

## 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
2,5149 „ „ 0,3274 „ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
6. 1,9143 „ „ 0,2298 „ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
2,5710 „ „ 0,3070 „ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
7. 1,9650 g Substanz ergaben 0,3471 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
1,0268 „ „ 0,0353 „ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
8. 1,6330 „ „ 0,1487 „ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
2,0361 „ „ 0,1834 „ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
9. 0,4534 „ „ 0,0469 „ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
10. 0,1058 „ „ 0,0450 „ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
11. 0,6676 „ „ 0,0382 „ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
12. 0,1319 „ „ 0,3394 „ CO<sub>2</sub> und 0,1082 g H<sub>2</sub>O.
13. 0,1749 „ „ 0,4116 „ CO<sub>2</sub> „ 0,1315 „ H<sub>2</sub>O.

[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:

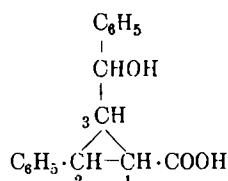
1. Alicyclische Verbindungen: a) Cyclopropanreihe. b) Cyclobutanreihe. c) Cyclopentanreihe. d) Cyclohexanreihe: Allgemeines, Kohlenwasserstoffe, Oxy- u. Oxoverbindungen, Carbonsäuren, Terpene und Campher.
- e) Cycloheptanreihe. f) Höhere Ringsysteme.

## II. Isocyclische Reihe.

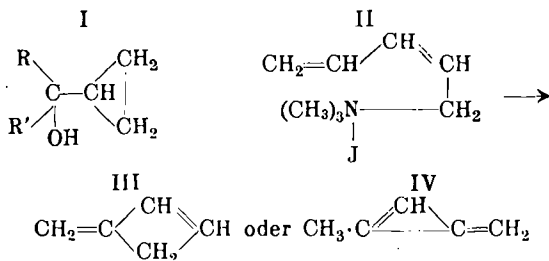
## 1. Alicyclische Verbindungen.

## a) Cyclopropanreihe.

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



Abbau von  $\epsilon$ -Truxillsäure auftreten, den Cyclopropanring durch Behandlung mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 Ringverengung sich auf derselben Seite des Ringes befinden, auf der sie in den Truxill- bzw. Truxinsäuren lagen. — Trimethylverbindungen vom Typus I stellt P. Bruylants<sup>2)</sup> aus Cyclopropan-carbonsäureester bzw. -ketonen mit Hilfe von Mg-Hal-Alkyl her. — N-Dimethylpiperidin-jodmethylat (II) gibt nach J. v. Braun und Mitarbeitern<sup>3)</sup> mit KOH Pirylen III oder IV.



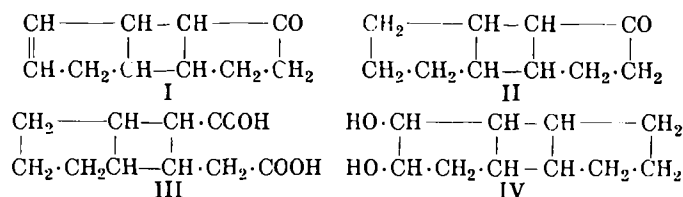
## b) Cyclobutanreihe.

R. Kuhn und Mitarbeiter<sup>4)</sup> können cis- und trans-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure voneinandertrennen. — Äthylidenmalonester gibt nach J. Vogel<sup>5)</sup> bei der Reduktion mit AlHg  $\beta,\gamma$ -Dimethylbutan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäureester, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OCO)<sub>2</sub>:CH.CH(CH<sub>3</sub>).CH(CH<sub>3</sub>).CH:(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, dessen Natriumverbindung

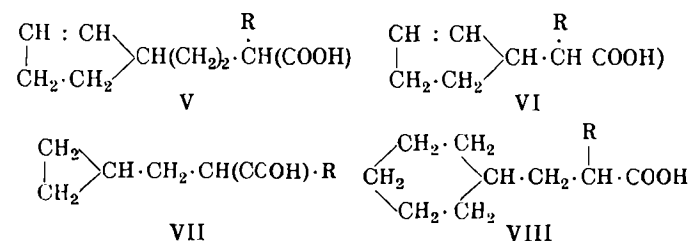
mit Brom in 2,3-Dimethylcyclobutan-1,1,4,4-tetracarbonsäureester übergeht. Daraus sind durch Verseifung und CO<sub>2</sub>-Abspaltung zwei stereoisomere Cyclobutandicarbonsäuren gewinnbar<sup>6)</sup>. —

## c) Cyclopentanreihe.

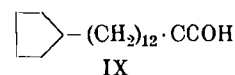
H. Wieland und Mitarbeiter<sup>7)</sup> führen Dicyclopentadien in das Keton (I) über, das sich nach Hydrierung zu II zur Säure III oxydieren läßt. Die Oxydation des Glykols IV, entstanden aus dem Oxyd oder dem Diacetat in zwei stereoisomeren Formen, ergibt eine der Verbindung III isomere Säure.



Ausgehend von Cyclopentenylchlorid stellen J. A. Arvin und R. Adams<sup>8)</sup>  $\Delta^2$ -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 Mitarbeiter<sup>9)</sup> endgültig Formel IX festlegen; Hydnocarpsäure hat entsprechend zwei Kohlenstoffatome weniger in der Seitenkette. Die Synthese



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.

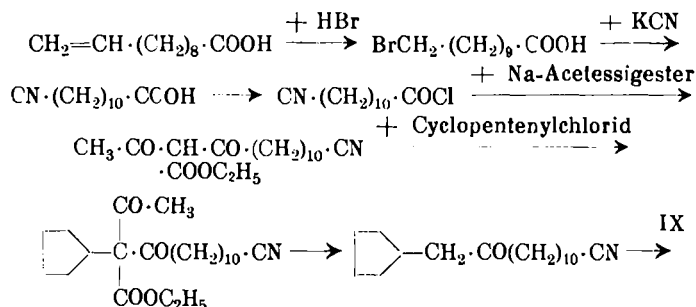
5) Journ. chem. Soc. London 1927, 1985.

6) LIEBIGS Ann. 446, 13.

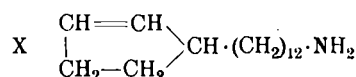
7) Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2934, 2940; 50, 1475, 1503, 1790, 1983, 2297.

8) Ebenda 47, 2727.

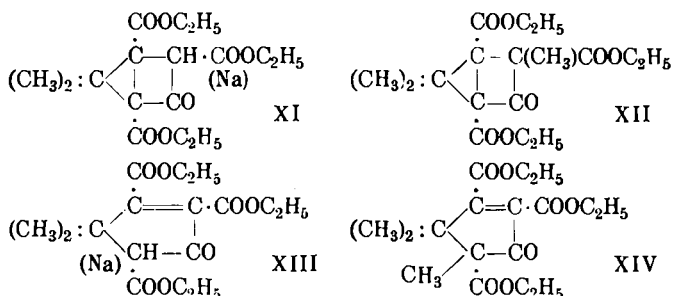
der Chaulmoograsäure führen G. A. Perkins und A. O. Cruz<sup>9)</sup> nach folgendem Schema durch:



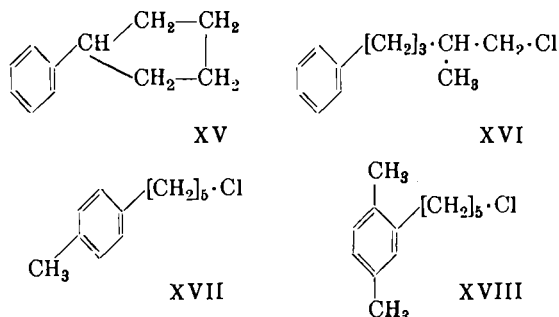
C. Naegeli und Mitarbeiter<sup>10)</sup> bauen Chaulmoograsäure (IX) nach Curtius zum Homohydnocarpylamin (X) ab.



Chaulmoogrylessigsäure läßt sich nach R. Adams aus dem Chaulmoograsäureester über den Alkohol und den Chaulmoogrylmalonester synthetisieren. Ferner gelingt die Überführung des Chaulmoograsäureesters in Chaulmoogrylamin, Homochaulmoograsäure und Homohydnocarpsäure<sup>11)</sup>. — Die Synthese der Dihydrochaulmoograsäure geht von Cyclopentylmagnesiumbromid und  $\mu$ -Oxododecan- $\alpha$ -carbonsäuremethylester aus; diejenige der Hydnocarpsäure vom Cyclopentylmethylenmagnesiumbromid und  $\mu$ -Oxononan- $\alpha$ -carbonsäuremethylester<sup>12)</sup>. — Nach N. J. Toivonen<sup>13)</sup> müssen die von Perkin jr., Thorpe und Walker<sup>14)</sup> bicyclisch formulierten Verbindungen XI und XII als Monocyclen gemäß XIII und XIV aufgefaßt werden. —



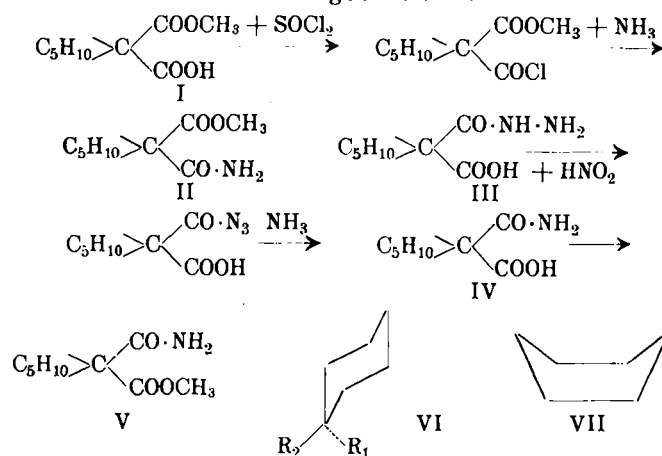
Die Friedel-Crafts-Reaktion mit nichtaromatisch gebundenem Wasserstoff führt nach J. v. Braun mit Mitarbeitern<sup>15)</sup> für das  $\epsilon$ -Phenyl-amylenchlorid zu XV; von den Homologen XVI, XVII und XVIII ergibt XVI den entsprechenden Methylcyclopentanring XVII neben dem Cyclopentanring auch den an den Benzolkern angegliederten, XVIII nur diesen.



## d) Cyclohexanreihe.

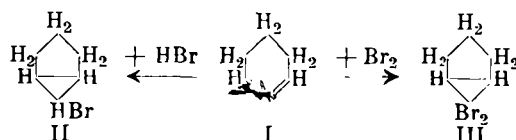
### Allgemeines.

Da den von Skita und von v. Auwers zur Konfigurationsbestimmung raumisomerer hydroaromatischer Verbindungen aufgestellten Sätzen, wonach 1. bei Hydrierungen und Reduktionen in saurer Lösung cis-, in alkalischer trans-Formen sich bilden, und 2. cis-Formen höhere D- und n-Werte, jedoch niedrigere Molekularrefractionen als trans-Formen besitzen, keine strenge Allgemeingültigkeit zukommt, bleibt zur Konfigurationsbestimmung als sicherstes Hilfsmittel nach K. v. Auwers<sup>16)</sup> nur die Lehre vom asymmetrischen C-Atom. Da aus Mesoform und optischen Antipoden der Racemform die Konfiguration eindeutig zu ermitteln ist, müßten in Fällen, die Mesoformen ausschließen, Umwandlungsprodukte oder funktionelle Derivate untersucht werden. Dies wird für einige Methylcyclohexanole und -hexylamine in Angriff genommen. — Da in der Reaktionsfolge I—V nach W. A. Wightman<sup>17)</sup> die Endprodukte II und V identisch sind, kann der Cyclohexanring nicht die starre Raumstruktur VI besitzen, sondern er muß nach VII gebaut sein.

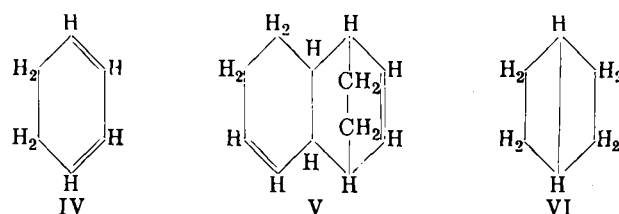


### Kohlenwasserstoffe.

Nach C. W. A. Lely<sup>18)</sup> soll Dihydrobenzol auch in einer dritten, eine Allenbindung aufweisenden Form I existieren. Die HBr- bzw. Br2-Addition würde sich ge-



mäß II und III vollziehen. — 1,2-Dihydrobenzol IV polymerisiert sich mit FeCl<sub>3</sub> nach F. Hofmann und P. Damm<sup>19)</sup> zu einem flüssigen Dimeren, für das Formel V angenommen wird. — Aus cis-1,4-Dibromcyclo-



hexan erhalten N. Zelinsky und Mitarbeiter<sup>20)</sup> mit Natrium Bicyclo-[0,2,2]-hexan (VI).

<sup>9)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 49, 517, 1070.

<sup>10)</sup> Helv. chim. Acta 11, 609.

<sup>11)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2393, 2395, 2444.

<sup>12)</sup> Ebenda 48, 1074, 1080/89.

<sup>13)</sup> Ann. Acad. Scientiarum Fennicae, Serie A 29, Nr. 20.

<sup>14)</sup> Journ. chem. Soc. London 79, 729, vgl. Teil A.

<sup>15)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2551, 2557.

<sup>16)</sup> Sitzungsber. d. Ges. z. Beförderung d. ges. Naturwiss. zu Marburg 62, Nr. 4, 113.

<sup>17)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 2541; 127, 1421.

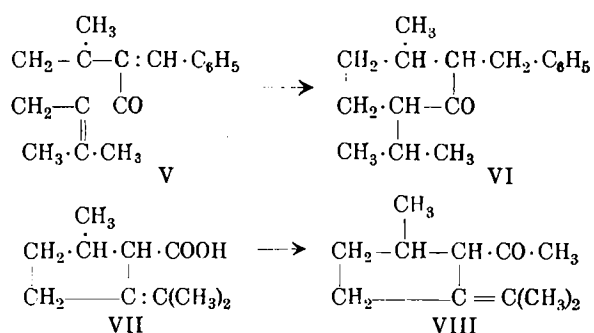
<sup>18)</sup> Chem. Weekbl. 22, 501.

<sup>19)</sup> Mitt. a. d. Schles. Kohlenforschungsinstit. d. Kaiser Wilhelm-Ges. 2, 97.

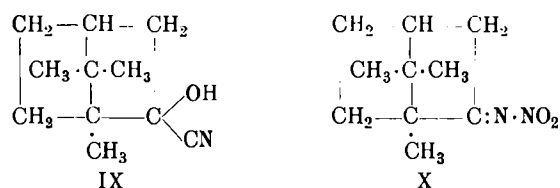
<sup>20)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1102.

<sup>33)</sup> Ebenda 1926, 62.

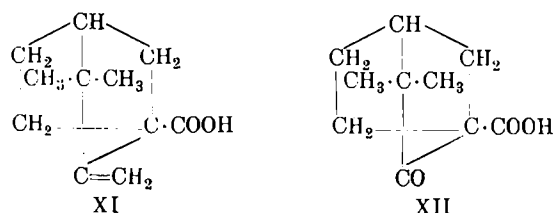
Als den Hauptbestandteil der Essenz aus Muskat-salbei entdecken Y. Volmar und A. Jermstadt<sup>34)</sup> das Sclareol,  $C_{54}H_{88}O_3$ , das als Oxydationsprodukte die nicht saure Verbindung  $C_{17}H_{30}O_2$  und die einbasische Säure  $C_{15}H_{22}O_2 \cdot COOH$  liefert. — Aus dem Neu-Seeländischen Ngaio-Baum extrahiert F. H. McDowall<sup>35)</sup> 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 Ngaol reduzierbar. — Lupeol aus Bresk geht nach K. A. Vesterberg und Mitarbeiter<sup>36)</sup> durch Wasser-entziehung in das Triterpen Lupeylen,  $C_{30}H_{48}$ , über und ähnelt dem  $\beta$ -Amyrilen, ohne damit identisch zu sein. — H. Rupe und Mitarbeiter<sup>37)</sup> 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.



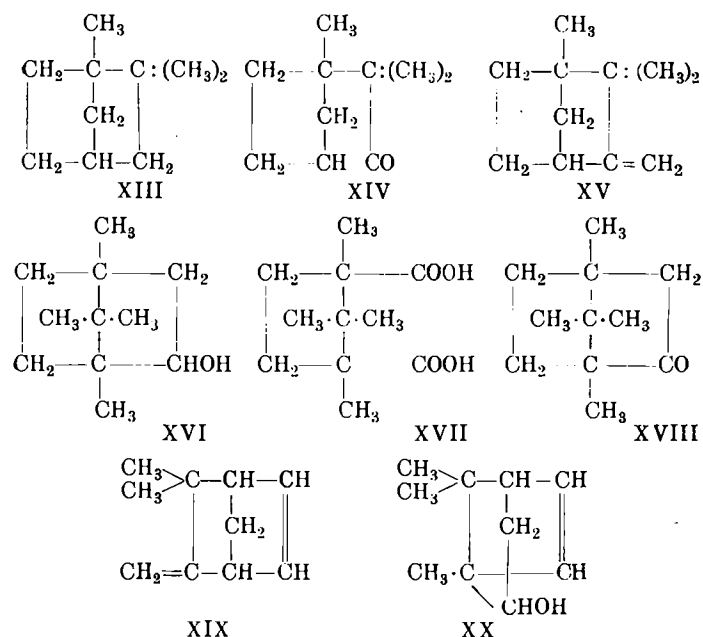
Nach G. Dupont und J. Dubourg<sup>38)</sup> ist  $\alpha$ -Sapinsäure aus dem Harz von *Pinus maritima*, das an primären Säuren 9% Dextro-, 2% Lävopimarsäure, 21%  $\beta$ - und 49%  $\alpha$ -Sapinsäure enthält, mit Aleppinsäure identisch. — G. Rouin<sup>39)</sup> oxydiert Abietinsäure mit Permanganat und erhält Tetraoxyabietinsäure. Die Brenzreaktion der Abietinsäure liefert d-Pyroabietinsäure, eine durch Verschiebung einer Doppelbindung entstandene isomere Säure. Die aus Aleppokolophonium durch Isomerisierung erhaltene Abietinsäure gibt ein Dibromhydrat, das mit dem aus amerikanischem Kolophonium erhaltenen anscheinend übereinstimmt. Aus den linksdrehenden Gemischen des Harzes von *Pinus Laricio* wird l-Pimarsäure gewonnen<sup>40)</sup>. — Camphercyanhydrin IX, das durch HCN-Anlagerung an Campher nicht darstellbar ist, gewinnen J. Houben und Mitarbeiter<sup>41)</sup> aus Camphernitrimin X, das mit  $\text{NH}_3$  in Campherimin übergeht. Dieses lagert HCN an zum Aminonitril, in welchem die Aminogruppe mit  $\text{HNO}_2$  gegen OH auswechselbar ist. Auch Fenchon- und Menthoneyanhydrin sind über die Imine darstellbar.



Camphen-1-carbonsäure kann mit HCl in 2-Cl-camphen-carbonsäure, aus der sie entstanden ist, zurückverwandelt werden<sup>42)</sup>. 6-Oxycamphan-2-carbonsäure geht



bei der Oxydation in Campher-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 Camphenilonecarbonsäure XII oxydierbar. — Auf Grund der Nitrierungsergebnisse an  $\beta$ -Camphenilan und weiterer Umsetzungen halten S. Nametkin und Mitarbeiterin<sup>43)</sup> die bisherige Formel für diesen Kohlenwasserstoff für unzutreffend; sie geben ihm vielmehr Form XIII; dem  $\beta$ -Methyl-



camphenilon kommt dann Formel XIV, dem  $\beta$ -Methylcamphen XV, dem  $\beta$ -Methylisoborneol XVI, der Methylcamphersäure XVII und dem Methylcampher XVIII zu. Durch erschöpfende Methylierung von  $\alpha$ -Aminocamphen und Abspaltung von Trimethylamin entsteht Isocamphodien XIX, das sich mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Eisessig zum Essigester des Bornylenol genannten Alkohols umlagert (XX<sup>44)</sup>).

#### e) Cycloheptanreihe.

R. Escourrou<sup>45)</sup> 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 Mitarbeitern<sup>46)</sup> vgl. Teil A. — Die Arbeiten von J. Vogel<sup>47)</sup> über Synthesen cyclischer Verbindungen bringen Beiträge zur Ingold'schen 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 stereois-

<sup>34)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 186, 517, 783.

<sup>35)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2200; 1927, 731.

<sup>36)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 660.

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

<sup>38)</sup> Chim. et Ind. 19, Sond.-Nr. 555.

<sup>39)</sup> Bull. Inst. Pin. 1928, 197, 221.

<sup>40)</sup> Ebenda 1928, 121.

<sup>41)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 586.

<sup>42)</sup> Ebenda 59, 2285.

<sup>43)</sup> LIEBIGS Ann. 459, 144.

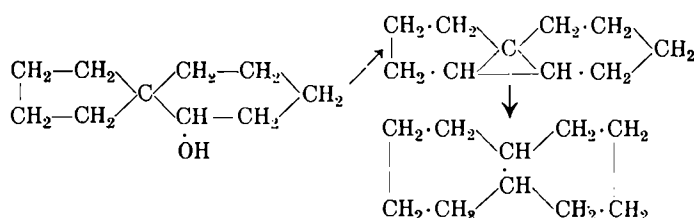
<sup>44)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1491.

<sup>45)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 43, 1088, 1101, 1204.

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

<sup>47)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 2010, 2032.

meren Dekaline und deren Derivate<sup>48)</sup>. N. Zelinsky und Mitarbeiter<sup>49)</sup> dehydrogenisieren Dekalin durch Überleiten über platiniierte, 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 Dicyclopentyl-derivate; die ihnen entsprechenden Halogenide erleiden bei der Reduktion Umlagerung zum System des Dekahydronaphthalins.



Nach O. Diels und Mitarbeitern<sup>50)</sup> sind die von Albrecht<sup>51)</sup> und von Staudinger<sup>52)</sup> 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-

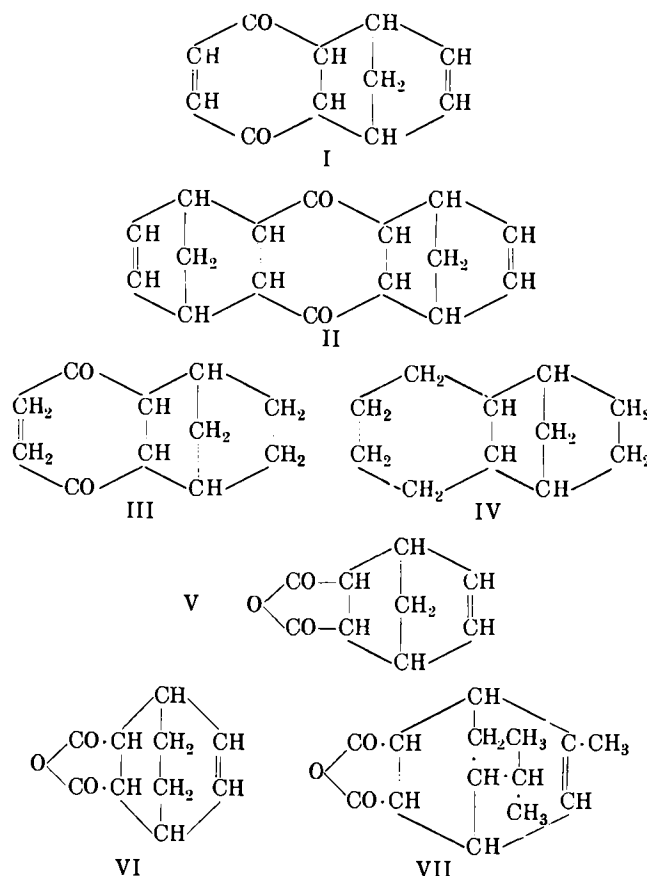
<sup>48)</sup> Vgl. F. W. Kay u. N. Stuart, Journ. chem. Soc. London 1926, 3038.

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

<sup>50)</sup> LIEBIGS ANN. 460, 98.

<sup>51)</sup> Ebenda 348, 31 [1906].

<sup>52)</sup> 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  $\alpha$ -Naphthochinon an zu  $\Delta^2$ -Tetrahydroanthrachinon. Auch Malein-, Citracon-, Itaconsäureanhydrid 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.

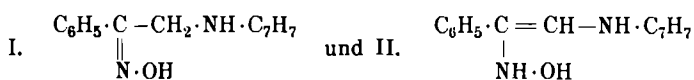
Sitzung am 10. Januar 1930. G. Herzberg, Univ. Bristol: „Die Bedeutung der modernen Spektroskopie für die Chemie.“

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-Ultraviolett.“

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

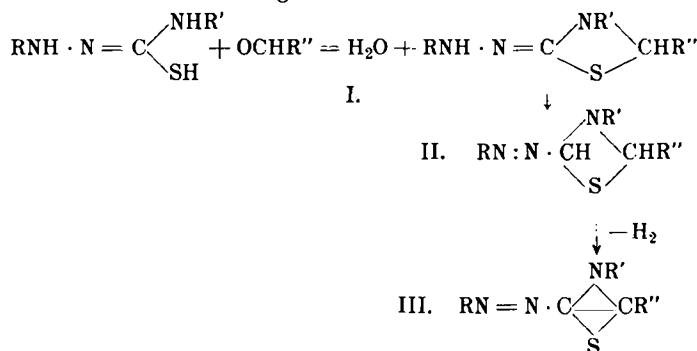


sind. Die von Th. P. Raikowa<sup>1)</sup> aufgestellte Regel, daß bei der Nachbarstellung von Methyl oder Methylen zur Carbonylgruppe stets nur eine Form, und zwar die des „Pseudoxims“ (Formel II), gebildet werde, trifft hier also nicht zu.

<sup>1)</sup> 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-azo-thiazdimethine“, 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:

