

71. K. Brass: Bemerkung zu K. Brass, E. Willig und R. Hansen „Über 1-Oxy-phenanthrenchinon“¹⁾.

(Eingegangen am 18. Dezember 1930.)

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]

Von Hrn. Dr. Strasser-Leipzig wurden wir in dankenswerter Weise auf eine Arbeit von Y. Asahina und M. Terasaka²⁾ aufmerksam gemacht, die vor einigen Jahren erschienen ist. Das kurze Referat darüber im Zentralblatt³⁾ ist uns leider entgangen. Die Arbeit schildert die Einwirkung von Aryl-magnesiumverbindungen auf Cyanhydrine und die durch Zersetzung der entstehenden Produkte mit Säure eintretende Bildung von substituierten Benzoinen. Auf diese Weise haben die japanischen Autoren *o*-Methoxy-benzoin gewonnen und dieses auch zu *o*-Methoxybenzil oxydiert. Den Schmelzpunkten nach besteht volle Identität dieser beiden Verbindungen mit unseren Produkten. Während wir jedoch in Analogie zu Chr. Hörbye die Konstitution der Benzoinen so wählen, daß die sekundäre Alkoholgruppe dem unsubstituierten Phenyl benachbart ist, formulieren Asahina und Terasaka auf Grund ihrer Synthese derart, daß die sekundäre Alkoholgruppe dem substituierten Phenyl benachbart steht.

72. H. Pauly: Richtigstellung wegen Brom-isovanillin.

(Eingegangen am 6. Januar 1931.)

Die HHrn. Thomas Anderson Henry und Thomas Marvel Sharp¹⁾ behaupten in einer Arbeit über die Mercurierung einiger Polyoxy-benzaldehyde und ihrer Methyläther, ich hätte ein von mir bei der Bromierung von Isovanillin erhaltenes Brom-isovanillin fälschlicherweise (wrongly) als 6-Verbindung bezeichnet, während es in Wirklichkeit 2-Brom-isovanillin sei. Das trifft nicht zu. In der angezogenen Mitteilung²⁾ hatte ich vielmehr der Erwähnung dieses Brom-Substitutionsproduktes hinzugefügt: „mit noch unbekannter Stellung des Broms“ und allerdings dann noch gesagt: „vielleicht“ 6-Brom-isovanillin (Formelbild). Es handelte sich also hier höchstens um eine Vermutung.

Übrigens möchte ich zur Erläuterung noch hinzufügen, daß es sich bei der betreffenden Arbeit durchaus nicht etwa darum handelte, die Art der Einwirkung von Brom auf Vanillin zu studieren, sondern nur darum, das Molekül des Isovanillins, das bei der Salzbildung einen nur schwachen Farbumschlag von farblos nach schwach gelb zeigte, durch Brom zu beschweren, damit jener schärfer hervorträte. Das wurde auch erreicht. Das Na-Salz erschien nach der Bromierung leuchtend chromgelb, während die Wasserstoff-Verbindung des Brom-isovanillins immer noch farblos blieb. Damit war bewiesen, daß Farbvertiefung auch bei der Salzbildung der nicht chinoid umlagerungsfähigen *meta*-Oxy-benzaldehyde vor sich geht, und daß somit eine Deutung des Farbumschlages durch Annahme chinoider Umlagerung zwecklos ist.

Die Frage der Konstitution des erhaltenen Brom-isovanillins war hier zunächst ebenso belanglos, wie die, ob außer dem erhaltenen Brom-Produkt noch andere Bromierungskörper erhältlich seien. Es genügte der Nachweis, daß durch Bromierung die Farbe des Salzes sich vertiefte.

¹⁾ B. 63, 2615 [1930].²⁾ Journ. Pharm. Soc. Japan 1923, Nr. 494, 19.³⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 2279—2289.¹⁾ C. 1923, III 434.²⁾ B. 48, 2012 [1915].