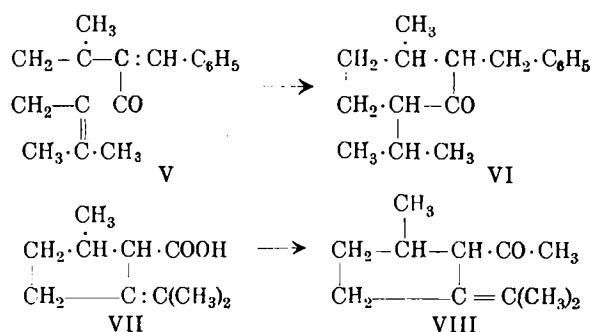
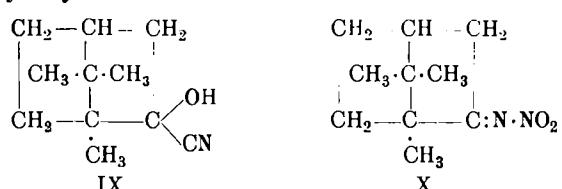


Als den Hauptbestandteil der Essenz aus Muskat-salbei entdecken Y. Volmar und A. Jermstadt³⁴⁾ das Sclareol, $C_{15}H_{28}O_3$, das als Oxydationsprodukte die nicht saure Verbindung $C_{17}H_{30}O_2$ und die einbasiache Säure $C_{18}H_{33}O_2 \cdot COOH$ liefert. — Aus dem Neu-Seeländischen Ngaio-Baum extrahiert F. H. McDowell³⁵⁾ das Sesquiterpen $C_{15}H_{22}O_3$, ein Keton, das er Ngaion nennt. Es besitzt wahrscheinlich die Struktur eines offenen Diolefinketons und ist zum Alkohol Ngaiol reduzierbar. — Lupeol aus Bresk geht nach K. A. Vesterberg und Mitarbeiter³⁶⁾ durch Wasserentziehung in das Triterpen Lupeylen, $C_{30}H_{48}$, über und ähnelt dem β -Amyrilen, ohne damit identisch zu sein. — H. Rupé und Mitarbeiter³⁷⁾ synthetisieren mit Hilfe des Chlorides der Camphan-2-carbonsäure und Zinkalkyls oder nach Friedel-Crafts eine Anzahl von Camphanketonen. Benzalpulegon V wird zu Benzylmenthon VI hydriert, und Pulegensäure VII in Pulegylmethylketon VIII übergeführt.



Nach G. Dupont und J. Dubourg³⁸⁾ ist α -Sapinsäure aus dem Harz von *Pinus maritima*, das an primären Säuren 9% Dextro-, 2% Lävopimarsäure, 21% β - und 49% α -Sapinsäure enthält, mit Aleppinsäure identisch. — G. Rouin³⁹⁾ oxydiert Abietinsäure mit Permanganat und erhält Tetraoxyabietinsäure. Die Brenzreaktion der Abietinsäure liefert d-Pyroabietinsäure, eine durch Verschiebung einer Doppelbindung entstandene isomere Säure. Die aus Aleppokolophonum durch Isomerisierung erhaltene Abietinsäure gibt ein Dibromhydrat, das mit dem aus amerikanischem Kolophonum erhaltenen anscheinend übereinstimmt. Aus den linksdrehenden Gemischen des Harzes von *Pinus Laricio* wird 1-Pimarsäure gewonnen⁴⁰⁾. — Campherycyanhydrin IX, das durch HCN-Anlagerung an Campher nicht darstellbar ist, gewinnen J. Houben und Mitarbeiter⁴¹⁾ aus Camphernitrimin X, das mit NH_3 in Campherimin übergeht. Dieses lagert HCN an zum Aminonitril, in welchem die Aminogruppe mit HNO_2 gegen OH auswechselbar ist. Auch Fenchon- und Menthoncyanhydrin sind über die Imine darstellbar.



Camphen-1-carbonsäure kann mit HCl in 2-Cl-camphen-carbonsäure, aus der sie entstanden ist, zurückverwandelt werden⁴²⁾. 6-Oxycamphan-2-carbonsäure geht

³⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 186, 517, 783.

³⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 127, 2200; 1927, 731.

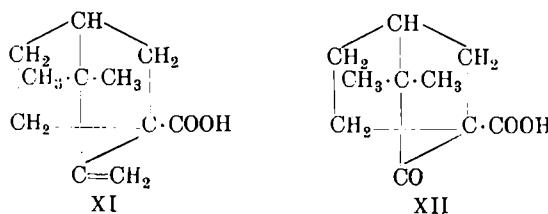
³⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 660.

³⁷⁾ Helv. chim. Acta 11, 1180 (vgl. LIEBIGS Ann. 459, 171, 195).

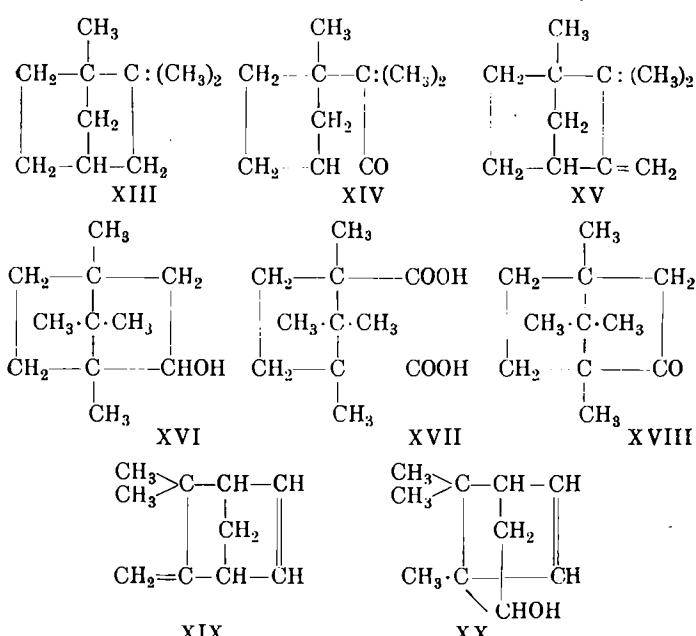
³⁸⁾ Chim. et Ind. 19, Sond.-Nr. 555.

³⁹⁾ Bull. Inst. Pin. 1928, 197, 221. ⁴⁰⁾ Ebenda 1928, 121.

⁴¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 586. ⁴²⁾ Ebenda 59, 2285.



bei der Oxydation in Camphen-6-carbonsäure, die erste beständige Camphercarbonsäure, über, die zu einer carboxylierten Campholcarbonsäure aufspaltbar ist. Camphen-1-carbonsäure XI entsteht aus 2-Cl-camphan-2-carbonsäure; XI ist zu Campheniloncarbonsäure XII oxydierbar. — Auf Grund der Nitrierungsergebnisse an β -Camphenilan und weiterer Umsetzungen halten S. Nametkin und Mitarbeiter⁴³⁾ die bisherige Formel für diesen Kohlenwasserstoff für unzutreffend; sie geben ihm vielmehr Formel XIII; dem β -Methyl-



camphenilon kommt dann Formel XIV, dem β -Methyl-camphen XV, dem β -Methylisoborneol XVI, der Methyl-camphersäure XVII und dem Methylcampher XVIII zu. Durch erschöpfende Methylierung von α -Aminocamphen und Abspaltung von Trimethylamin entsteht Isocamphodien XIX, das sich mit H_2SO_4 und Eisessig zum Essigester des Bornylenol genannten Alkohols umlagert (XX)⁴⁴⁾.

e) Cycloheptanreihe.

R. Escourrou⁴⁵⁾ legt die Konstitution der Methylheptenole durch Ozonisierung fest. Die Hydrierung der ungesättigten Alkohole führt zu den Heptanolen. — Über die Struktur polycyclischer Verbindungen von Ingold und Mitarbeiter⁴⁶⁾ vgl. Teil A. — Die Arbeiten von J. Vogel⁴⁷⁾ über Synthesen cyclischer Verbindungen bringen Beiträge zur Ingoldschen Theorie der Multiplanarität des Siebenringes (vgl. Teil A). —

f) Höhere Ringsysteme.

Die Arbeiten von Ruzicka und Mitarbeitern über die Synthese hochgliedriger Ringe sind ebenfalls in Teil A besprochen worden, desgleichen die stereiso-

⁴³⁾ LIEBIGS Ann. 459, 144.

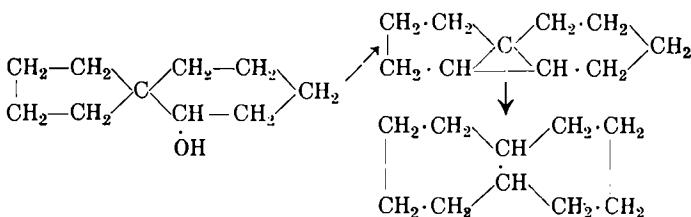
⁴⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1491.

⁴⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 43, 1088, 1101, 1204.

⁴⁶⁾ Zur Ergänzung vgl. Journ. chem. Soc. London 1928, 1306; 1927, 1684; 1928, 1268.

⁴⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2010, 2032.

meren Dekaline und deren Derivate⁴⁸). N. Zelinsky und Mitarbeiter⁴⁹) dehydrogenisieren Dekalin durch Überleiten über platinisierte, aktive Holzkohle. Derselbe Katalysator bewirkt bei tieferer Temperatur wieder Hydrierung. Bei der heterogenen Katalyse ändert sich die Aktivierungsenergie, wenn man Katalysatoren verschiedener chemischer Natur nimmt; sie bleibt bei Anwendung des gleichen Katalysators für verschiedene Verbindungen unverändert. Platin besitzt die größte Aktivierungsenergie (18 725 cal), dann folgen Palladium (15 780 cal) und Nickel (9850 cal). Für die Dehydrierung mehrkerniger, nichtkondensierter Ringe ergibt sich, daß die Kohlenwasserstoffe der Dicyclopentylreihe katalytisch nicht dehydrierbar sind. Die durch Reduktion von Cyclopentanonen mit Na entstehenden bicyclischen Alkohole sind Dicyclopentylderivate; die ihnen entsprechenden Halogenide erleiden bei der Reduktion Umlagerung zum System des Dekahydronaphthalins.



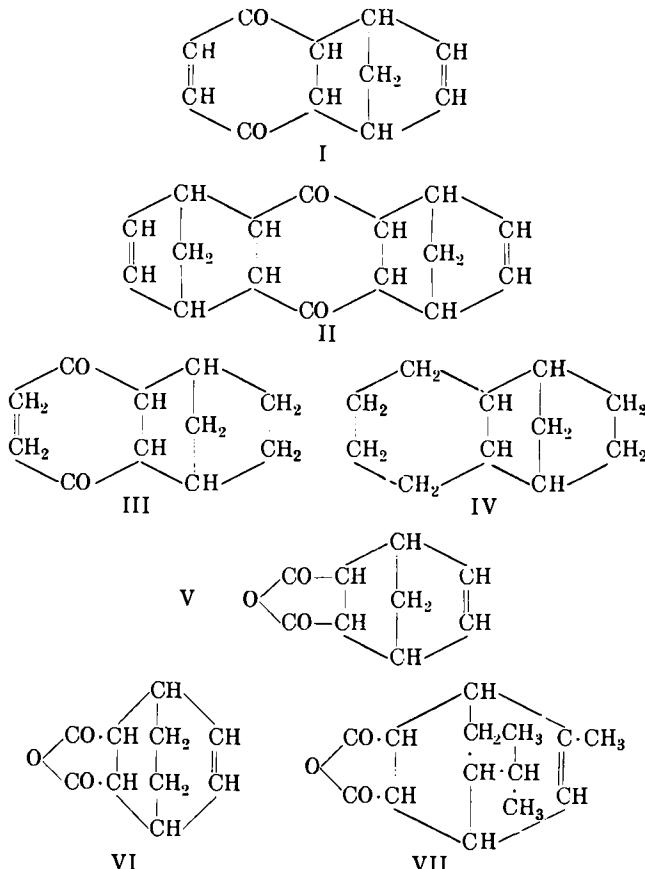
Nach O. Diels und Mitarbeitern⁵⁰) sind die von Albrecht⁵¹ und von Staudinger⁵²) für die Anlagerungsprodukte von Cyclopentadien an p-Chinon aufgestellten Formeln nicht richtig. Die dabei entstehenden Produkte sind als „Endomethylenverbindungen“ I und II aufzufassen, mithin als hydrierte Naphtho- bzw. Anthrachinonderivate mit eingebauten Methylen-

⁴⁸) Vgl. F. W. Kay u. N. Stuart, Journ. chem. Soc. London 1926, 3038.

⁴⁹) Ztschr. physikal. Chem. 126, 267; Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1249; 57, 669.

⁵⁰) LIEBIGS Ann. 460, 98. ⁵¹) Ebenda 348, 31 [1906].

⁵²) Die Ketene, Stuttgart 1912, 59.



brücken, denn aus I entsteht bei der katalytischen Hydrierung erst III und dann IV; aus II der vollständig hydrierte Kohlenwasserstoff. Butadien lagert sich ebenfalls leicht an α -Naphthochinon an zu Δ^2 -Tetrahydroanthrachinon. Auch Malein-, Citracon-, Itacon-säureanhydrid lagern sich glatt an Butadien, Cyclopentadien (z. B. zu V), auch an Cyclohexadien (z. B. zu VI) und Phellandren (z. B. zu VII) an.

(Fortsetzung folgt.)

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Gesellschaft Erlangen.

Vorsitzender für die Sitzungen vom 10. Januar bis 30. Mai: G. Scheibe.

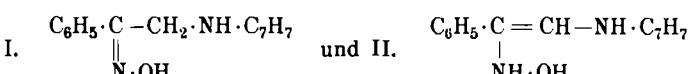
Sitzung am 10. Januar 1930. G. Herzberg, Univ. Bristol: „Die Bedeutung der modernen Spektroskopie für die Chemie.“

Sitzung am 15. Januar 1930. G. Ettisch, Berlin: „Zur physikalischen Chemie der Proteine.“

Sitzung am 5. Februar 1930. G. Scheibe: „Die Absorption einfacher organischer Moleküle im Schumann-Ultraviolet.“

Sitzung am 12. Februar 1930. M. Busch: „Zur Kenntnis der Oximisomerie.“

Vortr. hat in Gemeinschaft mit Rob. Kämmerer den experimentellen Nachweis erbringen können, daß die bei der Oximierung des Phenacyl-p-toluidins entstehenden beiden Oxime nicht Stereoisomere, sondern Desmotrope im Sinne der Formeln

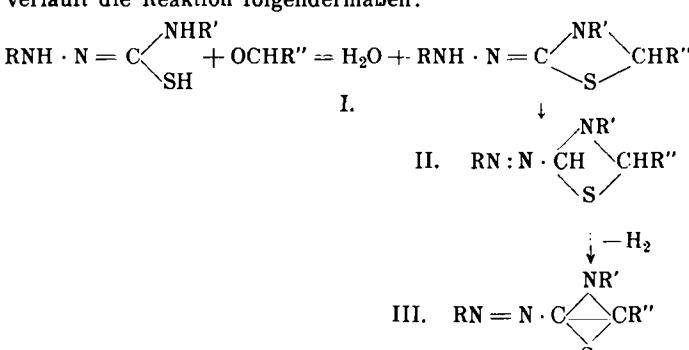


sind. Die von Th. P. Raikowa¹⁾ aufgestellte Regel, daß bei der Nachbarstellung von Methyl oder Methylen zur Carbonylgruppe stets nur eine Form, und zwar die des „Pseudoxims“ (Formel II), gebildet werde, trifft hier also nicht zu.

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1626 u. 2342.

M. Busch: „Über die Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Thiosemicarbaziden.“

Bei der Einwirkung von Aldehyden auf 1.4. Diphenylthiosemicarbazid in alkoholischer Salzsäure erhält man Hydrochloride von intensiv gelber Farbe, während die zugehörigen Basen schön rot erscheinen. Entgegen der früheren Anschauung verläuft die Reaktion folgendermaßen:



Die roten Basen (III), „Aryl-azothiazidimethine“, erleiden in Lösung, innerhalb einer gewissen Zeit auch in kristallisiertem Zustand, eine intramolekulare Umlagerung, wobei die schon auf anderen Wegen gewonnenen sehr beständigen, hochschmelzenden Endothio-triazole entstehen:

