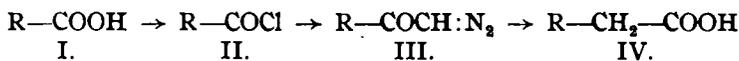


324. F. Arndt und B. Eistert: Bemerkungen zu unserem Verfahren zur Überführung von Carbonsäuren in ihre Homologen und zu Arbeiten von Preobraschenski und Mitarbeitern¹⁾).

(Eingegangen am 23. Juni 1936.)

N. A. Preobraschenski, A. M. Poljakowa und W. A. Preobraschenski haben vor einiger Zeit das von uns²⁾ mitgeteilte Verfahren zur Überführung von Carbonsäuren in ihre Homologen:



bei der Herstellung von *d*-Homopilopsäure aus *d*-Pilopsäure¹⁾ angewandt. Sie beobachteten dabei u. a., daß „bei diesem Prozeß nirgends räumliche Umgruppierungen stattfinden, nicht einmal im letzten Stadium“. Dieser Befund steht, worauf wir hinweisen möchten, im Einklang mit unserer Auffassung der Reaktion III \rightarrow IV als Anionotropie⁴⁾ und bestätigt diese erneut. Bei anionotropen Umlagerungen bleibt, wie schon öfters dargelegt wurde, die optische Konfiguration in der Regel erhalten⁵⁾, da in einem wandernden Rest [R—]’ das (in üblicher Weise durch einen Strich symbolisierte) Elektronen-Paar wie ein Substituent die freie Drehbarkeit verhindert.

In einer neuen Mitteilung²⁾ beschreiben die gleichen Verfasser die Überführung von *racem.* Iso-pilopsäure in *racem.* Homo-isopilopsäure, wobei sie, „verglichen mit der *d*-Homo-pilopsäure-Synthese, die Methode des Übergangs von Diazo-keton zur Homosäure änderten“: Sie erreichen die Umwandlung nunmehr „nach 3 verschiedenen Methoden“, nämlich über das Amid der homologen Säure, über deren Ester und direkt. Die Verfasser unterlassen diesmal, im Gegensatz zu ihrer früheren Mitteilung¹⁾, eine Bezugnahme auf uns. Dem Leser kann es daher leicht entgehen, daß sich auch die „geänderten Methoden“ der russischen Forscher eng an unsere ausführlichen Angaben³⁾ über die Herstellung homologer Säuren, Ester und Amide anschließen.

Wir erwähnen bei dieser Gelegenheit ergänzend, daß man bei der Umwandlung eines Diazo-ketons in den homologen Ester, bei welcher die Ausbeuten an letzterem mitunter zu wünschen übrig ließen⁶⁾, wesentlich bessere Ergebnisse erzielen kann, wenn man zu dem Reaktionsgemisch aus Diazo-keton und Alkohol öfters kleine Mengen des als Katalysator wirkenden Silberoxyds nachgibt⁷⁾. Man erhält so auch bei dieser Umwandlung Ausbeuten bis zu 90%. Nach unserer Auffassung wirkt das Silberoxyd „zugleich als Alkali und als Lieferant kolloidalen Silbers, welches der eigentliche Katalysator ist“⁸⁾. Seine Wirksamkeit in dieser Richtung klingt beim Kochen des Gemisches offenbar ziemlich rasch ab, so daß eine öftere Ergänzung nützlich ist.

Istanbul und Ludwigshafen a. Rh.

¹⁾ N. A. Preobraschenski, A. M. Poljakowa u. W. A. Preobraschenski, B. 68, 850 [1935]. ²⁾ A. M. Poljakowa, W. A. u. N. A. Preobraschenski, B. 69, 1314 [1936].

³⁾ F. Arndt u. B. Eistert, B. 68, 200, 2392 [1935]; s. auch B. Eistert, B. 69, 1074 [1936]. ⁴⁾ B. Eistert, B. 68, 208, 396, insbes. 213 und 214 [1935].

⁵⁾ F. Arndt u. H. Scholz, B. 66, 1013 [1933]; F. Arndt u. B. Eistert, Ztschr. physikal. Chem. (B) 81, 130 [1936]. ⁶⁾ vergl. unsere Bemerkung B. 68, 202 [1935].

⁷⁾ Die gleiche Erfahrung machte unabhängig von uns auch Hr. Prof. C. Schöpf, Darmstadt (Privatmitteilung). ⁸⁾ vergl. B. 68, 203 [1935].