

unter verminderem Druck destilliert und die bei 185—188°/80 mm siedende Fraktion gesammelt. Sie entfärbte Permanganat und Brom.

0.1412 g Sbst.: 0.3221 g CO₂, 0.099 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₄. Ber. C 62.2, H 7.55. Gef. C 62.18, H 7.8.

Δ⁴-Cyclopenten-dicarbonsäure-(1.3).

3 g des Esters wurden mit 40 ccm 10-proz. Kalilauge auf dem Wasserbade verseift. Nach Ansäuern und Ausziehen mit Äther blieben prächtige Krystalle, die nach Umlösen aus heißem Wasser bei 160—161° schmolzen und Permanganat entfärbten. Die Säure ist durch Natriumamalgam oder Natrium und Alkohol nicht reduzierbar und addiert HBr nur schwierig.

0.1038 g Sbst.: 0.2049 g CO₂, 0.048 g H₂O. — 0.191 g Sbst. verbr. 20.2 ccm 1.206-n. NaOH.

C₇H₈O₄. Ber. C 53.8, H 5.1, Äquiv.-Gew. 78. Gef. C 53.9, H 5.18, Äquiv.-Gew. 78.4.

Oxydation zu Glutarsäure: Eine Lösung von 6 g der Säure in Aceton wurde langsam mit 60 ccm einer wäßrigen Lösung von je 3 g Kaliumpermanganat und Magnesiumsulfat versetzt, wobei die Temperatur unterhalb von 10° gehalten wurde. Der Manganschlamm wurde abfiltriert und mehrmals mit Äther gewaschen. Die Äther-Aceton-Lösung lieferte 5 g einer halbfesten Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Sie wurde bei 10—15° mit einer Lösung von 40 g Chromsäure in 50 ccm Wasser und 70 ccm konz. Schwefelsäure behandelt. Die Umsetzung war bald zu Ende. Nach Ausziehen mit alkoholfreiem Äther wurde mit Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der feste Rückstand kam aus Benzol in der Glutarsäure entspr. Krystallen vom Schmp. 97—98°, die mit dieser keine Schmelzpunkts-Erniedrigung gaben.

362. P. C. Guha und S. Krishnamurthy: Synthetische Versuche in der Thujan-Gruppe, IV. Mitteil.: Synthese von Thujan.

[Aus d. Abteil. für organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]
(Eingegangen am 22. September 1937.)

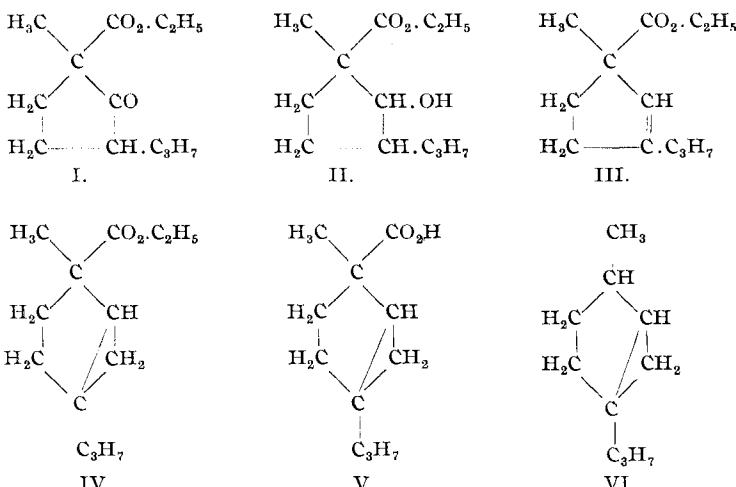
Zur Synthese von Thujan (VI) können drei verschiedene Wege beschritten werden: a) Man bewirkt bei einem passenden Cyclohexanderivat eine direkte Brückenbildung zwischen den C-Atomen 1 und 3; b) man schließt einen Cyclopropanring an ein geeignetes Cyclopentanderivat an oder c) man geht von einem Cyclopropanderivat aus und baut einen Cyclopentanring an. Die Arbeiten nach a) und b) wurden in unserem Laboratorium gleichzeitig in Angriff genommen; die Synthese nach a), ausgehend vom Menthol, ist bereits veröffentlicht worden¹⁾. Die erfolgreiche Synthese des Thujans von einem Cyclopentanderivat aus nach b) ist Gegenstand vorliegender Mitteilung.

1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan-on-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester, bereitet nach Kötz und Schüler²⁾, wurde mittels Natriumamalgams zum sek. Alkohol II reduziert. Dieser Alkohol gab bei der Dehydratation

¹⁾ P. C. Guha u. Bola Nath, B. **70**, 931 [1937].

²⁾ A. **350**, 226 [1906].

mit Phosphorpentoxyd 1-Methyl-3-isopropyl- Δ^2 -cyclopenten-carbonsäure-(1)-äthylester (III). Verb. III setzte sich mit Diazomethan zum 1-Methyl-4-isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexan-carbonsäure-(1)-äthylester (IV) um. Der bicyclische Ester IV wurde zu Thujancarbon-



säure (V) verseift, die bei der Destillation mit Natronkalk unter verminderter Druck Kohlendioxyd verlor und in Thujan (VI) überging.

Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex des synthetischen Produktes stimmten gut überein mit den Werten eines Thujans, das nach Semmler und Feldstein³⁾ aus natürlichem Thujon über das Hydrazon dargestellt worden war. Das synthetische Thujan gab mit konz. Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid-Lösung die leuchtende Rotfärbung, welche Zelinsky und Kasansky⁴⁾ beobachtet haben. Leider ist für einen direkten Vergleich kein charakteristisches krystallisiertes Thujanderivat bekannt.

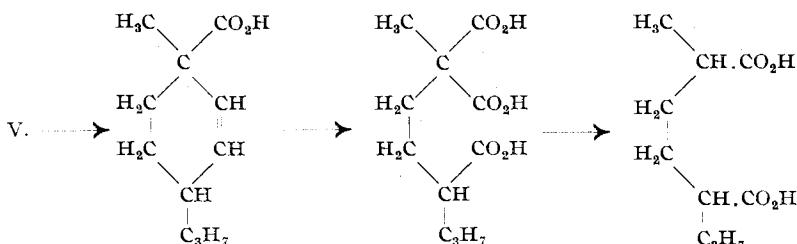
Die Oxydation der Thujancarbonsäure (V) mit Permanganat wurde in der Hoffnung unternommen, an dem die Carboxylgruppe tragenden C-Atom eine Ring-Sprengung zu erzielen und so zu einer Cyclopropan-Säure zu gelangen. Während eine solche nicht erhalten werden konnte, lieferte die Oxydation eine wasserunlösliche Säure vom Schmp. 110°, die sich mit der von Martin⁵⁾ beschriebenen α -Methyl- α' -isopropyl-adipinsäure identisch erwies.

Das unerwartete Verhalten der Thujancarbonsäure gegen Permanganat ist sehr bemerkenswert, da es eine zusätzliche Bestätigung der Cyclohexan-Struktur der aus einem Cyclopentanderivat mit Diazomethan erhaltenen Verb. IV darstellt. Die Entstehung der α -Methyl- α' -isopropyl-adipinsäure kann folgendermaßen erklärt werden:

³⁾ B. 47, 387 [1914].

⁴⁾ Simonsen, *The Terpenes*, Vol. II, S. 6.

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 136, 459 [1903].



Es ist bekannt, daß Thujan mit warmer Permanganatlösung oxydierbar ist; die Oxydationsprodukte sind aber bisher nicht untersucht worden⁶⁾. Wir fanden nun, daß man dabei unter den gleichen Bedingungen wie bei der Oxydation der Thujancarbonsäure ebenfalls α -Methyl- α' -isopropyl-adipinsäure erhält, was anzeigt, daß dieses besondere Verhalten nicht der Anwesenheit der Carboxylgruppe in der Verb. V zuzuschreiben ist, sondern für das Bicyclo-[0.1.3]-hexan-Skelett charakteristisch ist. Es darf angenommen werden, daß sich der Cyclopropanring wie eine Äthylenbindung verhält und der Reaktionsmechanismus dem oben angegebenen ähnlich ist.

Beschreibung der Versuche.

200 g Cyclopentan-on-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester vom Sdp.₁₁ 102° wurden aus 303 g Adipinsäure-diäthylester nach der von Linstead und Meade⁷⁾ verbesserten Methode von Dieckmann dargestellt. Das Verfahren von Kötz und Schüler²⁾ lieferte 1-Isopropyl-cyclopentan-on-(2)-carbonsäure-(1)-ester in guter Ausbeute.

α -Isopropyl-adipinsäure-diäthylester und dessen Cyclisierung zum 3-Isopropyl-cyclopentan-on-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester.

Kötz und Schüler²⁾ bereiteten α -Isopropyl-adipinsäure-ester durch Spaltung von 1-Isopropyl-cyclopentan-on-(2)-carbonsäure-ester mittels Natriumalkoholats in alkohol. Lösung. Die Ausbeute war sehr gering, und das Reaktionsprodukt siedete nicht konstant. Deshalb griffen wir auf das Verfahren von Bouveault und Locquin⁸⁾ zurück, nach welchem es vorteilhafter ist, zuerst α -Isopropyl-adipinsäure durch Behandlung des cyclischen Ketoesters mit überschüssiger alkohol. Kalilauge darzustellen und jene dann zu verestern. Bouveault und Locquin⁸⁾ cyclisierten α -Isopropyl-adipinsäure-diäthylester mittels Natriumamids. Wir fanden es günstiger, molekulares Natrium in Benzol-Lösung zu benutzen und arbeiteten genau so, wie bei der Cyclisierung von Adipinsäure-diäthylester beschrieben wurde; die Ausbeute an 3-Isopropyl-cyclopentan-on-(2)-carbonsäure-(1)-ester vom Sdp.₁₂ 128—129° betrug nach diesem Verfahren 80% d. Th. 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan-on-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester war nach der Methode von Bouveault und Locquin⁸⁾ leichter und in besserer Ausbeute darstellbar als nach Kötz und Schüler²⁾.

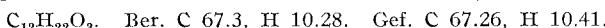
⁶⁾ Simonsen, The Terpenes, Vol. II, S. 7.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **1934**, 940.

⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **8**, 445 [1908].

1-Methyl-3-isopropyl-2-oxy-cyclopentan-carbonsäure-(1)-
äthylester (II).

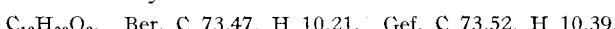
Zur Darstellung arbeiteten wir nach dem von Dieckmann⁹⁾ zur Reduktion seines Cyclopentanon-esters angewandten Verfahren. Ein Gemisch von je 100 ccm Alkohol und Wasser in einem 500 ccm fassenden Dreihalskolben, der mit mechanischem Rührer versehen war, wurde mit 21.2 g Ketoester I versetzt. Durch die Lösung wurde ein lebhafter Kohlendioxydstrom geleitet und im Laufe von 8 Stdn. unter Rühren 400 g 3-proz. Natriumamalgam allmählich zugegeben. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und die Lösung mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Destillieren des Äther-Restes unter verminderter Druck ging die Oxy-Verbindung II bei 153—156°/11 mm als dickes Öl über.



Die Oxy-Verbindung bildet ein Phenyl-urethan, das aus Methanol Krystalle vom Schmp. 144—145° bildet.

1-Methyl-3-isopropyl- Δ^2 -cyclopenten-carbonsäure-(1)-äthylester (III).

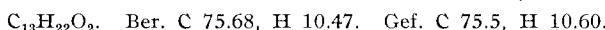
Wir folgten dem Verfahren von Kon und Nargund¹⁰⁾ für die Dehydrierung von β -Oxy-estern. Eine Lösung von 21.4 g Oxy-ester II in 60 ccm Benzol wurde mit 19 g Phosphorpenoxyd versetzt und das Gemisch 3 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt, die Benzol-Lösung getrocknet und destilliert. Der zurückgebliebene Ester ging beim Destillieren unter verminderter Druck bei 113—118°/11 mm über. Ausb. 10.1 g. Entfärbte Permanganat und Brom. Das bei 114—115°/11 mm nochmals destillierte Produkt war analysenrein.



Da die zugehörige ungesättigte Säure unbekannt war, wurde zur Charakterisierung eine kleine Menge davon dargestellt. Der Ester III wurde durch 48-stdg. Aufbewahren mit 5-proz. alkohol. Kalilauge in der Kälte verseift. Die auf tibliche Weise isolierte Säure kommt aus heißem Wasser in Tafeln vom Schmp. 56°. Sie nimmt leicht ein Mol. Brom auf unter Bildung eines aus Alkohol krystallisierenden Dibromids vom Schmp. 154°.

1-Methyl-4-isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexan-carbonsäure-(1)-äthylester (IV).

19.6 g des Esters III wurden mit einer 4.2 g Diazomethan enthaltenden ätherischen Lösung vermischt und in einer Flasche, deren Stopfen mit einem Capillarrohr versehen war, 2 Wochen im Kühlraum stehen gelassen. Als dann war die gelbe Farbe des Diazomethans verschwunden. Der Äther wurde durch Absaugen entfernt und der Rückstand unter verminderter Druck fraktioniert. Der Hauptteil (10.8 g) ging bei 130—132°/12 mm über. Er war stickstoff-frei, was die Unbeständigkeit der zuerst entstandenen Pyrazolin-Verbindung anzeigt. Im Destillationskolben blieben wenige Gramm eines schweren viscosen Öls, das nicht weiter untersucht wurde. Die Hauptfraktion wurde nochmals destilliert und das reine Destillat analysiert.



⁹⁾ A. 317, 65 [1901].

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 2462.

1-Methyl-4-isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexan-carbonsäure-(1)
(Thujancarbonsäure) (V).

10 g Ester IV wurden 24 Stdn. mit 1 Mol. 5-proz. alkohol. Kalilauge stehen gelassen. Nach Entfernung des Alkohols unter vermindertem Druck wurde die erhaltene teigartige Masse in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung sorgfältig mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurde angesäuert und mehrmals mit Äther ausgezogen, der Auszug getrocknet und vom Äther befreit. Eine weitere Portion der Säure konnte durch Abdunsten der wäßr. Mutterlauge und Ätherextraktion gewonnen werden. Die Säure kommt aus Benzol in Krystallen vom Schmp. 93—94°. Ausb. 6 g.

$C_{11}H_{18}O_2$. Ber. C 72.52, H 9.89, Äquiv.-Gew. 182.
Gef. „ 72.48, „ 9.92, „ 180.9.

Thujan (VI).

6 g Säure V, innig gemischt mit 25 g Natronkalk, befanden sich in einem 100-ccm-Destillationskolben mit gut wirkendem Kühler; die Vorlage war mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Bei vorsichtigem Erhitzen mit freier Flamme gingen zuerst einige Tropfen Wasser über, dann kam langsam tropfenweise ein Öl. Die Destillation dauerte ungefähr 3 Stdn. Man entfernte das Wasser von dem übergegangenen Öl, nahm das im Kühler sowie im Hals des Destillationskochens befindliche Öl in Äther auf und trocknete die ätherische Lösung des Gesamtdestillats mit entwässertem Magnesiumsulfat. Der Äther-Rest gab bei der Destillation bei 155—156° 1.4 g einer farblosen Flüssigkeit. Bei etwa 170° gingen noch 2 Tropfen einer Flüssigkeit über, die nicht weiter untersucht wurde. Aus der bei 155—156° siedenden Flüssigkeit wurden bei nochmaliger Destillation 1.2 g reines Thujan erhalten. Der Siedepunkt des synthet. Produktes blieb unverändert nach Beimischung von Thujan, das aus natürlichem Thujon (Schuchardt) dargestellt worden war.

n_D^{20} 1.440, d_{26}^{26} 0.8143 (Semmler und Feldstein³): Sdp. 156—157°, n_D 1.44121, d_{20}^{20} 0.8158.

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.04. Gef. C 86.71, H 13.38.

Oxydation von Thujancarbonsäure (V) zu α -Methyl- α' -isopropyl-adipinsäure.

In einem Rundkolben wurden 50 ccm einer wäßr. Lösung von 10 g kryst. Magnesiumsulfat mit 3 g der Säure V versetzt und unter Erhitzen auf dem Wasserbade allmählich 700 ccm einer 1.5-proz. Permanganat-Lösung zugegeben. Das Gemisch wurde 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, während deren die Permanganatfarbe verschwand. Dann wurde heiß filtriert, das Filtrat auf etwa 300 ccm eingeengt, angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag hatte sich eine geringe Menge eines Niederschlags abgeschieden, der sorgfältig gesammelt, wiederholt mit Wasser gewaschen und aus siedendem Benzol umkrystallisiert wurde. Schmp. 110°. Ausb. 0.2 g. Äquiv.-Gew. 99.8.

Das Dianilid kam aus wäßr. Methanol in prächtigen Nadeln vom Schmp. 230°.

Das Filtrat von der wasserunlöslichen Säure lieferte durch Verdampfen und Ätherextraktion wenig einer halbfesten Masse, die offenbar ein Säure-

gemisch darstellte. Nach Veresterung und fraktionierter Destillation wurden nur wenige Öltropfen erhalten, die nicht weiter untersucht werden konnten.

In genau gleicher Weise wurden 3 g Thujan, die aus Thujon über das Hydrazon dargestellt worden waren, oxydiert und 0.3 g einer Säure (Schmp. 110°; Dianilid, Schmp. 230°) erhalten, die sich mit der α -Methyl- α' -isopropyl-adipinsäure aus dem vorangehenden Versuch identisch erwies.

363. Oskar Glemser: Zur Darstellung von Goethit (α -FeOOH).
XXI. Mitteil. von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive Stoffe¹⁾.

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie und anorg.-chem. Technologie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 25. September 1937.)

Die Darstellung von Goethit (α -FeOOH) wird meist nach J. Böhm²⁾ durchgeführt. Man erhitzt z. B. amorphes Eisenoxydhydrat, das durch Fällen mit Ammoniak aus einer wäßrigen Lösung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ erhalten wird, mit 2-n. KOH 2 Stdn. im Autoklaven auf 140°. Die Methode zeigt aber den Nachteil, daß trotz Einhaltung der Arbeitsvorschriften manchmal kein Goethit, sondern α - Fe_2O_3 erhalten wird, und daß die Herstellung großer Mengen in kurzer Zeit mit den gewöhnlichen Laboratoriumsmitteln schlecht durchzuführen ist. A. Krause und H. Torno³⁾ beobachteten, daß eine kurze Lagerung des amorphen Materials in 2-n. KOH vor der Erhitzung im Autoklaven günstige Wirkung hatte. Dies konnte vollauf bestätigt werden. Außerdem stellten R. Fricke und P. Ackermann⁴⁾ fest, daß nur frisch gefälltes, amorphes Eisenoxydhydrat verwendet werden darf. Nimmt man ein etwas gealtertes Produkt, so entsteht leicht ein Gemisch von α - Fe_2O_3 und α -FeOOH. Das bei der Alterung des amorphen Oxydhydrats schon gebildete α - Fe_2O_3 setzt sich nicht mehr zu α -FeOOH um. Arbeitet man nach Böhm unter Berücksichtigung der Angaben von A. Krause und H. Torno³⁾ sowie von R. Fricke und P. Ackermann⁴⁾, so wird in allen Fällen Goethit erhalten.

Das Debye-Diagramm des nach Böhm hergestellten Goethits zeigt schon recht scharfe Linien bis zu ziemlich hohen Ablenkungswinkeln, ist also verhältnismäßig gut durchkristallisiert (bezügl. der Linienbreiten vergl. R. Fricke und W. Zerrweck⁵⁾). Für die schnelle Darstellung eines solchen α -FeOOH ist aber die Benützung des Autoklaven unnötig. Wir fanden, daß nach obigen Grundsätzen hergestelltes amorphes Eisenoxydhydrat nach 3–4-stdg. Lagerung unter 2-n. KOH durch 2-stdg. Einleiten von Wasserdampf (100°) vollständig in hellgelbes α -FeOOH übergeführt werden kann. „Neutralisiert“ man danach die Kalilauge mit etwas mehr als der berechneten Menge NH_4Cl und wäscht solange aus, bis Cl' im Präparat nicht mehr nachzuweisen

¹⁾ XX. Mitteil. (über aktives Fe) von R. Fricke, O. Lohrmann u. W. Wolf, Ztschr. physik. Chem. (B) **37**, 60 [1937].

²⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **149**, 212 [1925].

³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 98 [1933].

⁴⁾ Ztschr. Elektrochem. **40**, 630 [1934].

⁵⁾ Ztschr. Elektrochem. **43**, 61 [1937].