

aus, der, aus verd. Alkohol umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 127° bildet. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief blau, mit Chlorkalk nicht.

0.0508 g Sbst.: 0.1194 g CO_2 , 0.0331 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 64.26, H 7.20. Gef. C 64.10, H 7.29.

Einwirkung von Diazo-methan auf Olivetorsäure: Die Lösung von 1 g Olivetorsäure in 50 ccm Aceton wird, unter Zusatz einiger Tropfen Methanol, mit ätherischem Diazo-methan (aus 10 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt. Nach 3 Tagen wird wieder dieselbe Menge Diazo-methan hinzugefügt und 2 Tage stehen gelassen, wobei die Eisenchlorid-Reaktion vollständig verschwindet. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein sirupöser Rückstand, der, nach dem Waschen mit Petroläther aus Alkohol umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 94° bildet; eine Mischprobe mit Dimethyl-olivetonid zeigt keine Depression des Schmelzpunktes. Roh-ausbeute 0.5 g. Die Petroläther-Lösung hinterläßt beim Verdampfen einen öligen Rückstand, der beim Destillieren fast konstant bei 175° (5 mm) siedet und sich als identisch mit dem Dimethyläther-olivetol-carbonsäure-methylester erweist.

0.0552 g Sbst.: 0.1372 g CO_2 , 0.0418 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 67.62, H 8.33. Gef. C 67.79, H 8.47.

95. H. Hopff: Über Friedel-Craftssche Synthesen in der aliphatischen und hydro-aromatischen Reihe.

[Aus d. Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 13. Februar 1932.)

Vor kurzem¹⁾ konnten wir zeigen, daß die Friedel-Craftsschen Keton-Synthesen, die bisher als ein Monopol der aromatischen Verbindungen galten, fast ebenso leicht auch in der aliphatischen und hydro-aromatischen Reihe durchführbar sind. Die diesbezüglichen Versuche liegen mehrere Jahre zurück und sind bereits vor längerer Zeit in verschiedenen Patentschriften²⁾ veröffentlicht worden. Nun haben kürzlich Nenitzescu und Jonescu³⁾, denen die erwähnten Patentschriften entgangen waren, eine Arbeit veröffentlicht, die sich in einigen Punkten mit unserer Arbeit überschneidet. Da die Ergebnisse der erwähnten Forscher teilweise von den unsrigen abweichen, möchten wir hierzu Stellung nehmen.

Wir hatten seinerzeit das Einwirkungsprodukt von Acetylchlorid auf Cyclohexan bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid als Cyclohexyl-methyl-keton angesprochen. Als solches hätte diese Verbindung bei der Oxydation Hexahydro-benzoesäure liefern müssen. Wie Nenitzescu und Jonescu zeigen konnten, entsteht dabei aber 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1). Wir haben die Versuche der beiden Autoren an unseren Präparaten nachgeprüft und bestätigt gefunden. Es tritt also bei der Reaktion des Acetylchlorids mit dem Cyclohexan eine Ringverengung ein. Dieses Ergebnis ist überraschend, da wir in Übereinstimmung mit Nenitzescu und Jonescu feststellten, daß Cyclohexan mit Alu-

¹⁾ B. 64, 2739 [1931].

²⁾ Engl. Pat. 310438; Engl. Pat. 327411; Dtsch. Reichs-Pat. 512718, eing. 5. 11. 1927; Dtsch. Reichs-Pat. 520154, eing. 30. 11. 1927.

³⁾ A. 491, 206 [1931].

miniumchlorid allein unter den gegebenen Reaktions-Bedingungen vollständig unverändert blieb.

Diese leichte Umlagerung des Sechsrings in den Fünfring unter den Bedingungen der Friedel-Craftsschen Reaktion ließ es möglich erscheinen, daß auch bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Cyclohexan eine Ringverengerung stattfindet. In diesem Falle konnte das Reaktionsprodukt nicht, wie wir angenommen haben, Hexahydro-benzaldehyd sein. Wir haben unsere Versuche unter diesem neuen Gesichtspunkt nochmals nachgeprüft und festgestellt, daß das Reaktionsprodukt von Cyclohexan mit Kohlenoxyd Keton-Natur besitzt, und zwar erwies es sich als identisch mit 1-Methyl-cyclohexanon-(2). Eine Ringverengerung ist in diesem Falle somit nicht eingetreten, dagegen ist auch hier eine Methylgruppe aus dem Kern in die Seitenkette gewandert.

Zwischen aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht also in ihrem Verhalten bei der Friedel-Craftsschen Synthese ein prinzipieller Unterschied: Die aromatischen Kohlenwasserstoffe geben mit Kohlenoxyd die nächsthöheren Aldehyde, mit Säurechloriden die entsprechenden Ketone, wobei in beiden Fällen der Sechsring erhalten bleibt; die gesättigten hydro-aromatischen und aliphatischen Verbindungen liefern sowohl mit Kohlenoxyd wie mit Säurechloriden Ketone, wobei eine Methylgruppe in die Nachbarstellung zur Carbonylgruppe wandert. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd entstehen neben den Ketonen immer in beträchtlicher Menge auch die nächsthöheren Carbonsäuren.

Beschreibung der Versuche.

1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan: 20 g des aus Cyclohexan und Acetylchlorid erhaltenen Öles vom Sdp. 170–175⁰⁴) wurden kurze Zeit mit einer Lösung von 20 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 20 g kryst. Natriumacetat in wenig Wasser geschüttelt. Die erhaltenen Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 161–162⁰. 20 g dieses Semicarbazons wurden mit 30 g krystallisierte Oxalsäure und 100 ccm Wasser im Dampf destilliert. Das übergegangene Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Vertreiben des Äthers unter Verwendung einer Widmer-Spirale fraktioniert. Farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch; Sdp.₇₅₀ 168⁰.

2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1): 25 g 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan wurden nach der von Nenitzescu und Jonescu⁵⁾ angegebenen Vorschrift mit Hypobromit oxydiert. Es wurden 22 g der Säure vom Sdp.₁₀ 108⁰ erhalten. Das Amid der Säure schmolz bei 153–154⁰.

1-Methyl-cyclohexanon-(2): 30 g des aus Cyclohexan und Kohlenoxyd erhaltenen Öles vom Sdp. 166–167⁰⁶⁾ wurden auf übliche Weise in das Semicarbazon übergeführt und dieses aus Methanol umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 189⁰. Das Semicarbazon wurde mit Oxalsäure gespalten und das erhaltene Öl fraktioniert. Farblose Flüssigkeit von pfefferminz-ähnlichem Geruch. Sdp. 162–163⁰, $d_4^{20} = 0.9245$, $n_D^{20} = 1.4475$.

⁴⁾ B. 64, 2743 [1931].

⁵⁾ A. 491, 207 [1931].

⁶⁾ B. 64, 2743 [1931].

1-Methyl-cyclohexanon-(2), das wir uns durch Oxydation des entsprechenden Methyl-cyclohexanols darstellten, zeigte folgende Konstanten: Sdp. 162—163°, $d_4^{20} = 0.9252$, $n_D^{20} = 1.4477$. Das auf üblichem Wege dargestellte Oxim zeigte den von Wallach⁷⁾ angegebenen Schmp. 43°. Der Misch-Schmp. der Semicarbazone der beiden Körper zeigte keine Depression.

96. Karl Freudenberg und Werner Kuhn: Die Hydrolyse der Polysaccharide.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg¹⁾ u. d. phys.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. Februar 1932.)

Eine Mitteilung von F. Klages²⁾ aus dem Laboratorium von K. Hess veranlaßt uns, an dieser Stelle etwas genauer auf einige Betrachtungen einzugehen, die sich an unsere früheren Messungen und Berechnungen der Hydrolyse von Cellulose und Stärke anschließen³⁾.

Die Frage, welche bei der experimentellen und theoretischen Behandlung gestellt wurde, lautete: Lassen sich die Erscheinungen, die bei dem hydrolytischen Abbau der Cellulose und der Stärke beobachtet werden (Ausbeute an Biose, Zahl der freien Aldehydgruppen und optische Drehung) in vollständiger gegenseitiger Übereinstimmung mit der Vorstellung vereinigen, daß Cellulose und Stärke aus sehr langen Ketten aufgebaut sind, und sind deren Glieder 1) in einheitlicher Weise nach der Art der Cellobiose bzw. Maltose-Bindung vereinigt, oder 2) alternieren mit diesen Bindungen andere?

Diese zweite Alternative konnte ausgeschlossen werden: Wenn zwei Bindungen k_a und k_b alternierend vorliegen würden, und k_1 , der bei der Spaltung der Biose beobachteten Reaktionskonstante entspricht, so müßte, falls k_a als sehr klein angenommen wird, die zu Beginn der Reaktion beobachtbare Spaltungs-Geschwindigkeit mindestens halb so groß wie k_b sei. Bei der Cellulose ist aber die Anfangs-Konstante ungefähr gleich $\frac{1}{3}$ der Cellobiose-Konstante, also kleiner als $k_1/2$ gefunden worden. Außerdem dürfte die in diesem Falle zu 100% entstehende Biose keine Cellobiose sein, sondern sie müßte die Reaktionskonstante k_a besitzen. Da die Anfangskonstante bei der Stärke ebenfalls kleiner ist als die Konstante der Maltose, müßte neben dieser in überwiegender Menge ein anderes Disaccharid mit erheblich kleinerer Reaktionskonstante gebildet werden. Die formelmäßige Entwicklung dieser Alternative wurde von W. Kuhn in Formel (12) seiner Arbeit⁴⁾ zwar angegeben, aber nicht weiter diskutiert, weil schon vor 11 Jahren in der ersten

⁷⁾ A. 329, 376 [1903].

¹⁾ 17. Mitteil. über Lignin u. Cellulose, 16. Mitteil. (Lignin): Cellulose-Chemie 12, 263 [1931].

²⁾ B. 65, 302 [1932].

³⁾ a) K. Freudenberg, B. 54, 770 [1921]; b) W. Kuhn, B. 63, 1503 [1930]; c) K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, Fr. Bolz u. G. Steinbrunn, B. 63, 1510 [1930]; d) K. Freudenberg, Journ. chem. Soc. Ind. 32, 287 [1931]. Vergl. auch K. Freudenberg, Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1928, 19. Abhandl. S. 8. Dort soll es in der vorletzten Zeile heißen „hierüber“ und „langwierig“. ⁴⁾ l. c. 3b).