

bisherigen ständigen Vertreter des Redacteurs, Hrn. Dr. A. Hesse in Leipzig, ein Abkommen getroffen hat, nach welchem Hr. Hesse die Redaction des Centralblatts interimistisch bis zum 1. October ds. Js. führt.

No. 38. Der Vorstand beschliesst, dass bis auf Weiteres der Jahrgang 1901 der »Berichte« nur noch an Abnehmer der gesammten Serie von 1884—1901, für welche ein Preis von 350 Mk. (bezw. bei [der Versendung nach Russland und aussereuropäischen Ländern 385 Mk.) festgesetzt wird, abgegeben werden soll.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 342. W. H. Perkin jun.: Die synthetische Darstellung von Kohlenstoffringen.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 3. Mai 1902.)

Zu allererst möchte ich dem geehrten Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft meinen verbindlichen Dank dafür aussprechen, dass er mich mit der Einladung geehrt und erfreut hat, Ihnen hier einen Vortrag zu halten; ich hoffe, dass es mir gelingen wird, Ihnen das Thema der synthetischen Bildungen von geschlossenen Kohlenstoffketten einigermaassen interessant zu machen.

Das Studium der geschlossenen Kohlenstoffketten beschäftigt die Chemiker schon lange, und es schien eine scharfe Grenze gezogen zwischen den Verbindungen der offenen Kohlenstoffketten und den »aromatischen« oder Benzol-Verbindungen. Dazu trug schon der Umstand bei, dass in der Natur zwischen den Ersteren, z. B. den Zuckerarten, und den Benzolverbindungen, z. B. den ätherischen Oelen, kein Uebergang zu bestehen schien, sowie die Thatsache, dass Versuche zur synthetischen Darstellung von cyclischen Verbindungen mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen gescheitert waren. So gab Rebou<sup>1)</sup> an, dass Trimethylen,



durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Trimethylen dibromid,  $\text{CH}_2 \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$ ., nicht erhältlich sei.

<sup>1)</sup> Rebou, A. ch. [5] 14, 448.

Diese inzwischen als unrichtig erwiesene Angabe, sowie ähnliche negative Resultate führten Victor Meyer<sup>1)</sup> im Jahre 1875 zur Behauptung, dass die Existenz eines Dreikohlenstoffringes sehr unwahrscheinlich wäre.

Nunmehr jedoch ist es bekannte Thatsache, dass nicht nur der Dreikohlenstoffring, sondern auch Ringe mit 4, 5, 7 und 8 Kohlenstoffatomen synthetisch dargestellt werden können, und die scharfe Grenze zwischen den Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette und denen, welche einen aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Ring enthalten, ist aus dem Felde geräumt.

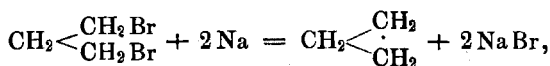
Die vereinten Bemühungen der zahlreichen Chemiker, welche es sich während der letzten zwanzig Jahre zur Aufgabe gestellt haben, das Problem der Ringbildung experimentell zu erforschen, haben der organischen Chemie ein neues weites Gebiet eröffnet, ein Gebiet, auf dem viel geleistet wurde, das jedoch noch immer nur sehr unvollkommen erforscht ist.

In dasselbe gehören auch die Terpene und Campherarten; und was die letzten 15 Jahre in der Erkenntniss der chemischen Beschaffenheit dieser so wichtigen Naturproducte gebracht haben, ist in erster Linie den Untersuchungen über die einfachen Ringverbindungen zu verdanken.

Es dürfte angezeigt sein, dem Gegenstande des Vortrages eine Zusammenfassung der bis heute bekannten synthetischen Darstellungsmethoden der Ringverbindungen voranzuschicken:

I. Die einfachste Methode zur Bildung cyclischer Kohlenwasserstoffe besteht in der Einwirkung von Natrium, Zink oder anderen geeigneten Metallen auf die Dibromsubstitutionsproducte aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

So gelang es Freund<sup>2)</sup>, im Widerspruch zu Reboul<sup>3)</sup>, aus Trimethyldibromid mittels Natrium (oder besser mittels Zink) das Trimethylen darzustellen:



und später wurde aus Hexamethyldibromid durch Erwärmen mit metallischem Natrium (in Xylollösung) das Hexamethylen<sup>4)</sup> erhalten:



Dieselbe Synthese fand zur Darstellung vieler anderer Ringkohlenwasserstoffe Verwendung.

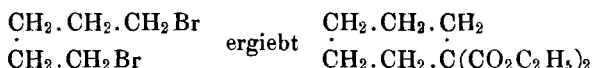
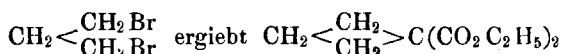
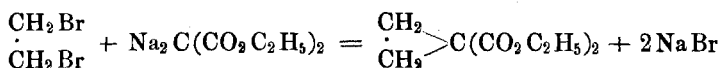
<sup>1)</sup> V. Meyer, Ann. d. Chem. 180, 196.

<sup>2)</sup> Freund, M. 3, 626.

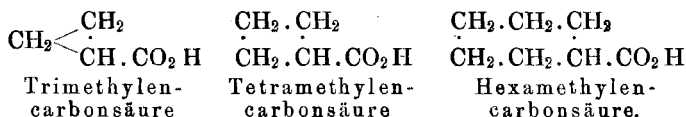
<sup>3)</sup> Reboul, A. ch. [5] 14, 488.

<sup>4)</sup> Haworth, Perkin, Soc. 65, 599.

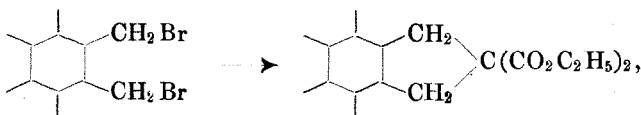
II. Cyclische Carbonsäuren lassen sich synthetisch mit Hilfe von Malonester darstellen. Die Natriumverbindung des Esters wird mit Aethylendibromid, Trimethylen-dibromid oder ähnlichen aliphatischen Dibromiden behandelt<sup>1)</sup>:



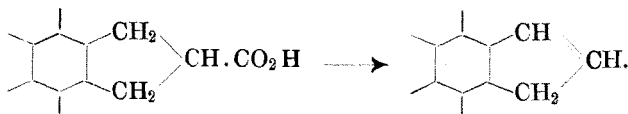
Die so erhaltenen Ester werden durch Hydrolyse in die entsprechenden Dicarbonsäuren übergeführt, welche bei der Destillation unter Entwicklung von Kohlensäure in die Monocarbonsäuren übergehen:



Diese synthetische Methode ermöglichte auch die Darstellung von cyclischen Verbindungen, welche ausserdem den Benzolring<sup>2)</sup> enthalten. So wurde durch Einwirkung von *o*-Xylylendibromid auf Malonester Hydrindendicarbonsäureester erhalten:



der nachher durch Hydrolyse und Kohlensäureabspaltung in Hydrindendicarbonsäure übergeführt wurde. Das Baryumsalz der Letzteren ergab bei der Destillation den Kohlenwasserstoff Inden, der sich mit dem Kohlenwasserstoff identisch erwies, welcher von Krämer und Spilker<sup>3)</sup> aus Steinkohlentheer gewonnen wurde:

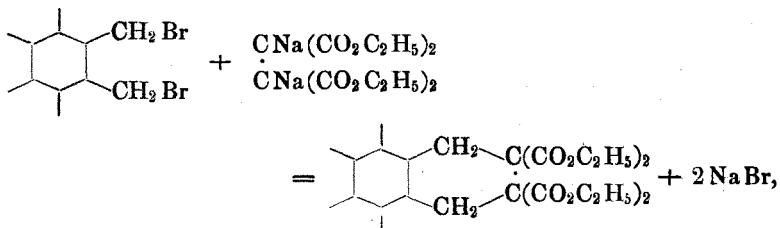


<sup>1)</sup> Perkin, diese Berichte 17, 54 [1884]; Fittig, Röder, Ann. d. Chem. 227, 13.

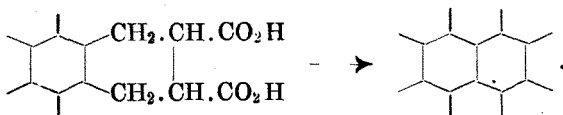
<sup>2)</sup> Baeyer, Perkin, diese Berichte 17, 125 [1884]; Perkin, Révay, Soc. 65, 228.

<sup>3)</sup> Krämer, Spilker, diese Berichte 23, 3276 [1890].

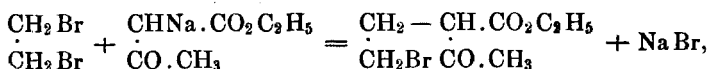
Es gelang ferner, durch eine Modification dieser Methode auf synthetischem Wege Abkömmlinge des Tetrahydronaphtalins<sup>1)</sup> und das Naphtalin selbst zu erhalten. Es wurde *o*-Xylylendibromid auf das Dinatriumsubstitutionsproduct von Aethantetracarbonester zur Einwirkung gebracht:



und der dadurch erhaltene Ester durch Kochen mit Kali unter Abspaltung von Kohlensäure in Tetrahydronaphtalindicarbonsäure übergeführt, deren Silbersalz bei der Destillation Naphtalin ergab:

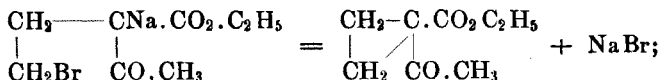


Wenn bei diesen Synthesen der Malonester durch Acetessigester, Benzoylessigester oder Acetondicarbonsäureester ersetzt wird, vollzieht sich die Reaction nicht immer in der gleichen Weise. Wird z. B. Aethylendibromid mit Natriumacetessigester behandelt, so erfolgt zunächst die Bildung von Bromäthylacetessigester<sup>2)</sup>:

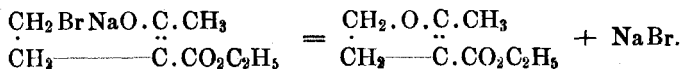


der bei weiterer Behandlung mit Natriumäthylat den folgenden beiden Ringbildungen unterliegt:

a) Bildung von Acetyltrimethylencarbonsäureester<sup>3)</sup>:



b) Bildung von Methylidihydropentencarbonsäureester<sup>4)</sup>:

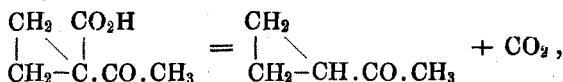


<sup>1)</sup> Baeyer, Perkin, diese Berichte 17, 448 [1884]; Perkin, Soc. 53, 1.

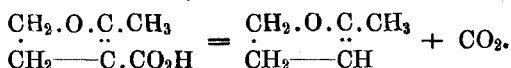
<sup>2)</sup> Perkin, Freer, Soc. 51, 833.

<sup>3)</sup> Perkin, Soc. 47, 850.    <sup>4)</sup> Marshall und Perkin, Soc. 59, 878.

Acetyltrimethylencarbonsäureester ergibt durch Hydrolyse die freie Säure, welche durch Destillation unter Kohlensäureabspaltung in Acetyltrimethylen übergeht:

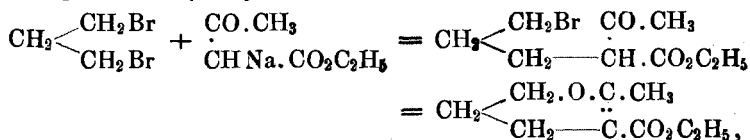


während Methylidihydropentencarbonsäureester in gleicher Weise zum Methylidihydropenton, dem inneren Anhydrid des Acetopropylalkohols,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , führt:

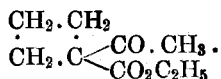


Wirkt Aethylenbromid auf Natriumbenzoylessigester ein, dann vollzieht sich anscheinend die unter a) genannte Reaction unter Bildung von Benzoyltrimethylencarbonsäureester<sup>1)</sup>.

Im analogen Falle, der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumacetessigester, wickelt sich nur der eine Process ab unter Bildung von Methylidihydrohexoncarbonsäureester<sup>2)</sup>:

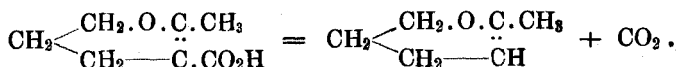


und es entstehen auch nicht einmal Spuren von Acetyltetramethylencarbonsäureester:



In gleicher Weise geht die Reaction unter Verwendung von Benzoylessigester vor sich, wobei Phenylidihydrohexoncarbonsäureester entsteht.

Der Methylidihydrohexoncarbonsäureester ist eine interessante Substanz, weil er durch Hydrolyse in die entsprechende Säure übergeht und diese dann durch Destillation unter Kohlensäureabspaltung Methylidihydrohexon bildet — das innere Anhydrid des Acetylbutylalkohols,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ :

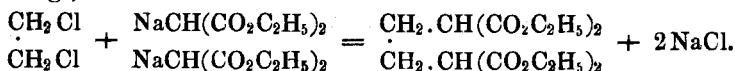


III. Eine weitere Methode, welche sich zur synthetischen Darstellung von Carbonsäuren mit geschlossener Kohlenstoffkette als sehr werthvoll erwies, ist in folgenden Beispielen erläutert:

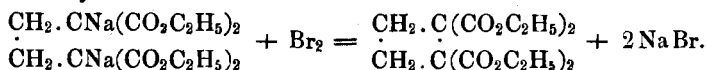
<sup>1)</sup> Perkin, Soc. 47, 840; Freer und Perkin, Soc. 51, 837.

<sup>2)</sup> Perkin, Soc. 51, 709.

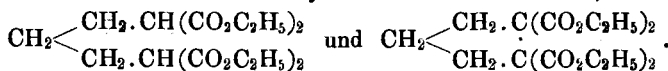
a) Wird Aethylenchlorid in alkoholischer Lösung mit Natriummalonester behandelt, so vollzieht sich zum Theil die folgende Umsetzung<sup>1)</sup>:



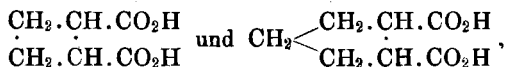
Wird der so erhaltene Butantetracarbonsäureester in die Dinatriumverbindung übergeführt und diese sodann mit Jod oder Brom behandelt, so vollzieht sich eine Ringschliessung unter Bildung von Tetramethylen-tetracarbonsäureester:



b) Aehnlich resultiren aus Trimethylen-dibromid der Pentantetracarbonsäureester und Pentamethylen-tetracarbonsäureester<sup>2)</sup>:

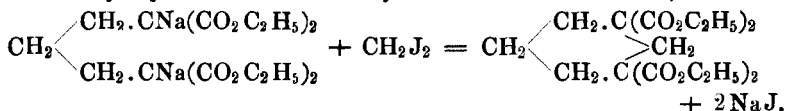


Die unter a) und b) erhaltenen Ester gehen durch Hydrolyse und Kohlensäureabspaltung in Tetramethylen-1.2-dicarbonsäure und Pentamethylen-1.2-dicarbonsäure über:

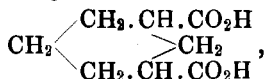


welche beide in wohlcharakterisirten *cis*- und *trans*-Modificationen existiren.

Pentantetracarbonsäureester wurde auch für andere Synthesen vortheilhaft verwerthet. Seine Dinatriumverbindung setzt sich nämlich mit Methylenejodid zum Hexamethylen-tetracarbonsäureester<sup>3)</sup> um:



Derselbe erwies sich als besonders interessant, weil er durch Hydrolyse und Kohlensäureabspaltung in die *cis*- und *trans*-Modificationen von Hexahydroisoptalsäure verwandelt werden konnte,



in die Säuren nämlich, die bald nachher von Baeyer und Villiger<sup>4)</sup> durch Reduction von Isophtalsäure gewonnen wurden.

IV. Eine Methode zur Darstellung cyclischer Glykole beruht auf der Beobachtung, dass durch Reduction gewisser Diketone mit

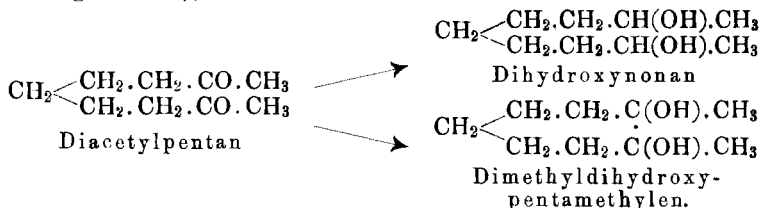
<sup>1)</sup> Perkin, Soc. 65, 578.

<sup>2)</sup> Perkin, Soc. 51, 241.

<sup>3)</sup> Perkin, Soc. 59, 798.

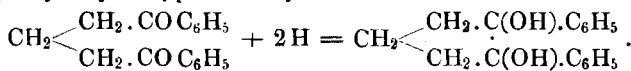
<sup>4)</sup> Baeyer und Villiger, Ann. d. Chem. 276, 259.

Natrium und wasserhaltigem Aether Reaction in zweierlei Richtung stattfindet, und zwar einerseits unter Bildung des Glykols mit offener Kohlenstoffkette, andererseits — durch intramolekulare Pinakoncondensation — unter Bildung eines Glykols, welches einen Kohlenstoffring enthält<sup>1)</sup>, z. B.:



Diese Synthese ist nicht häufig benutzt worden, weil es schwer ist, zu den nöthigen Diketonen zu gelangen, hauptsächlich aber wegen der schwierigen Trennung der beiden Glykole.

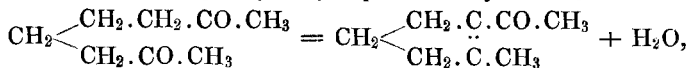
Kurz nach Auffindung dieser Methode hat J. Wislicenus<sup>2)</sup> eine Reihe interessanter Arbeiten über den Gegenstand veröffentlicht, in denen er zeigte, dass bei der Reduction von  $\alpha, \gamma$ -Dibenzoylpropan 1.2-Diphenyldihydroxypentamethylen entsteht:



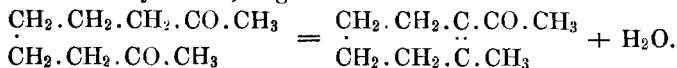
Diese Reaction ist aber als eine sehr verwickelte zu betrachten, da Japp und Michie<sup>3)</sup> nachher fanden, dass das Reactionsproduct nicht weniger als fünf schwer isolirbare Verbindungen enthielt, deren eine als Diphenyldihydroxypentamethylen angesprochen werden kann.

V. Ketonderivate von ungesättigten Ringen sind aus gewissen Diketonen durch Einwirkung wasserentziehender Agentien erhältlich, z. B. durch Schwefelsäure, wobei eine Reaction eintritt, ähnlich der bei der Bildung von Mesityloxyd aus zwei Molekülen Aceton.

Derart geht Diacetylbutan durch Auflösung in concentrirter Schwefelsäure in Methylidihydrocyclopentenmethylketon<sup>4)</sup> über:



während Diacetylpentan unter ähnlichen Verhältnissen *o*-Methyltetrahydrobenzolmethylketon<sup>5)</sup> ergibt:



<sup>1)</sup> Kipping und Perkin, Soc. 59, 214.

<sup>2)</sup> Wislicenus, Ann. d. Chem. 302, 194.

<sup>3)</sup> Japp und Michie, Soc. 79, 1011.

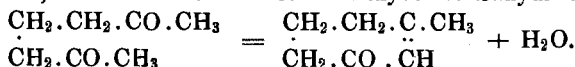
<sup>4)</sup> Marshall und Perkin, Soc. 57, 241.

<sup>5)</sup> Kipping und Perkin, Soc. 57, 14.

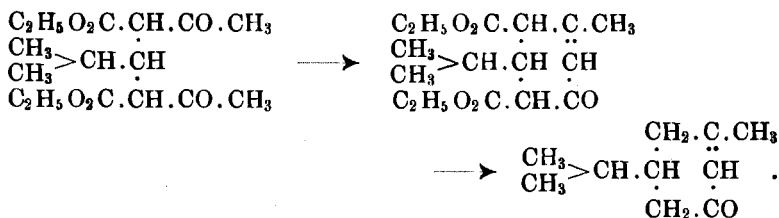
Drei Jahre nach Veröffentlichung dieser Arbeiten hat Hagemann<sup>1)</sup> einige interessante Untersuchungen in gleicher Richtung angestellt. Er versuchte die Darstellung von Diacetylpropan,



fand aber, dass dieselbe wegen der leichten inneren Condensation unmöglich war, und erhielt statt dessen Methylketotetrahydrobenzol.

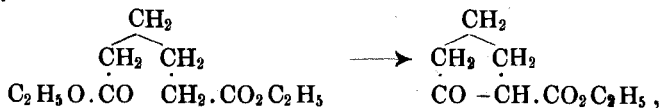


Ungefähr gleichzeitig zeigten Knoevenagel<sup>2)</sup> und Neurath<sup>3)</sup>, dass Isobutyldenacetessigester durch innere Condensation mit Leichtigkeit einen Ester bildet, welcher durch Hydrolyse Methylisopropyltetrahydrobenzol liefert:

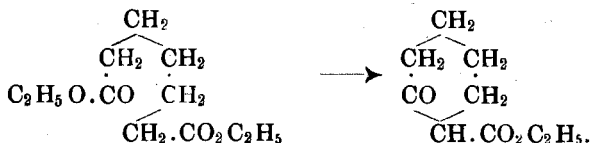


Ebenso verhalten sich viele andere ähnlich constituirte Diketoverbindungen.

VI. Eine andere wichtige Synthese zur Herstellung von Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette ist in den letzten Jahren von Dieckmann<sup>4)</sup> bearbeitet worden. Derselbe fand, dass eine, der Herstellung von Acetessigester aus zwei Molekülen Essigester ähnliche Reaction sich erzielen lasse durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die Ester gewisser zweibasischer Säuren. So erhielt er aus Adipinsäureester mittels Natrium den Ketopentamethylencarbonsäureester:



und gleicherweise aus Pimelinsäureester den Ketoexamethylencarbonsäureester:



<sup>1)</sup> Hagemann, diese Berichte 26, 876 [1893].

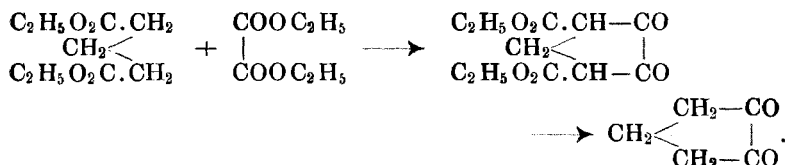
<sup>2)</sup> Knoevenagel, Ann. d. Chem. 289, 131 [1896].

<sup>3)</sup> Neurath, Dissertation, Berlin 1895.

<sup>4)</sup> Dieckmann, diese Berichte 27, 102 [1894].

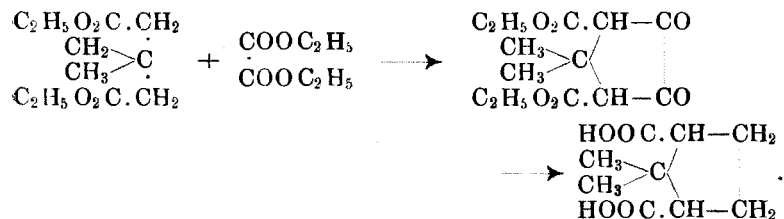


Dieckmann<sup>1)</sup> veröffentlichte bald nachher eine Abänderung dieser Synthese, darin bestehend, dass er Oxalsäureester mit anderen zweibasischen Estern in Gegenwart von Natriumäthylat zusammenbrachte. Derart gelangte er durch Condensation von Oxalsäureester mit Glutarsäureester zum Ester der Diketopentamethylendicarbonsäure, den er durch Hydrolyse in Diketopentamethylen überführte:

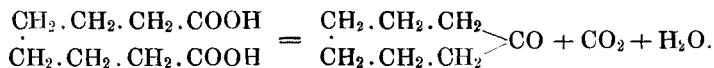


Ferner<sup>2)</sup> condensirte er  $\beta,\beta$ -Dimethylglutarsäureester mit Oxalsäureester und erhielt Dimethyldiketopentamethylendicarbonsäureester, den Komppa<sup>3)</sup> durch Reduction in Dimethylpentamethylendicarbonsäureester überführte. Dieser Letztere erwies sich als identisch mit Apocampfersäure.

Diese interessante und wichtige Synthese lässt sich folgendermassen veranschaulichen:



VII. Ringförmige Ketone lassen sich auch durch Destillation der Calciumsalze zweibasischer Säuren gewinnen, wie zuerst durch Bous-singault<sup>4)</sup> und nachher von Tilley<sup>5)</sup>, sowie Dale und Schorlemmer<sup>6)</sup> an der Korksäure gezeigt wurde. Es ist nunmehr bekannt, dass das Suberon, welches durch Destillation des Calciumsalzes der Korksäure erhalten wird, nichts anderes ist als das Ketoheptamethylen, d. i. das Keton des 7-gliedrigen Kohlenstoffringes:



<sup>1)</sup> Dieckmann, diese Berichte 30, 1470 [1897].

<sup>2)</sup> Dieckmann, diese Berichte 32, 1933 [1899].

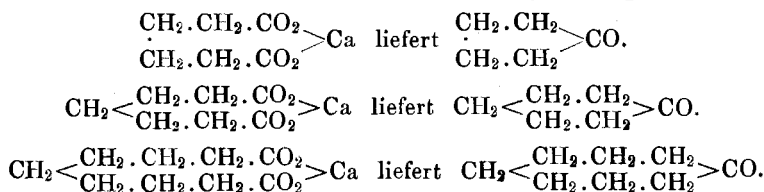
<sup>3)</sup> Komppa, diese Berichte 34, 2472 [1902].

<sup>4)</sup> Boussingault, Ann. d. Chem. 19, 308.

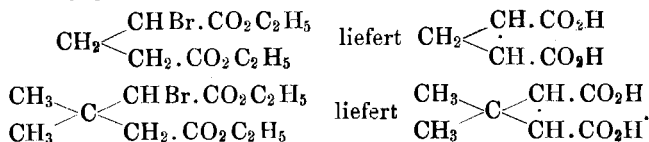
<sup>5)</sup> Tilley, Ann. d. Chem. 39, 166.

<sup>6)</sup> Dale und Schorlemmer, Ann. d. Chem. 199, 147.

Diese Reaction wurde nicht weiter untersucht, bis Wislicenus<sup>1)</sup>, sowie Baeyer<sup>2)</sup> und seine Schüler mit der Verwerthung dieser Methode nach verschiedenen Richtungen hin sich beschäftigten. Durch Destillation von adipinsäurem Calcium wurde Ketopentamethylen, aus dem Calciumsalz der Pimelinsäure das Ketohexamethylen und aus dem Calciumsalz der Azelaänsäure das Ketoctomethylen dargestellt:



VIII. In einigen besonderen Fällen beobachtete man Reactionen, welche zur Bildung geschlossener Kohlenstoffketten führten, jedoch noch weiterer Untersuchung bedürfen, um allgemeiner anwendbar zu werden. Von diesen sei hier die Synthese von Trimethylendicarbonsäure durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bromglutarsäureester<sup>3)</sup>, oder von Dimethyltrimethylendicarbonsäure (Caronsäure) aus Bromdimethylglutarsäure<sup>4)</sup> erwähnt:



Die Bildung von Caronsäure aus Bromdimethylglutarsäureester ist vielleicht weniger bemerkenswerth, da der Austritt von Bromwasserstoff von vornherein die Schliessung eines Trimethylenringes bedingt; andererseits jedoch muss die Ueberführung von Bromglutarsäureester in Trimethylendicarbonsäureester als unerwartete Ringschliessung bezeichnet werden, da die Reaction eher zur Glutaconsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , hätte führen sollen, die jedoch nicht einmal spurenweise nachgewiesen wurde.

Eine ähnliche Beobachtung zeigt sich in der quantitativen Bildung von Acetyltrimethylen durch Einwirkung von Kalilauge auf Acetylpropylbromid<sup>5)</sup>.



<sup>1)</sup> Wislicenus, Ann. d. Chem. 275, 312 und 364.

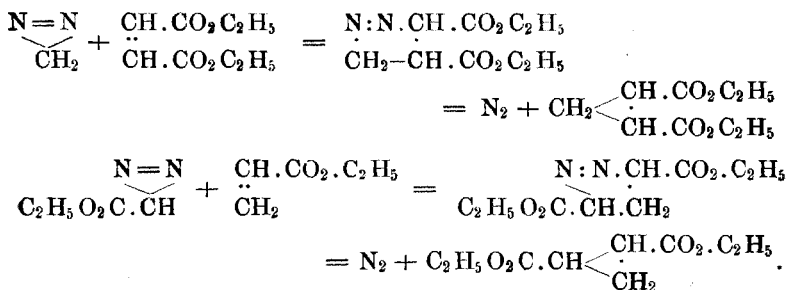
<sup>2)</sup> Baeyer, diese Berichte 26, 229 [1893]; Ann. d. Chem. 178, 112; cf. Mayer, Ann. d. Chem. 275, 362.

<sup>3)</sup> Bowtell und Perkin, Proc. Chem. Soc. 1899, 241.

<sup>4)</sup> Perkin und Thorpe, Soc. 75, 48.

<sup>5)</sup> Idzkowska und Wagner, Centralbl. 1898, II, 474.

Eine weitere interessante Synthese der Trimethyldicarbonsäure ist die von Buchner und v. Pechmann<sup>1)</sup> beschriebene; dieselben liessen Fumarsäureester auf Diazomethan (oder Acrylester auf Diazoessigester) einwirken und erhitzen den entstehenden Pyrazolindicarbonsäureester auf 185°:



Die physikalischen Eigenschaften von Verbindungen gesättigter geschlossener Kohlenstoffketten im Vergleich mit denen von Verbindungen gesättigter und ungesättigter offener Kohlenstoffketten.

Eines der augenfälligsten Momente bei Betrachtung der physikalischen Eigenschaften von Verbindungen mit gesättigten geschlossenen Kohlenstoffketten ist, dass dieselben bei höherer Temperatur sieden und höheres specifisches Gewicht haben, als einerseits die ungesättigten Verbindungen, mit denen sie isomer sind, und andererseits die gesättigten Verbindungen, welche zwei Atome Wasserstoff mehr enthalten. Dies ist aus den beiden Tabellen A und B (auf S. 2102) ersichtlich, welche diese Eigenschaften für Kohlenwasserstoffe und Carbonsäuren angeben, soweit sie ermittelt worden sind.

Noch grössere Unterschiede zeigt eine Gegenüberstellung des magnetischen Drehungsvermögens von gesättigten Ringverbindungen und dem der entsprechenden ungesättigten Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten. Einige wenige Beispiele mögen dies veranschaulichen<sup>2)</sup>:

	Magnet. Dreh.
Hexamethylen, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> . . . . .	5.664
Hexylen, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (Methylpropyläthylen) . . . . .	7.473
	} 1.809.

Bei diesen Kohlenwasserstoffen differirt also der Werth der magnetischen Drehung für die Ringverbindungen um 1.809 von dem der isomeren, ungesättigten, offenen Kette.

<sup>1)</sup> Buchner, diese Berichte 23, 703; Buchner und Papendieck, Ann. d. Chem. 284, 212; v. Pechmann, diese Berichte 27, 1891.

<sup>2)</sup> Perkin sen., Soc. 81, 292.

Tabelle A. Kohlenwasserstoffe.

	Sdp.	Sp. Gw.		Sdp.	Sp. Gw.	Sdp.	Sp. Gw.
Trimethylen, $\text{CH}_2 < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}$ . . . . .	-350		Propan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	-390		Propylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	-500
Tetramethylen (unbekannt)							
Methyltrimethylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}$ . . . . .	+ 50		Butan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	+ 10	0.600 <sup>3)</sup>	Butylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	- 50
Pentamethylen, $\text{CH}_3 < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ . . . . .	50.80	0.7506 <sup>1)</sup>	Pentan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	36.30	0.627 <sup>4)</sup>	Amylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	400
Hexamethylen, $\text{CH}_3 < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}_2$ . . . . .	80.80	0.7823 <sup>2)</sup>	Hexan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	68.90	0.658 <sup>5)</sup>	Methyl- propyläthylen	680 0.6997 <sup>3)</sup>

1) bei  $\frac{150}{4}$  2) bei  $\frac{150}{4}$  3) bei 0° 4) bei 140 5) bei 0°

Tabelle B. Carbonsäuren.

	Sdp.	Sp. Gw.		Sdp.	Sp. Gw.	Sdp.	Sp. Gw.
Trimethylencarbonsäure, $\triangle \text{CO}_2\text{H}$ . . . . .	1820	1.092 <sup>1)</sup>	Buttersäure . . . . .	1620	0.978 <sup>3)</sup>	Vinyllessigsäure	1680
Tetramethylencarbonsäure, $\square \text{CO}_2\text{H}$ . . . . .	1960	1.055	Valeriansäure . . . . .	1850	0.956 <sup>3)</sup>	Allylessigsäure	1890 0.984 <sup>1)</sup>
Pentamethylencarbonsäure, $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ . . . . .	2150	1.054 <sup>2)</sup>	Capronsäure . . . . .	2050	0.945 <sup>3)</sup>	Hydrosoorbin- säure	2080 0.964 <sup>2)</sup>
Hexamethylencarbonsäure, $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ . . . . .	2330		Oenanthylsäure . . . . .	2230	0.931 <sup>3)</sup>	Heptylensäure	2280
Heptamethylencarbonsäure, $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ . . . . .	2480		Caprylsäure . . . . .	2360	0.911 <sup>4)</sup>		

1) bei 150 2) bei 40 3) bei 0° 4) bei 20° 5) bei  $\frac{230}{4}$

Eine ganz ähnliche, wengleich etwas geringere Differenz ist bei den Carbonsäuren zu verzeichnen:

	Magnet. Dreh.	
Trimethylencarbonsäure . . . . .	4.141	}
Vinylsäure (berechnet durch Subtraction des Werthes für CH <sub>2</sub> vom Werthe der Allylsäure) . . . . .	5.403	
	1.262	

ferner:

	Magnet. Dreh.	
Tetramethylencarbonsäure . . . . .	5.048	}
Allylsäure . . . . .	6.426	
		1.378.

Der Unterschied bei den Säuren ist also zwischen Ringverbindungen und isomeren Säuren mit ungesättigten, offenen Ketten etwa 1.3.

Wie werthvoll sich die Bestimmung der magnetischen Drehung für die Beurtheilung erwiesen hat, ob eine vorliegende Verbindung ungesättigt ist oder einen Ring enthält, wird noch später beleuchtet werden.

Die relative Leichtigkeit der Ringbildung und relative Beständigkeit der Ringe.  
(Baeyer's »Spannungs-Theorie«.)

Einer der interessantesten und werthvollsten Gesichtspunkte in Bezug auf die Bildung und Beständigkeit der Ringe ist in der Baeyer'schen Spannungs-Theorie niedergelegt, welche im Jahre 1885<sup>1)</sup> veröffentlicht wurde. Dieselbe ist kurzgefasst die Folgende:

Angenommen, dass die vier Affinitäten des Kohlenstoffes in den Richtungen der Achsen wirken, welche man sich vom Mittelpunkt eines Tetraeders zu den Ecken desselben geführt denkt, so schliessen dieselben unter einander einen Winkel von 109° 28' ein. Verbinden sich nun Kohlenstoffatome zu einer geschlossenen Kette, so ändern sich damit die Richtungen dieser Affinitäten, und es entsteht eine »Spannung«, welche sich messen lässt durch den Winkel der Affinitäts-Ablenkung.

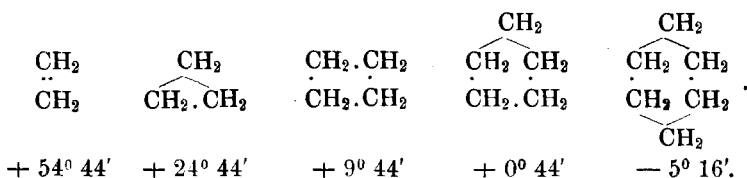
Für den Trimethylenring,  $\begin{matrix} & \text{CH}_2 & \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 & \end{matrix}$  z. B., dessen Kohlenstoffatome als die Ecken eines gleichseitigen Dreieckes gedacht werden können, beträgt der Winkel, den die Affinitätsrichtungen der Kohlenstoffatome einschliessen, 60°, die Ablenkung eines jeden daher  $\frac{1}{2} (109^\circ 28' - 60^\circ) = 24^\circ 44'$ , beim Tetramethylenring,



hingegen ist sie nur  $\frac{1}{2} (109^\circ 28' - 90^\circ) = 9^\circ 44'$ . Die folgende Tabelle, welche der Baeyer'schen Abhandlung entnommen ist, giebt

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte 18, 2277 [1885]

die Ablenkung der Affinitäten der Kohlenstoffatome bei der Bildung der verschiedenen Kohlenstoffringe:



Beim Aethylen ist diese Ablenkung am grössten, und das Bestreben des Ringes, sich unter Bildung von Additionsverbindungen zu öffnen, sollte deshalb ein sehr ausgeprägtes sein; in der That zeigte sich dies experimentell bestätigt, indem sich Aethylen leicht mit Bromwasserstoff, Brom, Chlor und selbst mit Jod combinirt.

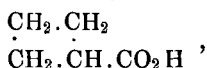
Beim Trimethylen ist die Ablenkung weit geringer, und wenn auch dieses Gas noch mit Bromwasserstoff und mit Brom unter Aufbrechung des Ringes sich verbindet, so geschieht dies ungemein schwerer als beim Aethylen.

In Uebereinstimmung mit Baeyer's Theorie sollte der Tetramethylenring viel beständiger sein als der Trimethylenring, was klar bewiesen ist durch die relativen Eigenschaften einiger Verbindungen dieser Kohlenwasserstoffe.

Trimethylencarbonsäure z. B. reagirt leicht mit Bromwasserstoffsäure unter Bildung von  $\gamma$ -Brombuttersäure:

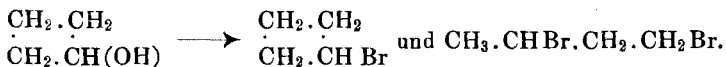


während andererseits die Tetramethylencarbonsäure,



von Bromwasserstoffsäure unter ähnlichen Bedingungen kaum angegriffen wird.

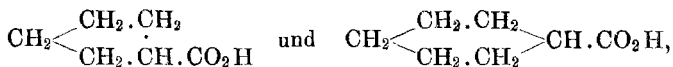
Doch ist diese Beständigkeit des Tetramethylenringes nur eine verhältnissmässige, da gefunden wurde, dass Hydroxytetramethylen unter der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure, neben Bromtetramethylen, zugleich 1.3-Dibrombutan<sup>1)</sup> ergibt.



Dies ist also eine, aber auch die einzige bekannte Aufbrechung des Ringes und ist ähnlich der, welche in der Trimethylenreihe so häufig beobachtet wurde.

<sup>1)</sup> Perkin, Soc. 65, 951.

Pentamethylencarbonsäure, sowie Hexamethylencarbonsäure,



werden anscheinend selbst bei langem Kochen mit Bromwasserstoffsäure nicht angegriffen. Bezüglich der Beständigkeit des 7- und 8-Kohlenstoffringes ist nahezu nichts bekannt.

Wenn wir uns nunmehr der anderen Seite der Frage zuwenden und die Leichtigkeit, mit welcher die Ringe geformt werden, vom Gesichtspunkt der Baeyer'schen Theorie in's Auge fassen, so begegnen wir der Schwierigkeit, dass das bis jetzt vorhandene Beweismaterial nicht genügend ist, um definitive Schlüsse daraus zu ziehen.

Bei der Einwirkung von Natrium-Malonester auf Aethylen-, Methyltetramethylen-, Pentamethylen- und Hexamethylen-Dibromid, welche zu Verbindungen des 3-, 4-, 5-, 6- und 7-Kohlenstoff-Ringes führt, wurde beobachtet, dass der 5-Kohlenstoffring sich fast quantitativ bildet, während der 4-Kohlenstoffring in geringerer und der 3-Kohlenstoffring in noch schlechterer Ausbeute entsteht. Der 6-Kohlenstoffring wieder ging in schlechterer Ausbeute als der 5-Kohlenstoffring hervor, bedeutend schlechter, als die geringe Spannungs-Differenz erwarten liess. Der 7-Kohlenstoffring entstand unter ausserordentlicher Schwierigkeit. Die Ausbeute der Heptamethylenverbindung, welche durch Einwirkung von Hexamethylen dibromid auf Natriummalonester dargestellt wurde, war äusserst gering; was endlich den 8-Kohlenstoffring anbelangt, so liessen sich durch Destillation des Calciumsalzes der Azeläinsäure nur Spuren von Ketoctomethylen erhalten. Aehnliche Beobachtungen sind auch bei anderen Ringsynthesen gemacht worden.

Sofern sich auf diese Versuche ein Urtheil basiren lässt, lautet dasselbe dahin, dass die »Spannungs-Theorie« genauer ist und der Wahrheit näher kommt in Bezug auf die positiven Spannungswinkel, z. B. beim Aethylen, Trimethylen, Tetramethylen und Pentamethylen, als in Bezug auf die Beständigkeit von Kohlenstoffringen, für welche ein negativer Spannungswinkel in Frage kommt, wie dies beim Hexamethylen, Heptamethylen, Octomethylen u. s. w. der Fall ist.

Weiteres werthvolles Beweismaterial für die Giltigkeit der Spannungstheorie ergibt sich aus den Verbrennungswärmen von Verbindungen der gesättigten 3-, 4-, 5- und 6-Kohlenstoffringe<sup>1)</sup>.

Vergleicht man die so erhaltenen Werthe mit denen der entsprechenden aliphatischen Verbindungen, welche zwei Wasserstoffatome mehr enthalten, so lässt sich der Energieverlust infolge der Ring-

<sup>1)</sup> Stohmann, Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 489 [1892]; vergl. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Band II, 7.

spaltung und der Wasserstoffaufnahme leicht berechnen. Er beträgt z. B. für den

Trimethylenring . . . . .	37.1 Cal.
Tetramethylenring . . . . .	39.9 »
Pentamethylenring . . . . .	16.1 »
Hexamethylenring . . . . .	14.3 »

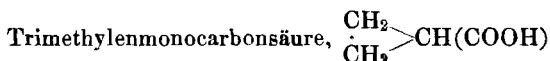
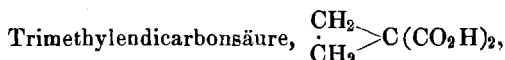
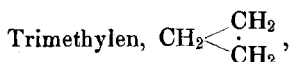
Dies stimmt allgemein mit der Spannungstheorie überein.

Ich will nun die Charakteristik der einzelnen Ringe zum Gegenstand der weiteren Besprechung machen.

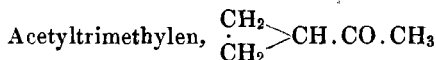
### Der Trimethylenring.

Unter allen bisher näher untersuchten Ringen ist der Trimethylenring in vielfacher Hinsicht der interessanteste, hauptsächlich wegen seiner merkwürdigen Beständigkeits-Verhältnisse und wegen der Aehnlichkeit seiner Verbindungen mit den Verbindungen der ungesättigten offenen Kohlenstoffketten.

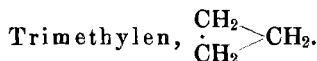
Um dies zu erläutern, seien im Folgenden nur die Beständigkeitsbedingungen für



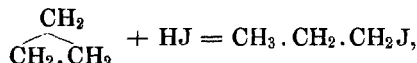
und



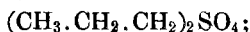
in Betracht gezogen.



Freund<sup>1)</sup>, der diesen interessanten Kohlenwasserstoff entdeckte, zeigte, dass er sich leicht mit Jodwasserstoff verbindet unter Bildung von Propyljodid,



und dass er von Schwefelsäure leicht aufgenommen wird unter Aufbrechung des 3-Kohlenstoffringes und Bildung von normalem Propylsulfat,



<sup>1)</sup> Freund, Monatsh. für Chem. 3, 626.

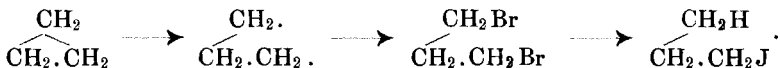


dass er andererseits von Brom nur langsam angegriffen wird, wobei Trimethylendibromid entsteht,



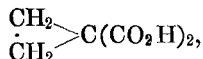
Diese Zersetzungen unterscheiden das Trimethylen sehr scharf vom Propylen,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , da dieses unter gleicher Behandlung Isopropyljodid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$ , Isopropylsulfat,  $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}]_2 \text{SO}_4$  und Propylendibromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \text{ Br}$ , liefert.

Trimethylen ist also ein Kohlenwasserstoff, der wohl viele Eigenschaften mit den ungesättigten Substanzen gemein hat, aber dennoch vom Propylen sehr verschieden ist. In allen Umsetzungen, in denen es Additionsproducte giebt, zeigt Trimethylen (auch in seinen Verbindungen) die Eigenschaften eines  $\alpha$ - $\gamma$ -ungesättigten Kohlenwasserstoffes, so z. B. in seinem Verhalten gegen Brom- und Jod-Wasserstoffsäure:



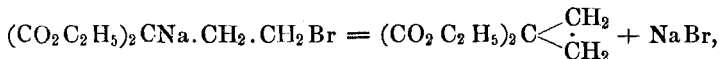
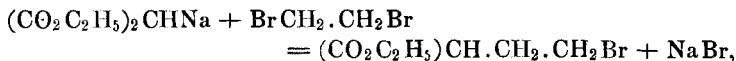
Mit Brom verbinden sich Trimethylen und seine Derivate nur äusserst langsam und unterscheiden sich daher in dieser Beziehung besonders scharf von den gewöhnlichen ungesättigten Substanzen. Man nimmt daher an, dass das Trimethylen gesättigt ist, und dies wird auch durch die Beobachtung Wagner's<sup>1)</sup> unterstützt, welcher zeigte, dass das Trimethylen in der Kälte Permanganat nicht reducirt.

Ziehen wir nun die Trimethylendicarbonsäure in Betracht,

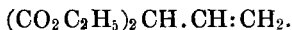


so finden wir, dass auch diese Säure, wiewohl sie in ihren meisten Umsetzungen den Charakter einer ungesättigten Substanz zeigt, nichtsdestoweniger als eine gesättigte Verbindung bezeichnet werden muss.

Der Ester dieser Säure wird durch Einwirkung von Aethylen-dibromid auf Natriummalonester dargestellt, wobei sich muthmaasslich eine Reaction in zwei Stadien abspielt — entweder unter Bildung eines Ringes:

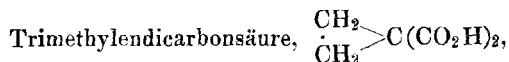


oder aber (infolge Austritts von Bromwasserstoff aus dem zuerst gebildeten Brompropylmalonester) unter Bildung des ungesättigten Vinylmalonesters,



<sup>1)</sup> Wagner, diese Berichte 21, 1236 [1888].

Durch Hydrolyse des Reactionsproductes lässt sich eine schön krystallisirende zweibasische Säure  $C_3H_4(CO_2H)_2$  erhalten, welche sich demnach entweder als



oder als

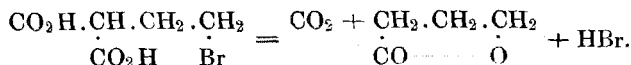


ansprechen lässt.

Lange Zeit herrschten betreffs der Constitution dieser Säure verschiedene Ansichten.

Fittig<sup>1)</sup> vertrat die Anschauung, dass es sich um eine ungesättigte Säure der zweiten Constitution handle, während der Vortragende auf Grund der Bestimmung der magnetischen Drehung den Standpunkt einnahm, dass die Trimethyldicarbonsäure<sup>2)</sup> vorliege.

Die Säure zeigt allerdings im höchsten Grade die Eigenschaften einer ungesättigten Substanz. In der Kälte mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt, geht sie sofort in die  $\gamma$ -Bromäthylmalonsäure<sup>3)</sup> über, in welcher das Bromatom in der  $\gamma$ -Stellung steht, da die Säure durch Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwicklung in Butyrolacton übergeht:



Ferner nimmt die Säure  $C_3H_4(CO_2H)_2$  langsam Brom auf und bildet dabei Dibromäthylmalonsäure,  $C_3H_4Br_2(CO_2H)_2$ <sup>4)</sup>, während sie weiterhin durch einfache Destillation unter Kohlensäureabspaltung theils in Butyrolacton, theils in die einbasische Säure  $C_3H_5.CO_2H$  zerlegt wird; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hingegen wird sie zum grössten Theile unter Bildung von Butyrolacton zersetzt.

Alle diese Reactionen sind höchst charakteristisch für ungesättigte Säuren mit der Doppelbindung in der  $\beta$ - $\gamma$ - (oder  $\gamma$ - $\delta$ -) Stellung, und deshalb ist es gar nicht überraschend, dass die Säure  $C_3H_4(CO_2H)_2$  und die monobasische Säure  $C_3H_5(CO_2H)$ , welche sich aus ihr durch Destillation erhalten lässt, als ungesättigte Säuren angesehen wurden.

<sup>1)</sup> Fittig, Ann. d. Chem. 227, 25.

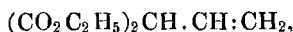
<sup>2)</sup> Perkin, diese Berichte 17, 54 und 323 [1884].

<sup>3)</sup> Eine solche Umsetzung wäre aber ungewöhnlich, wenn die Säure Vinylmalonsäure,  $(CO_2H)_2CH.CH:CH_2$ , wäre, da in diesem Falle die Anlagerung der Bromwasserstoffsäure eher unter Bildung von  $\beta$ -Bromäthylmalonsäure,  $(CO_2H)_2CH.CHBr.CH_3$ , vor sich gehen würde; giebt doch die Allylmalonsäure,  $(CO_2H)_2CH.CH_2.CH:CH_2$ , mit Bromwasserstoffsäure  $\gamma$ -Brompropylmalonsäure,  $(CO_2H)_2CH.CH_2.CHBr.CH_3$ .

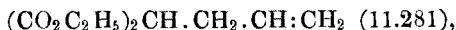
<sup>4)</sup> Marburg, Ann. d. Chem. 294, 125.

Andererseits lässt sich die Säure  $C_3H_4(CO_2H)_2$  durch Natriumamalgam nicht reduciren und reducirt auch Permanganat in sodaalkalischer Lösung nicht<sup>1)</sup>. Sie unterscheidet sich von ungesättigten Säuren weiterhin dadurch, dass sie selbst von der stärksten Salpetersäure in der Kälte nicht verändert wird<sup>2)</sup>.

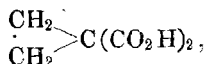
Es war aber die Bestimmung der magnetischen Drehung des Esters der Säure  $C_3H_4(CO_2H)_2$ , welche den ersten Beweis lieferte, dass diese Säure unmöglich Vinylmalonsäure sein konnte, sondern dass sie als Trimethylen dicarbonsäure aufgefasst werden musste. Das magnetische Drehungsvermögen wurde gleich 9.166 gefunden. Wäre der Ester Vinylmalonester,



so liesse sich sein magnetisches Drehungsvermögen leicht aus dem des Allylmalonesters,



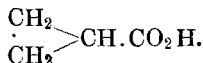
durch Subtraction des Werthes für  $CH_2$  (1.023) berechnen und würde sich auf 10.258 beziffern. Diese Zahl ist um 1.092 höher als die experimentell für den Ester der Säure  $C_3H_4(CO_2H)_2$  gefundene; die Säure kann also unmöglich Vinylmalonsäure sein und muss daher als Trimethylen dicarbonsäure,



aufgefasst werden.

Aehnlich ergibt sich die Constitution der Säure  $C_3H_5.CO_2H$ , welche aus der oben genannten Dicarbonsäure durch Destillation erhältlich ist.

Die gefundene magnetische Drehung derselben beträgt 4.141; nach Abzug des  $CH_2$ -Werthes (1.023) vom magnetischen Drehungsvermögen der Allylessigsäure,  $CO_2H.CH_2.CH_2.CH:CH_2$  (6.426), erhält man 5.403 für Vinylessigsäure,  $CO_2H.CH_2.CH:CH_2$ , welche Zahl um 1.262 höher ist als die für die Säure  $C_3H_5.CO_2H$  wirklich gefundene. Die Säure ist deshalb keinesfalls Vinylessigsäure, sondern Trimethylen dicarbonsäure,



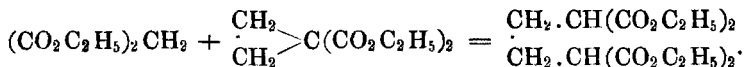
Späterhin<sup>3)</sup> wurde eine bemerkenswerthe Eigenschaft der Trimethylen dicarbonsäure aufgefunden, welche ihre Constitution thatsäch-

<sup>1)</sup> Buchner, diese Berichte 23, 704 [1890].

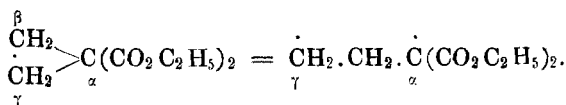
<sup>2)</sup> Franchimont, diese Berichte 19, 1051 [1886].

<sup>3)</sup> Bone und Perkin, Soc. 67, 108.

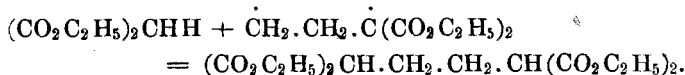
lich klarlegte, die bis dahin hauptsächlich durch physikalische Betrachtungen gestützt war. Wird nämlich Trimethylendicarbonsäureester in alkoholischer Lösung mit Natriummalonester behandelt, so bildet sich durch einfache Addition Butantetracarbonsäureester:



Dass demselben wirklich diese Constitution zukommt, war dadurch bewiesen, dass er bei Behandlung mit concentrirter Salzsäure leicht und nahezu quantitativ in Adipinsäure übergeht. Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit, dass ein ungesättigter Ester von der Formel:  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit Natriummalonester ein Additionsproduct ergeben würde, lässt sich die Bildung von Butantetracarbonsäureester in erwähnter Weise kaum anders als durch die Annahme erklären, dass der Ausgangsester einen Trimethylenring enthält. Der Trimethylendicarbonsäureester verhält sich bei dieser Reaction als ein  $\alpha,\gamma$ -ungesättigter Ester:



Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, zeigt sich die Addition von Malonsäureester bei der Bildung von Butantetracarbonsäureester vollkommen klar und durch folgende Gleichung darstellbar:



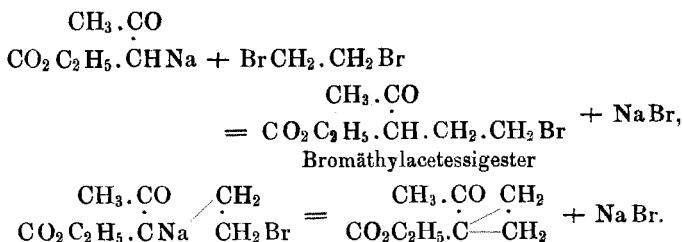
Es liesse sich schwerlich eine andere Auffassung dieser interessanten Reaction finden, und diese Synthese des Butantetracarbonsäureesters erscheint daher als weiterer Beweis dafür, dass der verwendete Ester ein Trimethylendicarbonsäureester ist.

Wenden wir uns nunmehr dem Acetyltrimethylen,

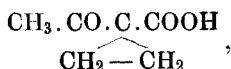


zu, so finden wir, dass diese Substanz in noch ausgeprägterem Maasse als das Trimethylen und die Trimethylen-1.1-dicarbonsäure oder Trimethylenmonocarbonsäure die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung besitzt.

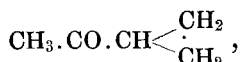
Zur Darstellung dieses Ketons lässt man Acetessigester auf Aethylenbromid<sup>1)</sup> einwirken, wobei die Reaction vermuthlich wiederum in zwei Stadien verläuft:



Der so erhaltene Acetyltrimethylencarbonsäureester geht durch Hydrolyse in Acetyltrimethylencarbonsäure,



und diese durch Destillation unter Kohlensäureabspaltung in Acetyltrimethylen über:



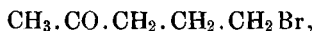
ein farbloses Oel, welches bei 112—113° siedet und das Verhalten eines Ketons zeigt, da es bei Behandlung mit Hydroxylamin ein Oxim



liefert.

Acetyltrimethylen lässt sich auch nahezu quantitativ aus Acetylpropylbromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$ , mittels festem Kali erhalten<sup>2)</sup>. Aus diesem Umstande und in Folge der Darstellung aus Acetessigester konnte der Schluss gezogen werden, dass ein ungesättigtes Keton von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$  vorliegt, also Vinylaceton.

Thatsächlich zeigt das Acetyltrimethylen in seinem Verhalten gegenüber verschiedenen Reagentien alle Eigenthümlichkeiten einer ungesättigten Substanz, so z. B. wird es durch rauchende Bromwasserstoffsäure in Acetylpropylbromid,



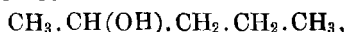
durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Acetopropylalkohol,



<sup>1)</sup> Perkin, diese Berichte 17, 1441 [1884].

<sup>2)</sup> Idzkowska und Wagner, Centralblatt 1898, II, 474. — Lipp, diese Berichte 22, 1207 [1889].

und, was am beachtenswerthesten ist, durch Reduction mit Natrium-amalgam in Methylpropylcarbinol,



übergeführt.

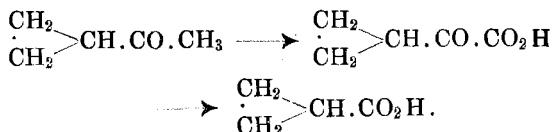
Doch, entgegen diesen Beobachtungen, beweisen die bei der Bestimmung des magnetischen Drehungsvermögens von Acetyltrimethylen erhaltenen Resultate, dass unmöglich das Vinylaceton,



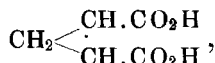
vorliegen kann.

Dasselbe wurde zu 5.245 festgestellt, während man das Drehungsvermögen von Vinylaceton — vom Allylaceton ausgehend — rechnerisch zu 6.372 findet, was also eine Differenz von 1.127 ergibt.

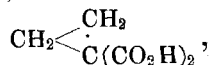
Dieser auf physikalische Messungen gestützte Constitutionsbeweis des Acetyltrimethylens wurde nachher von Idzkowska und Wagner<sup>1)</sup> bestätigt, welche zeigten, dass Acetyltrimethylen durch Behandlung mit Permanganat vorerst zu Trimethylenglyoxylsäure und darauf zu Trimethylencarbonsäure oxydirt wird:



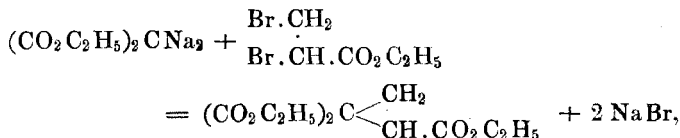
Beim Vergleich der Trimethylen-1.2-dicarbonensäure,



mit der 1.1-Dicarbonensäure,



ist ein enormer Unterschied der Stabilitäts-Eigenschaften erkennbar. Die 1.2-Säure wurde zuerst von Conrad und Guthzeit<sup>2)</sup> erhalten. Dieselben liessen Natriummalonester auf  $\alpha, \beta$ -Dibrompropionsäureester einwirken:



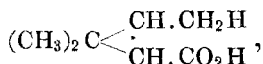
und gelangten von diesem durch Hydrolyse und Kohlensäureelimination zur Trimethylen-1.2-dicarbonensäure, welche in der *cis*- und *trans*-

<sup>1)</sup> loc. cit.

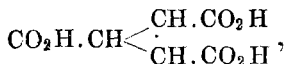
<sup>2)</sup> Conrad Guthzeit, diese Berichte **17**, 1187 [1884]; vergl. Buchner, diese Berichte **23**, 703 [1890].

Form existirt. Erstere schmilzt bei 139° und liefert ein Anhydrid vom Schmp. 59°, während die *trans*-Säure vom Schmp. 175° kein Anhydrid besitzt. Beide Modificationen sind ungemein beständig und werden weder von Bromwasserstoffsäure, Brom, Natriumamalgam oder Permanganat angegriffen. Die *trans*-Säure siedet bei sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung, während die *cis*-Säure bei der Destillation glatt in ihr Anhydrid übergeht.

Eine ähnliche Stabilität wurde auch bei den Caronsäuren oder Dimethyltrimethylen-dicarbonensäuren<sup>1)</sup>,



sowie bei der Trimethylen-tricarbonensäure,

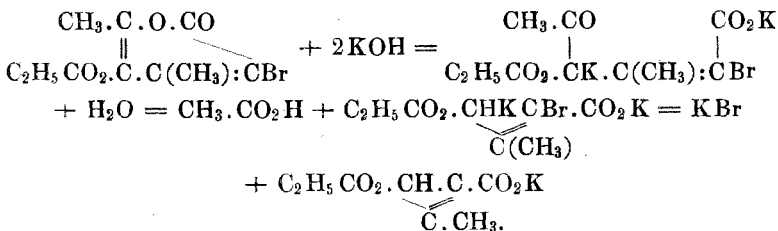


beobachtet.

Es ist nach diesen und anderen Betrachtungen offenbar, dass die Beständigkeit des Trimethylenringes sehr beeinflusst ist durch die Gruppen, mit denen er verbunden ist, doch fehlen noch Untersuchungen über genügend zahlreiche Verbindungen desselben, bevor weitere Schlüsse gezogen werden dürfen.

Erwähnenswerth ist noch die grosses Interesse beanspruchende Methylcyclopropendicarbonensäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , welche zuerst von Feist<sup>2)</sup> beschrieben wurde und sich vom ungesättigten Cyclopropen,  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$ , ableitet.

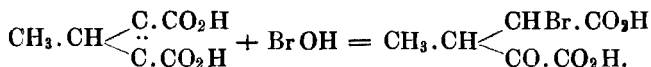
Diese Säure wird dargestellt durch Behandeln von Bromisodihydroacetessigester mit Kali, welche Reaction sich folgendermassen veranschaulichen lässt:



<sup>1)</sup> Baeyer und Ipatieff, diese Berichte 29, 2796 [1896]; Perkin und Thorpe, Soc. 75, 48.

<sup>2)</sup> Feist, diese Berichte 26, 750, 759 [1896].

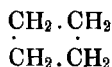
Die freie Säure schmilzt bei 200° und vereinigt sich mit Brom zu einem Dibromid; beim Erwärmen mit Bromwasser jedoch spaltet sich der Ring unter Bildung von Oxalbrombuttersäure auf:



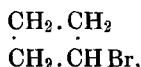
Sollten weitere Untersuchungen die der Säure von Feist zugeschriebene Constitution ergeben, so wäre der Beweis erbracht, dass der Cyclopropen-Ring beständig ist, und damit ein weiterer Beweis für die Beständigkeit des dreigliedrigen Kohlenstoffringes im Allgemeinen.

### Der Tetramethylenring.

Der Kohlenwasserstoff Tetramethylen

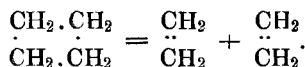


ist noch nicht isolirt worden, obwohl angenommen werden darf, dass er sich durch Reduction von Bromtetramethylen

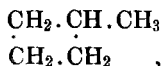


oder durch Einwirkung von Natrium oder Zink auf Tetramethylen dibromid,  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , darstellen lassen wird, sobald diese schon bekannten Substanzen in genügender Quantität zugänglich sein werden.

Analogie-Schlüsse lassen voraussetzen, dass er sehr leicht flüchtig sein und bei etwa 20° sieden werde. Es wurden Versuche angestellt, denselben aus Tetramethylencarbonsäure zu erhalten durch Destillation ihres Calciumsalzes mit Kalk<sup>1)</sup>; doch hatten diese bisher keinen Erfolg. Eine beträchtliche Quantität eines Gases wurde zwar abgeschieden, doch erwies sich dasselbe fast gänzlich als Aethylen, welches durch Zerfall von Tetramethylen entstanden sein dürfte:



Hingegen ist das nächste Homologe des Tetramethylens, das Methyltetramethylen,



bekannt. Dasselbe wurde erhalten durch Behandlung von 1.4-Dibrompentan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , mit Natrium<sup>2)</sup>. Es bildet eine

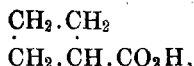
<sup>1)</sup> Colman, Perkin, Soc. 51, 228.

<sup>2)</sup> Colman, Perkin, Soc. 53, 201.



sehr leicht flüchtige Flüssigkeit vom Sdp. 39—42° und wird von Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen.

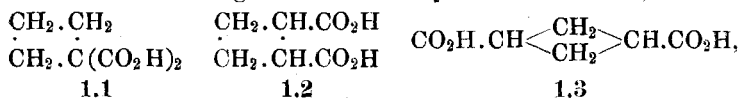
Tetramethylderivate sind allgemein viel beständiger als Trimethylenverbindungen, und es gelang daher aus der Tetramethylen-carbonsäure,



unter Heranziehung der für aliphatische Verbindungen üblichen Methoden eine grosse Zahl von Tetramethylenverbindungen darzustellen, von welchen die folgenden angeführt sein mögen<sup>1)</sup>:

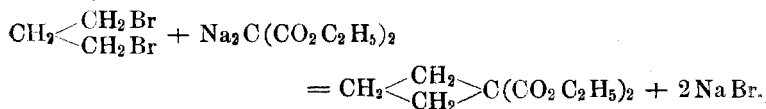
Chlortetramethylen,	$\square$ .Cl,	Sdp. 35°
Bromtetramethylen,	$\square$ .Br,	» 104°
Jodtetramethylen,	$\square$ .J,	» 133°
Hydroxytetramethylen,	$\square$ .OH	» 123°
Aminotetramethylen,	$\square$ .NH <sub>2</sub>	» 81°
Tetramethylenaldehyd,	$\square$ .CHO	» 117°
Tetramethylenmethylketon,	$\square$ .CO.CH <sub>3</sub>	» 135°
Tetramethylenphenylketon,	$\square$ .CO.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	» 259°
Ditetramethylenketon,	$\square$ .CO. $\square$	» 204°
Bromtetramethylen-carbonsäure,	$\square$ (Br).CO <sub>2</sub> H	Schmp. 50°
Hydrotetramethylen-carbonsäure,	$\square$ (OH).CO <sub>2</sub> H	Sdp. 210° (50 mm)

Auch die drei möglichen Tetramethylen-dicarbon-säuren,



sind dargestellt worden.

Die erste derselben wurde erhalten aus Natriummalonester und Trimethylen-dibromid,

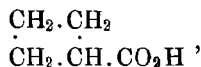


und nachträgliche Hydrolyse des Tetramethylen-dicarbon-säureesters<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Perkin, Sinclair, Soc. 61, 37; Perkin, Soc. 65, 950.

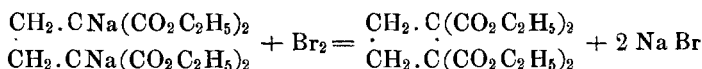
<sup>2)</sup> Perkin, Soc. 51, 2.

Sie stellt eine farblose, krystallinische Substanz dar, welche bei 154—156° schmilzt und durch Destillation fast quantitativ in Tetramethylenmonocarbonsäure übergeht:

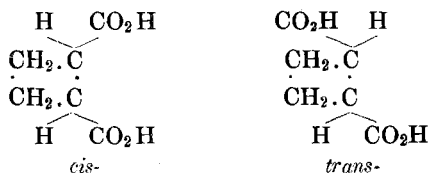


die ein unangenehm riechendes Oel vom Sdp. 195° bildet.

1.2-Tetramethyldicarbonsäure wurde erhalten durch Einwirkung von Brom auf die Dinatriumverbindung des Butantetracarbonsäureesters<sup>1)</sup>:



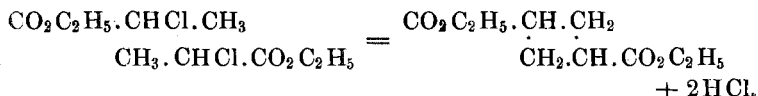
und nachherige Hydrolyse zur Tetramethylen-1.1.2-tetracarbonsäure, welche dann bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt wurde. Diese Dicarbonsäure existirt in wohlcharakterisirten *cis*- und *trans*-Modificationen:



vom Schmp. 138° resp. 131°.

Die *cis*-Modification giebt ein Anhydrid (Schmp. 75°) und lässt sich durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die *trans*-Säure überführen, welche kein Anhydrid bildet.

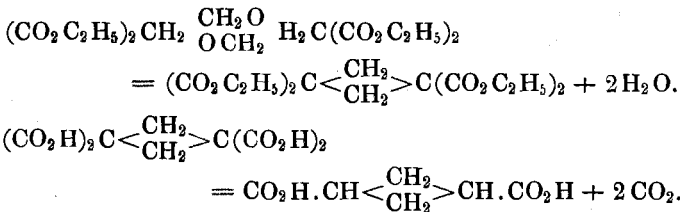
Die Tetramethylen-1.3-dicarbonsäure ist von besonderem Interesse, da sie der zuerst dargestellte Abkömmling des Tetramethylens war. Sie wurde von Markownikoff<sup>2)</sup> durch Behandlung von  $\alpha$ -Chlorpropionester mit trockenem Natriumäthylat erhalten:



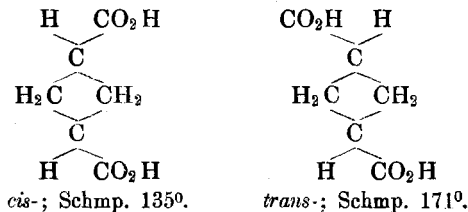
Nachher wurde sie auch durch Condensation von Malonester mit Formaldehyd, Hydrolyse des Tetramethylen-1.1.3.3-tetracarbonsäure-

<sup>1)</sup> Perkin, Soc. 51, 21. <sup>2)</sup> Markownikoff, Ann. d. Chem. 208, 333.

esters und darauffolgende Erwärmung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung dargestellt<sup>1)</sup>:

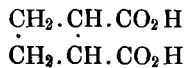


Diese interessante Säure ist gleichfalls in einer *cis*- und *trans*-Modification bekannt:



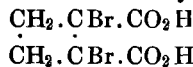
Von diesen beiden ist die *trans*-Verbindung schwerer löslich und bildet kein Anhydrid, während die *cis*-Säure leicht in ein Anhydrid vom Schmp. 50° übergeht.

Von den beiden im Vorausgehenden besprochenen Tetramethylen-dicarbonensäuren ist besonders die 1.2-Säure



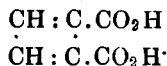
genau untersucht worden. Die erzielten Resultate beanspruchen grösseres Interesse, da sie zur Bildung der einzigen, theilweise ungesättigten Verbindung des Tetramethylens führten, welche bisher erhalten werden konnte<sup>2)</sup>.

Wird nämlich das Anhydrid der *cis*-Säure in der üblichen Weise bromirt, so liefert es *cis*-Dibromtetramethylen-dicarbonensäure,



die bei 202—205° schmilzt und bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid leicht in das bei 140° schmelzende Anhydrid übergeht.

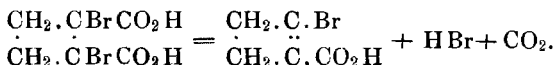
Man unterwarf diese Säure ferner der Behandlung mit Kali und hoffte, dass zwei Moleküle Bromwasserstoffsäure austreten würden, unter Bildung von Cyclotetradien-dicarbonensäure:



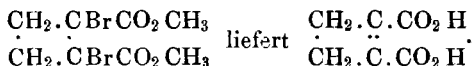
<sup>1)</sup> Haworth, Perkin, Soc. 73, 337.

<sup>2)</sup> Perkin, Soc. 65, 581 und 965.

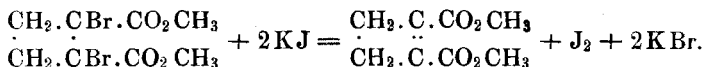
Diese Säure würde die Verbindung des Vierkohlenstoffringes darstellen, welche der Phtalsäure in der Benzolreihe entspräche, und es wäre sehr interessant, festzustellen, ob einer solchen Säure die Eigenschaften einer ungesättigten aliphatischen Säure oder einer Benzolverbindung zukommen würden. Leider vollzieht sich der Reactionsverlauf in ganz anderer Richtung unter Austritt von Kohlensäure und nur eines Moleküls Bromwasserstoffsäure, wodurch Bromcyclotetrencarbonsäure resultirt:



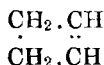
Ferner wurden Versuche über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromtetramethylendicarbonsäuremethylester angestellt, doch trat dabei alles Brom als solches aus, und erhalten wurde Cyclotetrendicarbonsäure:



Bald nachher gelangte man fast quantitativ zum Methylester derselben Säure (Schmp. 46°), indem man Dibromtetramethylendicarbonsäureester mit Alkohol und Jodkalium kochte:



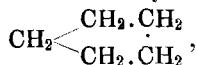
Cyclotetrendicarbonsäureester schmilzt bei 178° und ist eine sehr beständige Verbindung, welche von Brom nur schwer angegriffen wird. Ihre Eigenschaften lassen die Existenz des theilweise ungesättigten Vierkohlenstoffringes



als möglich erscheinen.

#### Der Pentamethylenring.

Das grosse Interesse, welches dem fünfgliedrigen Kohlenstoffring zugewendet wird, ist auf die Baeyer'sche Spannungstheorie zurückzuführen, nach welcher der Pentamethylenring,

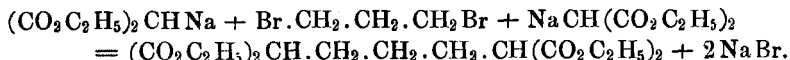


der am leichtesten zugängliche und der beständigste von allen gesättigten Kohlenstoffringen sein sollte — eine Voraussagung, für deren Richtigkeit mannigfache Beweise erbracht wurden.

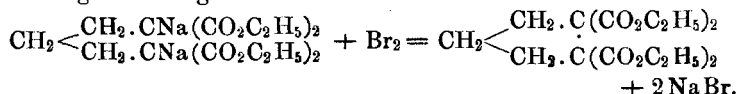
Die erste Verbindung des Pentamethylens, welche dargestellt wurde, bildete die Pentamethylen-1.2-dicarbonsäure, welche durch folgende Synthese erhalten worden ist<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Perkin, Soc. 51, 244 und 65, 590.

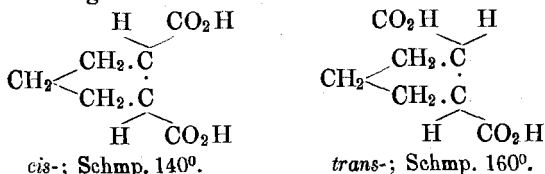
Wirkt Trimethylen dibromid auf Natriummalonester ein, so entsteht unter anderem Pentantetracarbonsäureester:



Wird dieser mit Natriumäthylat gemischt und die entstehende Dinatrium-Verbindung dann mit Brom behandelt, so tritt nunmehr eine Ringschliessung ein:










Der so gebildete Pentamethylen tetracarbonsäureester giebt bei der Hydrolyse die entsprechende Säure, welche durch Erhitzen auf 200° unter Kohlensäureentwicklung in Pentamethylen-1.2-dicarbonsäure übergeht. Diese interessante Säure wurde auf diese Weise in ihrer *trans*-Modification erhalten, welche durch Destillation in das Anhydrid der *cis*-Säure übergeht.



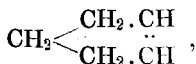
Die Erstere bildet ein Anhydrid (Schmp. 67°) und geht durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure bei 180° in die Letztere über.

Einige Jahre später wurde auch das Pentamethylen selbst<sup>1)</sup>, sowie eine Anzahl von Verbindungen desselben dargestellt. Die diesbezüglichen synthetischen Methoden wurden bereits besprochen (S. 2096), und führten u. a. zu folgenden Substanzen:

Pentamethylen,		Sdp. 50°
Brompentamethylen,		» 138°
Jodpentamethylen,		» 165°
Ketopentamethylen,		» 130°
Pentamethylen carbonsäure,		» 215°
Methylpentamethylen,		» 71°
Methylpentamethylen carbonsäure,		» 220°

<sup>1)</sup> Wislicenus, Hentzschel, Ann. d. Chem. 275, 327.

Besondere Erwähnung verdient die Thatsache, dass Wislicenus und Gärtner<sup>1)</sup> sogar zum ungesättigten Kohlenwasserstoff Cyclopenten,

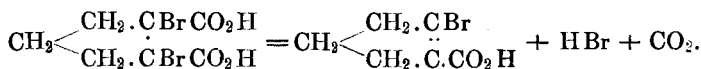


gelangt sind, indem sie Brom- oder Jod-Pentamethylen mit alkoholischem Kali behandelten.

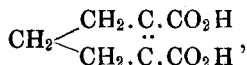
Cyclopenten siedet bei 46° und bildet mit Brom leicht ein Dibromcyclopentan.

Auch Derivate des Cyclopentens wurden auf genau dem gleichen Wege dargestellt, welcher zur Darstellung von Verbindungen des Dihydrocyclohexens (S. 2118) führte<sup>2)</sup>. Das Ausgangsmaterial bildete das *cis*-Pentamethylendicarbonsäureanhydrid (S. 2119), welches bei Einwirkung von Brom glatt in Dibrompentamethylendicarbonsäure (Schmp. 184°) übergeht.

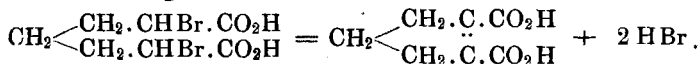
Bei Behandlung mit Alkali zersetzt sich diese Säure sehr leicht und bildet Bromcyclopentencarbonäure,



Die Cyclopentencarbonäure,



Schmp. 178°, lässt sich erhalten durch Kochen des Methylästers der Dibrompentamethylendicarbonäure mit Jodkalium und darauffolgende Hydrolyse oder, wie Willstätter<sup>3)</sup> fand, aus Dibrompimelinsäure mit ätherischer Natriumäthylat-Lösung, wobei die folgende interessante Umsetzung eintritt:



Die entsprechende Cyclopentenmonocarbonäure wurde durch Einwirkung von Kalilauge auf Brompentamethylencarbonäure dargestellt.



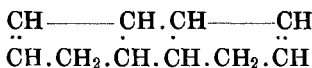
Sie bildet eine farblose, krystallinische Substanz, welche bei 121° schmilzt und im Aussehen, sowie in ihren Eigenschaften der Benzoesäure sehr ähnlich ist.

<sup>1)</sup> Wislicenus, Gärtner, Ann. d. Chem. 275, 331. vergl. Meiser, diese Berichte 32, 2049 [1899].

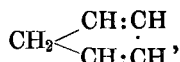
<sup>2)</sup> Haworth, Perkin, Soc. 65, 978.

<sup>3)</sup> Willstätter, diese Berichte 28, 660 [1895].

Hier muss erwähnt werden, dass Krämer und Spilker<sup>1)</sup> im Jahre 1886 aus Steinkohlentheer eine von 160—175° siedende Fraction erhielten, welche ihrer Ansicht nach Dicyclopentadien enthielt,



und welche sich bei längerem Erhitzen unter Bildung von Cyclopentadien,



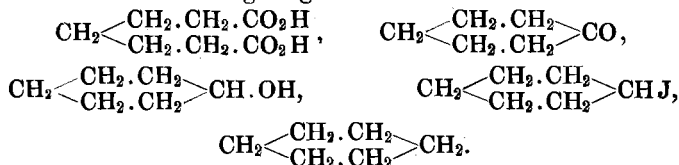
zerlegte. Dieser sehr interessante Kohlenwasserstoff, welcher genaue Untersuchung verdient, siedet bei 41°, verbindet sich mit Chlor und Brom und polymerisirt sich bei längerem Stehen wieder zu Dicyclopentadien vom Schmp. 33° und Sdp. 170°.

### Der Hexamethylenring.

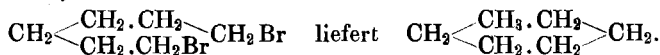
Es sei darauf verzichtet, all' die vielen Synthesen, welche zum Benzolring und dessen Verbindungen führten, hier zu erwähnen, sondern der Vortrag wird sich darauf beschränken, nur die Untersuchungen über den Hexamethylenring und dessen Derivate anzuführen.

Merkwürdiger Weise wurden nur verhältnissmässig wenige Verbindungen des Hexamethylens dargestellt, und zwar die meisten — wie die in der Baeyer'schen klassischen Arbeit über Reduction der Phtalsäure — durch Reduction der entsprechenden Benzolverbindungen.

Hexamethylen selbst wurde zuerst von Baeyer<sup>2)</sup> synthetisch dargestellt, der von der *n*-Pimelinsäure in folgenden Stadien zu diesem Kohlenwasserstoff gelangte:



Später wurde es auch aus dem Hexamethylen dibromid mit Natrium gewonnen<sup>3)</sup>:



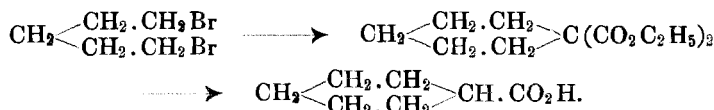
<sup>1)</sup> Krämer, Spilker, diese Berichte 29, 553 [1896].

<sup>2)</sup> Baeyer, Ann. d. Chem. 278, 111; vergl. Zelinsky, diese Berichte 28, 1022 [1895].

<sup>3)</sup> Haworth und Perkin, Soc. 65, 599. Da Zelinsky (loc. cit.) die Identität dieser Substanz mit Hexamethylen angezweifelt hat, möge hier angeführt sein, dass der Kohlenwasserstoff, wie nunmehr gefunden wurde, bei der Oxydation mit Salpetersäure Adipinsäure ergibt.

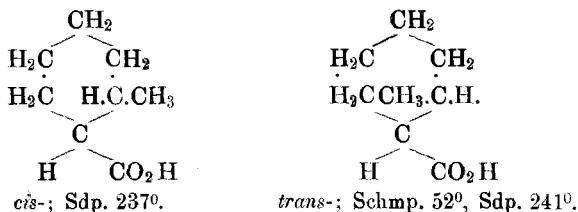
Das reine Hexamethylen schmilzt bei  $4.7^{\circ}$  und destillirt bei  $80.8^{\circ}$  <sup>1)</sup>. Charakteristisch für den Kohlenwasserstoff ist die leichte Oxydirbarkeit mittels Salpetersäure zu Adipinsäure.

Hexamethylen-carbonsäure <sup>2)</sup> lässt sich darstellen durch Einwirkung von Pentamethylen-dibromid auf Natriummalonester und Hydrolyse und Destillation des so erhaltenen Productes:



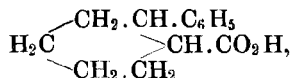
Diese synthetische Säure siedet bei  $232-234^{\circ}$  und ist offenbar mit der von Aschan <sup>3)</sup> durch Reduction von Benzoësäure erhaltenen Hexahydrobenzoësäure identisch.

Methylhexamethylen-carbonsäure wurde ursprünglich in ähnlicher Weise aus Methylpentamethylen-dibromid und Malonester <sup>4)</sup> synthetisch dargestellt; spätere Untersuchungen <sup>5)</sup> führten zur interessanten Thatsache, dass diese Säure ähnlich wie die Hexamethylen-carbonsäuren in stereoisomeren Modificationen existiert:



Die trans-Säure ist aus der cis-Säure durch Erhitzen mit Salzsäure erhältlich und erwies sich als identisch mit der Säure, welche Markownikoff <sup>6)</sup> durch Reduction der *o*-Toluylsäure mittels Natrium in isoamylalkoholischer Lösung gewann.

Die *o*-Phenylhexamethylen-carbonsäure,



wurde gleichfalls auf ähnlichem Wege dargestellt <sup>7)</sup>, nämlich aus Phenylpentamethylen-dibromid,  $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{ Br}$ , und

<sup>1)</sup> Young und Fortey, Soc. 75, 873.

<sup>2)</sup> Haworth und Perkin, Soc. 65, 103.

<sup>3)</sup> Aschan, Ann. d. Chem. 271, 231.

