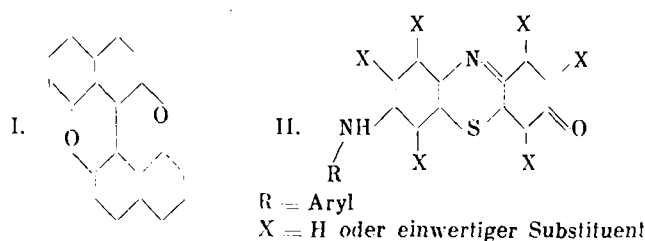


Bildungsweise deutet auf ein 1,1'-Dioxy-2,2'-dianthracinonyl hin.

Aus Dinaphthylendioxyd (I) entstehen durch geeignete Oxydationsmittel Farbstoffe von Chinoncharakter (D. R. P. 449 121 von P u m m e r e r).

Wird Dinaphthylendioxyd mit Schwefel oder mit Chlorschwefel erhitzt, so entstehen rote bis violettbraune Schwefelfarbstoffe (D. R. P. 477 698 und 478 351 der I. G.).

Blaue Schwefelfarbstoffe werden im D. R. P. 477 697 (I. G.) beschrieben. Die blauen Küpenfarbstoffe des D. R. P. 445 270 (I. G.) von vermutlich folgender Zusammensetzung (II) werden mit Schwefelungsmittel behandelt.



Indophenole aus dihydrierten Indolen, z. B. α -Methyldihydroindol und p-Aminophenolen geben geschwefelt nach D. R. P. 453 373 (I. G.) koch- und lichtechte blaue bis violette Schwefelfarbstoffe.

e) Schwefelsäureester von Leukoküpenfarbstoffen.

Wertvoll für die Entwicklung der Küpenfarbstoffe sind die Arbeiten, die sich mit der Herstellung bestimmter für die Entwicklung in der Praxis besonders geeigneter Formen von Küpenfarbstoffen beschäftigt haben. So ist beispielsweise die technische Herstellung der Leukoverbindung des Indigos von größter Bedeutung für diesen Farbstoff geworden.

Ferner sind beispielsweise von Wollküpenfarbstoffen der Chinonreihe nur haltbare Leukoverbindungen bzw. Küpenfarbstoffpräparate im Handel, die das Färben der Wolle ohne Zugabe weiterer, die empfindliche Wolle leicht schädigender Mengen Natronlauge gestatten.

Eine interessante Form stellen die wasserlöslichen Salze der Schwefelsäureester von Küpenfarbstoffen dar, die nach dem grundlegenden D. R. P. 424 981 (Durand & Huguenin) hergestellt werden, neuartige Anwendungsweisen der Küpenfarbstoffe gestatten und als „Indigsole“ im Handel sind. Auch auf diesem Gebiete sind zahlreiche Patente erschienen, die in enger Anlehnung an das grundlegende Verfahren sich mit der Veresterung von Leukoküpenfarbstoffen beschäftigen. [A. 47.]

Über Eisenseifen (Eisenkomplexverbindungen).

Von Dr.-Ing. H. SALVATERRA,

Institut für chemische Technologie organischer Stoffe an der Techn. Hochschule Wien.

1. Mitteilung: Darstellung, Eigenschaften, Löslichkeitsverhalten¹⁾.

(Eingeg. 3. April 1930.)

Bei der Untersuchung des Trockenvorgangs von Eisenoxyd-Leinöl Farben versuchten wir auch, die evtl. gebildete Menge von Eisenseifen zu bestimmen, hatten aber geringen Erfolg, da wir sie mit keinem geeigneten Mittel extrahieren konnten (1). Deshalb wurde das systematische Studium ihres Löslichkeitsverhaltens begonnen, dessen Ergebnisse im wesentlichen den Inhalt vorliegender Mitteilung bildet. Der mikroskopische Nachweis der Bildung von Eisenseifen wird gleichfalls studiert, und die erzielten Resultate sollen später bekanntgegeben werden.

Aus den Arbeiten von Schö n (2) und V u l t é und G i b s o n (3) war zu ersehen, daß die Eisenseifen in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln löslich sein sollten. Aus der Arbeitsweise der genannten Autoren ging aber hervor, daß sie einerseits nur von Ferrosalzen bei der Darstellung ihrer Produkte ausgegangen waren, und daß sie andererseits nur frisch aus Leinöl bereitete Fettsäuren beziehungsweise deren Seifen verwendet hatten. Aus verschiedenen Beobachtungen, die ich gemacht hatte, schien mir aber die Annahme gerechtfertigt, daß bereits entstandene Leinöl-Eisenseifen beim Liegen an der Luft ihr Löslichkeitsverhalten ändern, bzw. daß die Eisenseifen der Leinöl-Oxyfettsäuren nur kaum oder schwer löslich in den organischen Solventien seien.

Zunächst stellten wir aus reinem Leinöl, im wesentlichen nach der von G r ü n und Schö n f e l d (4) angegebenen Methode, unter Ausschluß der Luft die Leinölfettsäuren her. Das verwendete Leinöl hatte folgende Kennzahlen:

Spez. Gewicht bei 20°	0,9294
Säurezahl	2,23
Verseifungszahl	194,0
Jodzahl nach Wijs	175,0

¹⁾ Experimentell bearbeitet von cand. chem. O. R u z i z c k a.

Die erhaltenen Leinölfettsäuren hatten ein mittleres Molekulargewicht von 276,1.

Da sich eine Darstellung der Eisenseifen praktisch nur durch Umfällung der Natronseifen mit löslichen Eisensalzen durchführen läßt, so stellten wir zunächst durch Kochen der Leinölfettsäuren mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge (zwecks Aufspaltung evtl. gebildeter Anhydride oder Lactone) eine Natronseifenlösung her. Nachdem die überschüssige Lauge mit Salzsäure in der Kälte neutralisiert worden war (Indikator Phenolphthalein), wurde der Alkohol abdestilliert, die Seife mit Wasser aufgenommen, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und zu den einzelnen Versuchen aliquote Mengen entnommen.

1. Eisenseifen, gewonnen durch Umsetzung mit Ferrosulfat.

a) Nach der Methode V u l t é und G i b s o n.

Die verdünnte Natronseifenlösung wurde in der Kälte mit einem, nach dem mittleren Molekulargewicht berechneten, sehr geringen Überschuß von gelöstem Ferrosulfat versetzt. Es schied sich ein graugrüner Niederschlag aus, der sich an der Oberfläche der Flüssigkeit, wo die Luft einwirken konnte, rasch rotbraun färbte. Die fein verteilte Eisenseife läßt sich schlecht filtrieren. Durch mehrstündiges Schütteln in einer Flasche ballt sie sich zu rotbraunen Klumpen zusammen, von denen die wäßrige Lösung durch Abgießen bzw. Filtrieren leicht zu trennen ist. Der Seifenniederschlag ballt sich aber auch sofort ohne Schütteln zusammen, wenn man einen Elektrolyten (Kochsalz) zusetzt. Der Niederschlag wurde nach oftmaligem Waschen mit Wasser zwischen Filtrierpapier abgepreßt und stellt dann eine sehr weiche, klebrige, intensiv nach Leinöl riechende rotbraune Masse dar. Durch Trocknen im

Vakuum bei 60° wurden die Eisenseifen wasserfrei erhalten. Eine qualitative Prüfung ergab, daß das Eisen sowohl in Ferro- wie auch in Ferriform in ihnen vorlag.

Diese so dargestellten Eisenseifen waren leicht und vollständig schon in der Kälte löslich in: Äther, Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Ligroin, Terpentinöl, Benzol, Toluol, Xylol, Tetralin, Dekalin, Hexalin und Aceton. In 95% Alkohol waren sie aber nur teilweise löslich.

Löst man frisch gefällte graugrüne Eisenseifen in Äther auf, so lösen sie sich, wenn man die Einwirkung des Sauerstoffs verhindert, mit blaugrüner Farbe auf; durch Schütteln mit Luft verändert sich die Farbe rasch über braungrün nach blutrot. Die Untersuchung der blaugrün gefärbten ätherischen Lösung ergab, daß in ihr das Eisen nur in der Ferroform vorliegt, während in der blutrot gefärbten Lösung nur Ferriseifen nachzuweisen war.

Die nach vorstehend angeführtem Verfahren hergestellten Eisenseifen waren identisch mit den von Vulté und Gibson erhaltenen und sind demnach, in bezug auf die Wertigkeit des Eisens, keine einheitliche Substanz.

b) Herstellung der graugrünen Ferro-seifen.

Sie geschah so, daß sowohl die Fällung wie Ausschüttelung der Eisenseifen aus der Fällflüssigkeit mit Äther als auch die Isolierung aus dem Äther und nachfolgende Trocknung unter Ausschluß von Sauerstoff vorgenommen wurden. Um dies zu ermöglichen, wurden alle diese Operationen in geschlossenen Gefäßen durchgeführt, durch die ein konstanter Leuchtgasstrom geleitet wurde. Ansonsten war die Herstellungsweise gleich der sub a) besprochenen, nur wurden die ausgefallenen Eisenseifen nicht durch Filtration, sondern durch Ausschütteln mit Äther isoliert.

Die getrockneten Seifen stellten eine graugrüne Masse dar. Ferriseifen war nur in Spuren nachzuweisen, die sich evtl. beim Hantieren der getrockneten Seife an der Luft gebildet hatten. Die Bestimmung des Eisengehalts ergab im Mittel zweier Bestimmungen (9,15% und 9,11%) 9,13% Eisen (5), gegenüber einem berechneten Gehalt von 9,21%. Es waren also die so hergestellten Seifen fast völlig reine Ferroseifen.

c) Herstellung der roten Ferriseifen aus den graugrünen Ferroseifen durch Oxydation mit Luft.

Der nach a) hergestellte Eisenseifenniederschlag wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach Waschen mit Wasser in einem Scheidetrichter einige Zeit mit Luft geschüttelt. Die erhaltene, blutrot gefärbte ätherische Lösung wurde, nach Trocknen mit Natriumsulfat, abdestilliert und die Seifen bei 50–60° im Vakuum getrocknet. Sie stellen eine zähe, blutrote, sehr dickflüssige Masse dar. Der Eisengehalt wurde sowohl durch Aschenbestimmung wie oxydimetrisch bestimmt und im Mittel zweier Bestimmungen (8,40%, 8,35%) zu 8,37% gefunden (6). Das Eisen lag in ihnen nur in Ferriform vor. Da die neutralen grünen Ferroseifen durch Oxydation mit Luftsauerstoff vollkommen und restlos in rote Ferriseifen übergehen und der analytisch ermittelte Gehalt dieser Seifen an Eisen zwischen dem theoretischen Eisengehalt der neutralen Ferriseifen (6,33% Fe) und dem theoretischen Eisengehalt der einbasischen Ferriseifen (8,96% Fe) liegt, kann angenommen werden, daß hier basische Ferriseifen wechselnder Zusammensetzung oder Eisenkomplexverbindungen vorliegen.

Die roten Ferriseifen sind ebenfalls in allen unter 1a angeführten Lösungsmitteln in der Kälte restlos und leicht löslich, in Alkohol sind sie nur teilweise löslich. Die Löslichkeit in Chloroform, Petroläther und Benzol wurde auch quantitativ ermittelt; es lösen sich in

100 g Chloroform	75 g der roten Ferriseifen
100 „ Petroläther	48 „ „ „ „
100 „ Benzol	63 „ „ „ „

In Äther sind diese Seifen so leicht löslich, daß die Lösung auf immer weiteren Zusatz von ihnen in eine dickflüssige, zähe Mischung übergeht, d. h. sie sind mit Äther in jedem Verhältnis mischbar.

Um das Löslichkeitsverhältnis gegenüber Alkohol zu untersuchen, wurde eine gewogene Menge der Eisenseife in der Kälte längere Zeit mit Alkohol (96%ig) geschüttelt, die klare Lösung abdekantiert und der Rückstand zu wiederholten Malen mit Alkohol behandelt, bis nichts mehr in Lösung ging. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und gewogen. Es blieben ungelöst 59,8%, während 40,2% der Eisenseifen in Lösung gegangen waren. Der in Alkohol unlösliche Anteil der Eisenseife hatte einen Eisengehalt von 12,35% Fe, der in Alkohol lösliche Teil einen Eisengehalt von 2,40% Fe (7). Daraus ersieht man, daß diese Eisenseifen ein Gemisch wechselnder Zusammensetzung darstellen.

2. Ferriseifen, gewonnen durch Umsetzung mit Ferrichlorid.

Zu ihrer Herstellung wurde eine abgemessene Lösung der Leinöl-Natrium-Seife von bekanntem Fettsäuregehalt mit der für dreiwertiges Eisen berechneten Menge einer Ferrichloridlösung von bekanntem Gehalt versetzt. Es schied sich ein beim Schütteln leicht zusammenballender, gelbroter Niederschlag aus. Er war etwas weicher und klebriger als der durch Fällung mit Ferrosulfat erhaltene graugrüne. Die gefällten Ferriseifen wurden durch Aufnehmen in Äther und Waschen in Wasser isoliert und nach Trocknen der ätherischen Lösung durch Abdampfen des Äthers und Trocknen im Vakuum bei etwa 60° gewonnen. Sie stellen eine rote, dickflüssige Masse dar. Der einerseits durch Veraschen, andererseits oxydimetrisch bestimmte Eisengehalt wurde im Mittel zweier Bestimmungen (6,37%, 6,30% Fe) mit 6,34% Fe gefunden (8), was mit dem theoretisch berechneten Wert für eine neutrale Ferriseife (6,33% Fe) sehr gut übereinstimmt. Es kann daher mit hinreichender Sicherheit geschlossen werden, daß die so dargestellten Eisenseifen neutrale Ferriseifen sind.

Sie sind ebenfalls leicht und vollkommen in der Kälte löslich in: Äther, Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Ligroin, Terpentinöl und Aceton; in Alkohol (96%ig) sind sie ebenfalls nur teilweise löslich.

3. Untersuchung der Eisensalze der Leinöloxyfettsäuren.

Die nach 1a bzw. c gewonnenen basischen, roten Ferriseifen wurden mit trockenem Äther zu einem dicken Brei verrührt und dünn auf Glasplatten gestrichen. Diese Platten wurden dann in einem staubgeschützten Raum im zerstreuten Tageslicht gelagert, nachdem vorerst der Äther vollkommen verdunstet gelassen worden war. Nach der angegebenen Zeit wurden sie von den Glasplatten abgehoben, gewendet und neuerlich eine Woche der Luft ausgesetzt. Der Eisengehalt dieser der Luftoxydation ausgesetzten Seifen betrug 7,23% (9), war also von 8,35% Fe auf 7,23% Fe abgesunken. Zur Untersuchung der Löslich-

keit dieser oxydierten Seifen wurde je eine kleine Menge mit überschüssigem Lösungsmittel in Eproutetten durch 24 h geschüttelt. Zur Verwendung gelangten folgende Lösungsmittel: Äther, Chloroform (dieses war durch Stehen über Kreide säurefrei gemacht worden), Tetrachlorkohlenstoff, Tri- und Tetrachloräthylen, Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Äthylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Butanon, Glykol, Amylacetat, Petroläther, Benzin, Terpentinöl, Tetralin, Dekalin, Hexalin, Hexalinacetat, Methylhexalin, Methylhexalinacetat. In Chloroform, Methylalkohol, Hexalin, Methylhexalin und Butanon trat Quellung der Seifen ein. Die übrigen Lösungsmittel wirkten auf die Eisenseifen nicht ein.

Da keines der angeführten Lösungsmittel in der Kälte lösend auf die Eisenseifen eingewirkt hatte, wurden die Ferriseifen 2 h lang mit folgenden Lösungsmitteln am Rückflußkühler gekocht: Benzol, Äther, Chloroform, Trichloräthylen, Äthylalkohol, Aceton, Butanon, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Terpentinöl, Hexalin und Methylhexalin. Bei Chloroform, Trichloräthylen, Butanon, Hexalin und Methylhexalin trat eine leichte Verfärbung des Lösungsmittels, also spurenweises In-Lösung-Gehen von Eisenseifen, und Quellung des Eisenseifenfilms ein.

Nachdem auch in der Siedehitze diese Lösungsmittel die oxydierten Eisenseifen kaum nennenswert lösten, wurden die Lösungsmittel in der Hitze unter Druck einwirken gelassen. Zu diesem Zweck wurden kleine Mengen der oxydierten Eisenseifen mit Lösungsmittel in Glasröhrchen von etwa 5 mm Dmr. eingeschmolzen und dann 2 h in siedendes Wasser gehängt. In folgenden Lösungsmitteln trat eine leichte Verfärbung des Lösungsmittels, verbunden mit einer Quellung der Seifen ein: Chloroform, Alkohol, Tri-, Hexalin, Methylhexalin und Butanon. In den übrigen Lösungsmitteln, die bei den Lösungsversuchen in der Kälte angeführt wurden, trat weder eine Verfärbung noch Quellung ein. Am meisten waren die Eisenseifenfilme angegriffen worden und in Lösung gegangen in Hexalin und Methylhexalin. Nachdem aber selbst in diesen die Löslichkeit so gering war, daß eine Herauslösung von evtl. in Eisenoxydrotanstrichen gebildeten Eisenseifen möglich erschien, wurden alle uns nur irgendwie erreichbaren, als Lösungsmittel in Betracht kommenden, organischen Produkte versucht, und schließlich auch Acetessigester. Er löste nach längerem Schütteln in der Kälte die Eisenseifen fast vollständig mit roter Farbe; dabei trat sozusagen eine Häutung der Eisenseifen, die nach der auf den Glasplatten bewirkten Oxydation in Form dünner Filme vorlagen, ein, indem sich die mit der Luft in unmittelbarem Kontakt gewesenen obersten Schichten ablösten und ungelöst blieben. In der Wärme löst Acetessigester sehr rasch, jedoch bleiben auch in diesem Falle feine Häutchen ungelöst zurück, die sich auch in frischem Acetessigester und anderen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol, Chloroform, Hexalin usw., nicht lösten. Die nach dem Abdampfen des Acetessigesters zurückbleibenden, in diesem gelöst gewesenen Anteile der oxydierten Eisenseifen waren, nachdem sie vollkommen getrocknet waren, merkwürdigerweise in Äther löslich. Um nun festzustellen, ob nicht vielleicht Essigsäure, die sich durch Hydrolyse oder Verseifung im Acetessigester bilden könnte, die Ursache des Lösungsvermögens des Acetessigesters sei, wurde versucht, die oxydierten Eisenseifen in trockenem Äther, der mit einigen Tropfen Eisessig versetzt worden war, zu lösen. Es trat wohl nach einigen Stunden eine Quellung ein,

aber weder in der Kälte, noch in der Wärme gingen Eisenseifen in Lösung. Da andererseits Acetessigester, der durch längeres Stehen über Calciumcarbonat säurefrei gemacht worden war, in der Kälte diese Eisenseifen leicht löst, so kann eine Mitwirkung evtl. gebildeter Essigsäure nicht in Frage kommen.

Zur Bestimmung der quantitativen Löslichkeit in Acetessigester wurde eine gewogene Menge der oxydierten Eisenseifen mit Acetessigester erwärmt und dann noch 1 h in der Kälte geschüttelt und der unlöslich gebliebene Rückstand so oft der gleichen Behandlung unterworfen, bis nichts mehr in Lösung ging. Ungelöst blieben 12,5% der verwendeten Eisenseifen, deren Eisengehalt 29,8% Fe betrug (10). Der Eisengehalt des löslichen Anteils wurde, nach dem völligen Verjagen des Acetessigesters im Vakuum, mit 4,02% Fe bestimmt (11).

Sowohl vom acetessigesterlöslichen wie vom unlöslichen Anteil wurden nach bekannter Methode die Fettsäuren abgeschieden und die Zusammensetzung durch Verbrennung ermittelt:

	C	H	O
Fettsäuren des löslichen Anteils (12)	70,18%	9,18%	20,64%
Fettsäuren des unlöslichen Anteils (13)	64,18%	8,41%	27,41%

Es sind also die Eisensalze der sauerstoffreicheren Fettsäuren in Acetessigester unlöslich.

4. Herstellung der Eisenseifen der Leinölyfetsäuren durch Umsetzung der Natriumseifen von Leinölyfetsäuren mit Ferrichlorid.

Aus einem Blei-Mangan-Leinölfirnis, der, auf Glasplatten aufgestrichen, mehrere Wochen der Luft ausgesetzt worden war, wurden die Fettsäuren abgeschieden und aus diesen nach der Methode von Fahrion die Oxyfetsäuren isoliert. Die Oxyfetsäuren wurden in Alkohol gelöst, mit überschüssigem Ätznatron in der Hitze verseift und dann der Alkaliüberschuß, unter Tüpfeln gegen Phenolphthaleinpapier, mit Salzsäure neutralisiert. Der Alkohol wurde abdestilliert, und die Seife in Wasser aufgenommen. Durch Versetzen mit einem geringen Überschuß wäßriger Ferrichloridlösung wurden die Eisenseifen als braunroter, nicht klebriger Niederschlag ausgefällt, abfiltriert und mit Wasser wiederholt gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde der Eisengehalt mit 5,75% Fe ermittelt. Die so dargestellten Eisenseifen zeigen dasselbe Löslichkeitsverhalten wie die unter (3) besprochenen.

Zusammenfassung.

Es wurde in dieser Arbeit aufgezeigt, daß durch Fällung der Natriumseifen des Leinöls drei Arten von Eisenseifen hergestellt werden können:

1. neutrale, sehr unbeständige Ferroseifen,
2. basische Eisenseifen wechselnder Zusammensetzung,
3. neutrale Ferriseifen.

Alle drei Arten Eisenseifen sind in den meisten organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht und vollständig löslich, mit Ausnahme von Alkohol, in dem sie nur teilweise löslich sind.

Weiter wurde festgestellt, daß die oxydierten Eisenseifen des Leinöls bzw. die Eisensalze der Leinölyfetsäuren in den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind, daß aber Acetessigester ein partielles Lösungsvermögen zeigt, wobei die Eisensalze der Leinölyfetsäuren mit geringerem Sauerstoffgehalt löslich, die höheren Sauerstoffgehalts aber unlöslich sind.

Literatur:

1. H. Salvaterra, Korrosion u. Metallschutz 5, 271/73 [1929].
2. Schön, LIEBIGS Ann. 244, 266 [1888].
3. A. T. Vulté u. A. W. Gibson, Journ. Amer. chem. Soc. 24, 215/22 [1902].
4. Grün u. Schönfeld, Ztschr. angew. Chem. 29, 38 [1916].
5. 1,6473 g Substanz ergaben 0,2155 g Fe₂O₃,
2,5149 „ „ 0,3274 „ Fe₂O₃.
6. 1,9143 „ „ 0,2298 „ Fe₂O₃,
2,5710 „ „ 0,3070 „ Fe₂O₃.
7. 1,9650 g Substanz ergaben 0,3471 g Fe₂O₃,
1,0268 „ „ 0,0353 „ Fe₂O₃.
8. 1,6330 „ „ 0,1487 „ Fe₂O₃,
2,0361 „ „ 0,1834 „ Fe₂O₃.
9. 0,4534 „ „ 0,0469 „ Fe₂O₃.
10. 0,1058 „ „ 0,0450 „ Fe₂O₃.
11. 0,6676 „ „ 0,0382 „ Fe₂O₃.
12. 0,1319 „ „ 0,3394 „ CO₂ und 0,1082 g H₂O.
13. 0,1749 „ „ 0,4116 „ CO₂ „ 0,1315 „ H₂O.

[A. 50.]

Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. III.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 28. Februar 1930.)

Inhaltsübersicht:

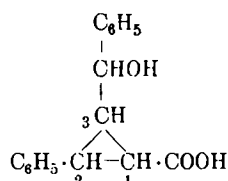
1. Alicyclische Verbindungen: a) Cyclopropanreihe. b) Cyclobutanreihe. c) Cyclopentanreihe. d) Cyclohexanreihe: Allgemeines, Kohlenwasserstoffe, Oxy- u. Oxoverbindungen, Carbonsäuren, Terpene und Campher.
- e) Cycloheptanreihe. f) Höhere Ringsysteme.

II. Isocyclische Reihe.

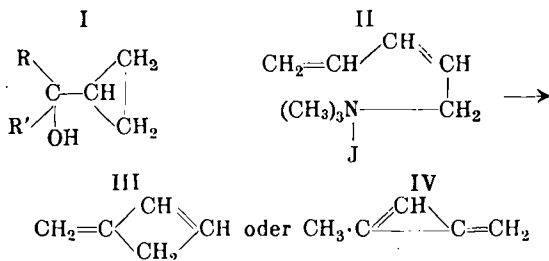
1. Alicyclische Verbindungen.

a) Cyclopropanreihe.

R. Stoermer und Fr. Schenck¹⁾ können in den acht stereoisomeren 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropanon-1-carbonsäuren nachstehender Formel, die beim



Abbau von ϵ -Truxillsäure auftreten, den Cyclopropanring durch Behandlung mit HCl oder H₂SO₄ in Gegenwart von Eisessig oder Ameisensäure sprengen. Die Spaltung erfolgt zwischen den C-Atomen 2 und 3. Aus den Ergebnissen der Ringsprengung geht hervor, daß die Carboxyl- und Phenylgruppen in den Oxyssäuren nach der Ringverengerung sich auf derselben Seite des Ringes befinden, auf der sie in den Truxill- bzw. Truxinsäuren lagen. — Trimethylverbindungen vom Typus I stellt P. Bruylants²⁾ aus Cyclopropan-carbonsäureester bzw. -ketonen mit Hilfe von Mg-Hal-Alkyl her. — N-Dimethylpiperidin-jodmethylat (II) gibt nach J. v. Braun und Mitarbeitern³⁾ mit KOH Pirylen III oder IV.



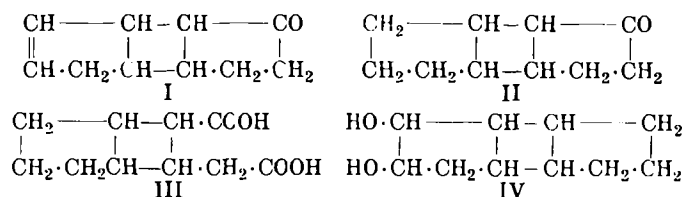
b) Cyclobutanreihe.

R. Kuhn und Mitarbeiter⁴⁾ können cis- und trans-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure voneinandertrennen. — Äthylidenmalonester gibt nach J. Vogel⁵⁾ bei der Reduktion mit AlHg β,γ -Dimethylbutan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäureester, (C₂H₅·OCO)₂:CH·CH(CH₃)·CH(CH₃)·CH:(COOC₂H₅)₂, dessen Natriumverbindung

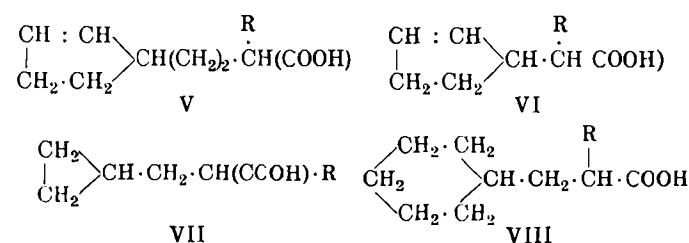
mit Brom in 2,3-Dimethylcyclobutan-1,1,4,4-tetracarbonsäureester übergeht. Daraus sind durch Verseifung und CO₂-Abspaltung zwei stereoisomere Cyclobutandicarbonsäuren gewinnbar⁶⁾. —

c) Cyclopentanreihe.

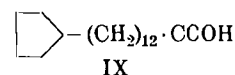
H. Wieland und Mitarbeiter⁷⁾ führen Dicyclopentadien in das Keton (I) über, das sich nach Hydrierung zu II zur Säure III oxydieren läßt. Die Oxydation des Glykols IV, entstanden aus dem Oxyd oder dem Diacetat in zwei stereoisomeren Formen, ergibt eine der Verbindung III isomere Säure.



Ausgehend von Cyclopentenylchlorid stellen J. A. Arvin und R. Adams⁸⁾ Δ^2 -Cyclopentenyl-äthylessigsäuren der Reihen V und VI her, von denen diejenigen mit 16—19 C-Atomen im Molekül die wirk-



samsten gegen B. Lepraë sind. Dieselbe Anzahl von C-Atomen bringt auch in den entsprechenden, gesättigten Säuren und in Säuren der Formen VII und VIII Leprawirkung hervor. Die Art des Ringes scheint demnach belanglos zu sein. — Für Chaulmoograsäure können R. Adams und Mitarbeiter⁹⁾ endgültig Formel IX festlegen; Hydnocarpsäure hat entsprechend zwei Kohlenstoffatome weniger in der Seitenkette. Die Synthese

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 1985.⁶⁾ LIEBIGS Ann. 446, 13.⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2934, 2940; 50, 1475, 1503, 1790, 1983, 2297.⁸⁾ Ebenda 47, 2727.¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 2566; 61, 2312.²⁾ Bull. Soc. chim. Belg. 36, 153.³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1092.⁴⁾ Helv. chim. Acta 11, 50, 70, 79, 600.