

483. P. Kalnin: Zur Theorie der Perkinischen Synthese. (Bemerkungen zur Arbeit von Richard Kuhn und Seiichi Ishikawa: Zur Kenntnis der Perkinischen Synthese (Über konjugierte Doppelbindungen, XX. Mitteil. ¹⁾).

(Eingegangen am 6. November 1931.)

1. Die bessere Wirkung des schwächer basischen Chinolins, die die Verfasser erzielt haben, ist wohl auf seine geringere Flüchtigkeit zurückzuführen. Die Verfasser arbeiten bei 125°. Bei dieser Temperatur dürfte das bei 115° siedende Pyridin zum großen Teil aus der Reaktionsmasse verdampft sein, während das bei 238° siedende Chinolin mit der ganzen Masse reagieren kann. Allerdings liegt auch die Siedetemperatur des Triäthylamins (89°) unterhalb der Reaktions-Temperatur von 125°. Aber die Flüchtigkeit des Triäthylamins wird durch die größere Basizität ($K = 6.4 \times 10^{-4}$) reichlich kompensiert.

Beim Arbeiten in offenen Gefäßen kann man streng genommen die enolisierende Wirkung nur solcher Basen vergleichen, die dieselbe Flüchtigkeit besitzen oder aber, man müßte in Rühr-autoklaven arbeiten.

Auf die Bedeutung der Flüchtigkeit von Säuren bei der Perkinischen Synthese habe ich schon in meiner Arbeit²⁾ hingewiesen. Dasselbe gilt natürlich auch für Basen.

2. Was das Kaliumacetat betrifft, so wirkt es nicht nur enolisierend. Es zersetzt bei der Versuchs-Temperatur von 125° scheinbar schon das hochempfindliche Reaktionsprodukt. Auf die zersetzende Wirkung übermäßig hoher Basenmengen scheint auch die Tatsache hinzuweisen, daß jede Base ein Maximum der Ausbeute gibt.

Um gute Resultate zu erhalten, muß der Enolisator auf das zu enolisierende Anhydrid abgestimmt sein. Eine solche Abstimmung war bei der Perkinischen Synthese in ihrer bisherigen Form nicht möglich, meine Methode erlaubt eine solche hingegen in weitgehendem Maße.

¹⁾ B. 64, 2347 [1931].

²⁾ Helv. chim. Acta 11, 994 [1928].

484. Erich Krause: Der Weg zu optisch aktiven Germaniumverbindungen. (Bemerkung zur Arbeit von Schwarz und Lewinsohn über organische Germaniumverbindungen¹⁾).

(Eingegangen am 21. Oktober 1931.)

In der genannten Arbeit sprechen die Autoren von der mühsamen Ermittlung der Haftfestigkeit der Radikale am Germanium und der zeitraubenden Aufsuchung eines Weges zu optisch aktiven Germaniumverbindungen. Sie erwähnen dabei zu meinem Befremden nicht, daß ihnen hierfür die noch im Gange befindlichen Vorarbeiten für die Gewinnung von Bleiverbindungen mit optisch aktivem Bleiatom in bequemer Weise Arbeits-Hypothesen lieferten. Denn die weitgehende Analogie zwischen den Alkylverbindungen der 4. Gruppe des periodischen Systems ließ erwarten, daß die gemischten Germaniumalkyle gegenüber Brom ähnliche Abspaltungs-Regelmäßigkeiten zeigen würden, wie sie von E. Krause und Mitarbeitern²⁾ in langjährigen systematischen Untersuchungen festgestellt wurden.

¹⁾ B. 64, 2352 [1931].

²⁾ vergl. insbesondere Erich Krause u. Otto Schlöttig, B. 58, 427 [1925], dort weitere Literatur.