der Veresterung der aromatischen Säuren von V. Meyer beobachtet wurde. Da die Richtung, welche unsere Versuche genommen haben, mit dem Versuchsfeld des letzteren Forschers nicht collidirt, so möchten wir nur den übrigen Fachgenossen die Bitte aussprechen, uns das skizzirte Gebiet für einige Zeit zu überlassen. —

280. O. Wallach: Ueber Oxydationsproducte des Carvons.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Vor einem Jahr habe ich eine Arbeit¹⁾ »Ueber Oxydationsversuche innerhalb der Terpenreihe« veröffentlicht, welche sich u. A. auch auf das Carvon bezogen.

Ich theilte mit, unter den Oxydationsproducten zwei Säuren erhalten zu haben, von welchen die eine um 185°, die andere um 100° schmilzt, und einen neutralen, bei 129° schmelzenden, im Vacuum unzersetzt siedenden Körper. Nähere Mittheilungen über den Gegenstand wurden vorbehalten. Diese Daten sind auch auszugsweise in die »Berichte« übergegangen²⁾ und man darf doch nicht annehmen, dass sie Jemandem, der in einem grossen Laboratorium über diese Dinge arbeitet, unbekannt bleiben konnten.

Nichtsdestoweniger findet sich in dem eben erschienenen Heft der Berichte³⁾ eine Arbeit aus dem Leipziger Laboratorium, von O. Best, der, ohne jeden Literaturhinweis, sich mit einigen der Verbindungen beschäftigt, welche ich schon lange aufgefunden habe und die inzwischen von einigen meiner Schüler einer näheren Untersuchung unterzogen worden sind.

Hr. Scharpenack hat die hochschmelzende Säure näher untersucht. Sie ist nicht, wie Best angiebt, sehr schwierig, sondern sehr leicht vollkommen farblos und gut krystallisirt zu erhalten. Sie schmilzt dann bei 192.5°, wobei sich Wasserabgabe bemerklich macht.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_5$.

	Procenle:	C	51.05,	H	6.40.
Gef.	»	»	50.97, 51.04,	»	6.63, 6.53.

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 156.

²⁾ Diese Berichte 26, 531, Ref.

³⁾ Diese Berichte 27, 1218.