

318. Ernst Späth: Zur Frage der Priorität des Alkoxyleresatzes mittels Alkylmagnesiumhaloide.

(Eingegangen, am 24. Juni 1914.)

Die im vorletzten Hefte der Berichte (S. 1843 ff.) erschienene Abhandlung der HHrn. A. E. Tschitschibabin und S. A. Jelgasin veranlaßt mich, einige von diesen Forschern aufgestellte Behauptungen richtig zu stellen und zu ergänzen.

Die beiden Verfasser bestreiten meine Priorität betreffs der allgemeinen Durchführung der Ersetzbarkeit der Alkoxygruppen durch Alkyle mittels Alkylmagnesium-Verbindungen mit der Begründung, daß der eine von ihnen bereits derartige Untersuchungen ausgeführt habe. Hr. A. E. Tschitschibabin zeigte nämlich vor etwa 10 Jahren, daß der bekanntlich sehr reaktionsfähige Orthoameisensäure-äthylester mit Alkylmagnesiumhaloiden Aldehyd-acetale¹⁾ gibt, und daß eine ähnliche Umsetzung auch mit Orthokohlensäureestern²⁾ durchgeführt werden kann. Bei seinen letzten Mitteilungen übersieht offenbar Hr. Tschitschibabin, daß Resultate über dasselbe Gebiet etwa gleichzeitig von Bodroux³⁾ mitgeteilt worden waren. Übrigens liegen die ersten Beobachtungen über Alkoxyleresatz durch Metallalkyle weit zurück. Ich erinnere nur an die älteren Arbeiten von Wagner und Saytzeff⁴⁾ und an die neueren V. Grignards⁵⁾ über die Herstellung von tertiären Alkoholen aus Säureestern. Jedenfalls geht daraus hervor, daß nicht Hr. Tschitschibabin die erste Beobachtung auf diesem Gebiete machte, geschweige denn eine auf Jahre hinausgehende Priorität über eine experimentell so bequem zu bearbeitende Reaktion in Anspruch nehmen durfte.

Daß nun durch fast 10 Jahre nur wenig über Alkoxyleresatz mittels dieser Reaktion publiziert wurde und erst seit kurzem eine Reihe von Arbeiten darüber vorliegen, scheint mir dadurch erklärt zu sein, daß die früheren Resultate meist nur an Verbindungen mit reaktionsfähigen Alkoxygruppen erhalten und nicht völlig in ihrer Tragweite erkannt worden waren. Von diesen neuen Arbeiten ist die erste das von mir in der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte im September 1913 gehaltene Referat⁶⁾ über meine Resultate auf diesem Arbeitsgebiete. Im Januar 1914 erschienen hierauf die Abhandlungen von A. E. Tschitschibabin und S. A. Jelgasin, ferner von H. Simonis und P. Remmert, die nur zum kleineren Teile das von mir vorgetragene Gebiet enthielten. Da nun die HHrn. A. E. Tschitschibabin und S. A. Jelgasin von meiner »viel später« erschienenen Abhandlung schreiben und mir jede Priorität absprechen, übersehen sie jedenfalls meinen schon 4 Monate vor ihrer Publikation gehaltenen Vortrag.

¹⁾ A. E. Tschitschibabin, B. 37, 186 [1904].

²⁾ Derselbe, B. 38, 563 [1905].

³⁾ Bodroux, C. r. 138, 92 [1904].

⁴⁾ Wagner und Saytzeff, A. 175, 362 [1875].

⁵⁾ V. Grignard, C. r. 130, 1322 [1900].

⁶⁾ Abhandlungen der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte, 1913.

Damit glaube ich festgestellt zu haben, daß keineswegs dieses Arbeitsgebiet Hrn. A. E. Tschitschibabin »überhaupt« gehört, sondern daß zuerst von mir diese Reaktion in ihrer weitgehenden Anwendbarkeit erkannt und zur Synthese von Äthern primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole, sowie von Aldehyden und Stilbenen verwendet wurde.

Wien, I. Chem. Institut der Universität.

319. H. Wichelhaus: Über Oxydation des Phenols.

(Eingegangen am 22. Juni 1914.)

Die HHrn. R. Pummerer und F. Frankfurter haben ihre schöne Abhandlung über ein neues organisches Radikal¹⁾ mit einer Einleitung versehen, welche denjenigen, die über Phenol gearbeitet haben, auffallen muß. Sie gipfelt nämlich in dem Satze: Gerade für die einfachsten Phenole ist der Verlauf der Oxydation unbekannt.

Nun habe ich schon im Jahre 1872 mitgeteilt²⁾, daß durch Oxydation des Phenols Chinon entsteht und bin weiter auf diesem Wege zuerst zur Darstellung des Phenochinons gekommen. Da ich dann dieses Anfangsglied der Reihe, von welcher Chinhydrin schon bekannt war, durch Verbindung von Chinon und Phenol herstellte und da dieser Weg als der bessere in der Folge immer benutzt wurde, könnte man begreifen, daß die Darstellung von Phenochinon durch Oxydation von Phenol in Vergessenheit geriet.

Aber gerade diese ist in dem Beilsteinschen Handbuche bei Phenol (3. Aufl. S. 649) als etwas Geläufiges mit den drei Worten: »Chromsäure liefert Phenochinon« angeführt.

¹⁾ B. 47, 1472 [1914].

²⁾ B. 5, 2480 [1872].

Berichtigung.

Jahrg. 47, Heft 9, S. 1815, 21 mm v. o. lies: »**Pyrimidine**« statt »Pyridine«.