<sup>4)</sup> Freer und Perkin, Soc. 53, 208.

<sup>5)</sup> Goodwin und Perkin, Soc. 67, 119.

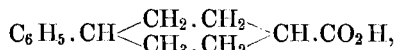
<sup>6)</sup> Markownikoff, Journ. für prakt. Chem. [2], 49, 65.

<sup>7)</sup> Kipping und Perkin, Soc. 57, 306.



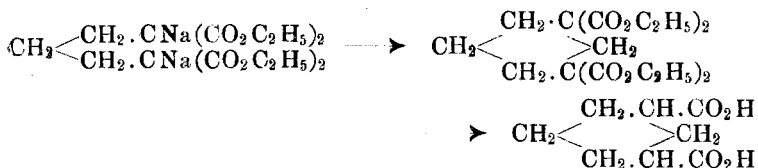
Malonester; doch gelang bisher nur die Abscheidung der einen, bei 150° schmelzenden Modification.

Die isomere *p*-Phenylhexahydrobenzoesäure,



welche Baeyer und Rassow<sup>1)</sup> durch Reduction von *p*-Diphenylcarbonsäure erhielten, existirt in zwei stereoisomeren Modificationen von den Schmp. 180° und 202°.

Zwei Hexamethylenedicarbonsäuren, und zwar die 1.3- und 1.4-Dicarbonsäuren, wurden ebenfalls synthetisch dargestellt. Die Erstere<sup>2)</sup> bildet sich aus der Dinatriumverbindung des Pentantetracarbonsäureesters durch Einwirkung von Methylenjodid:

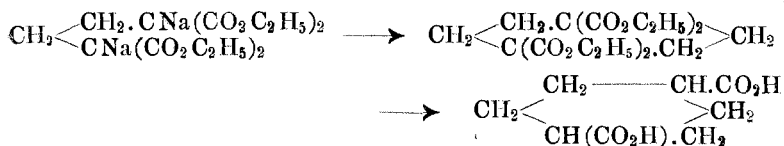


Sie entsteht dabei in zwei stereoisomeren Modificationen, von welchen die *cis*-Säure bei 163° schmilzt und ein Anhydrid vom Schmp. 189° liefert, während die *trans*-Säure bei 120° schmilzt und kein Anhydrid giebt.

Diese Eigenschaften sind um so überraschender, als im Allgemeinen die *cis*-Modification einer Säure niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als die *trans*-Modification, und es ist auch ungewöhnlich, dass das Anhydrid der *cis*-Modification höher schmilzt als die Säure selbst.

Baeyer und Villiger<sup>3)</sup> fanden nachher, dass diese beiden synthetisch dargestellten Säuren mit den *cis*- und *trans*-Hexahydroisophthalsäuren identisch sind, welche sie durch Reduction der Isophthalsäure erhielten.

Hexamethylen-1.4-dicarbonsäure ist ähnlich wie die 1.3-Säure synthetisch dargestellt worden, nämlich aus der Dinatriumverbindung des Butantetracarbonsäureesters und Aethylendibromid<sup>4)</sup>:



<sup>1)</sup> Baeyer und Rassow, Ann. d. Chem. 282, 139.

<sup>2)</sup> Perkin, Soc. 59, 808.

<sup>3)</sup> Baeyer und Villiger, Ann. d. Chem. 276, 259 [1885].

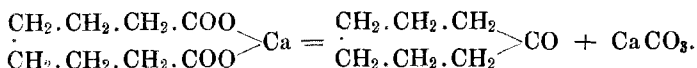
<sup>4)</sup> Maekenzie und Perkin, Soc. 61, 174.

Die in diesem Falle abgeschiedene *trans*-Säure vom Schmp. 300° wurde identisch gefunden mit der von Baeyer<sup>1)</sup> durch Reduction der Terephthalsäure erhaltenen Hexahydroterephthalsäure.

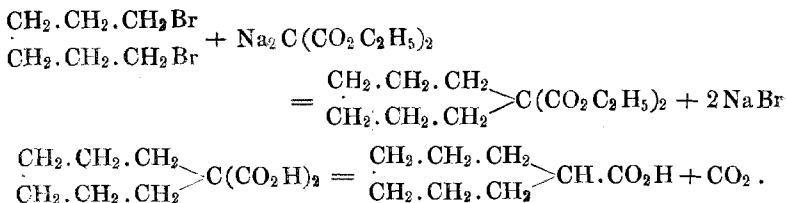
Cyclische Verbindungen mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen.

Es wurden nur wenige Substanzen synthetisch dargestellt, welche sich von Ringen mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen ableiten lassen, und diese wenigen wurden in so schlechten Ausbeuten erhalten, dass eine genaue Untersuchung derselben kaum möglich war.

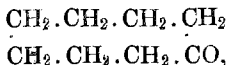
1. Die erste Substanz, welche einen siebengliedrigen Kohlenstoffring enthält und synthetisch hergestellt wurde, ist das Suberon oder Ketocycloheptan, welches in geringer Menge bei der Destillation von korksäurem Calcium entsteht<sup>2)</sup>:



2. Heptamethylencarbonsäure (Sdp. 248°) entsteht in sehr geringer Menge, wenn das Reactionsproduct von Hexamethylen dibromid mit Malonester der Hydrolyse und Destillation unterworfen wird<sup>3)</sup>:



3. Das einzige Cyclooctanderivat, welches bekannt ist, ist das Ketocyclooctan,



das in minimaler Menge bei der Destillation von azelaänsäurem Calcium isolirt wurde<sup>4)</sup>. Es siedet bei 90—91° (23 mm) und seine Constitution erhellt aus der Thatsache, dass es durch Oxydation in Korksäure übergeht.

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte 19, 1806 [1886].

<sup>2)</sup> Boussingault, Ann. d. Chem. 19, 308; Tilley, Ann. d. Chem. 39, 166; Dale und Schorlemmer, Ann. d. Chem. 199, 147; Markownikoff, diese Berichte 25, 26 [1892].

<sup>3)</sup> Haworth und Perkin, Soc. 65, 599; Einhorn und Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 140; Willstätter, diese Berichte 31, 2504 [1898].

<sup>4)</sup> Mayer, Ann. d. Chem. 275, 364; Derlon, diese Berichte 31, 1960 [1898]; vergl. auch Müller und Tschitschkin, Ann. d. Chem. 307, 375.

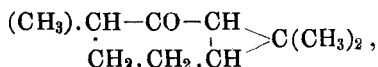
Die synthetische Bildung von bicyclischen Ringen  
(Ringern mit Brückenbindung).

Die synthetische Bildung von Ringen mit Brückenbindung ist während der letzten Jahre Gegenstand eingehender Untersuchung geworden, und zwar besonders, nachdem gezeigt wurde, dass verschiedene Verbindungen der Terpen- und Campher-Gruppe derartige bicyclische Ringsysteme enthalten. So stellt z. B. Bredt für Campher und Pinen die folgenden Formeln auf:



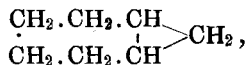
denen zufolge der Campher zwei 5-Kohlenstoffringe, hingegen das Pinen einen 6- und einen 4-Kohlenstoffring enthält.

Ferner gestatten die Untersuchungen von Baeyer und Ipatieff<sup>1)</sup> über die Caronsäure die Annahme, dass die Formel für Caron,



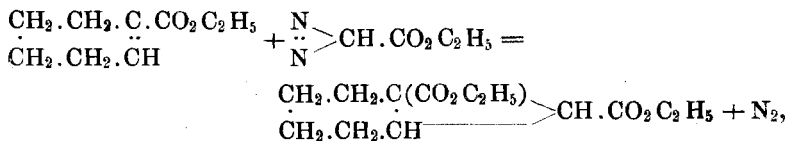
welche zuerst von Wagner<sup>2)</sup> aufgestellt wurde, richtig sei.

Der gesättigte Kohlenwasserstoff,



von dem das Caron sich ableitet, ist somit ein mit einer Brückenbindung versehener Heptamethylenring, in welchem zwei Kohlenstoffatome einem Trimethylenring angehören; sein Molekül besteht demnach aus einem Hexamethylen- und einem Trimethylen-Ring.

Die erste Synthese einer bicyclischen Ringverbindung wurde von Buchner<sup>3)</sup> ausgeführt, welcher bewies, dass der Tetrahydrobenzoesäureester mit Diazoessigester nach der folgenden Gleichung sich verbindet:



und dass die so gebildete Verbindung, welche er wegen ihrer nahen Beziehung zum Caron 1.2-Norcarandicarbonsäureäthylester nennt, einen Heptamethylenring mit Brückenbindung enthält.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2796 [1896].

<sup>2)</sup> Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 28, 95 [1896].

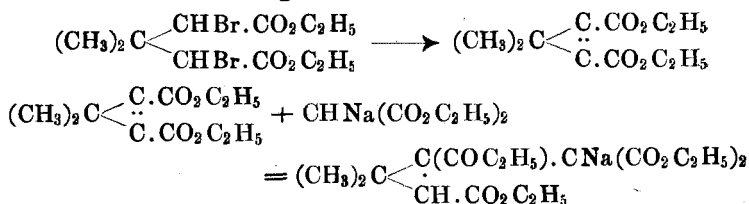
<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 3454 [1900].

Während der letzten Jahre haben J. F. Thorpe<sup>1)</sup> und der Vortragende eine Reihe von Versuchen angestellt, um auf synthetischem Wege zu Verbindungen mit brückenartigen Kohlenstoffringen zu gelangen.

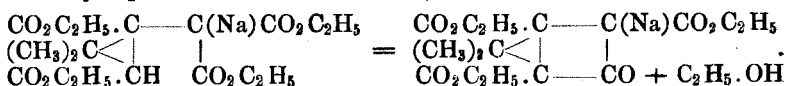
Als Ausgangsmaterial wurde die  $\beta$ - $\beta$ -Dimethylglutarsäure,



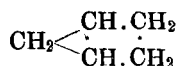
gewählt, da es besonders interessant schien, die Synthese solcher Verbindungen zu versuchen, welche zugleich die für die Campher- und Terpen-Reihe so charakteristische Atomgruppe  $\cdot\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot$  enthalten. Wird der Ester der Dibromdimethylglutarsäure mit einem Ueberschuss von Natriummalonester behandelt, so vollzieht sich die nachstehende Reactionsfolge:



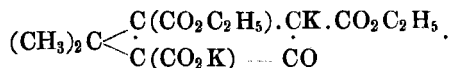
Die so erhaltene Natriumverbindung geht, der Behandlung mit Natriumäthylat unterworfen, eine innere Condensation ein unter Bildung der hellgelben und sehr beständigen Natriumverbindung des Dimethylketobicyclopentantricarbonsäureesters<sup>2)</sup>:



Die so entstehende Substanz ist offenbar ein Abkömmling des Bicyclopentan<sup>3)</sup> genannten Kohlenwasserstoffs von der Formel:



Zerlegt man die gelbe Natriumverbindung mit Säuren, so scheidet sich ein farbloses Oel ab, welches ohne Zweifel aus Dimethylketobicyclopentantricarbonsäureäthylester besteht; wird dieser Ester oder seine Natriumverbindung dann mit methylalkoholischer Kalilauge behandelt, so findet eine merkwürdige Zersetzung statt unter Bildung des Kaliumsalzes des Kaliumdimethylketobicyclopentantricarbonsäure-diäthylesters:

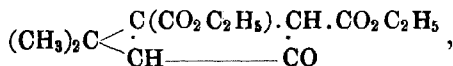


<sup>1)</sup> Perkin und Thorpe, Soc. 79, 729.

<sup>2)</sup> Betreffs der Constitution dieser und ähnlicher, von ihr sich ableitender Verbindungen, vergl. Journ. Chem. Soc. 79, 785 [1901].

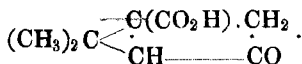
<sup>3)</sup> Hinsichtlich der Nomenclatur der Brückenringe vergl. Baeyer, diese Berichte 33, 3771 [1900].

Durch Ansäuern derselben wird der freie Ester erhalten, welcher in farblosen, bei 75° schmelzenden Nadeln krystallisirt und bei der Destillation unter Kohlensäureabspaltung in Dimethylketobicyclopentandicarbonensäureester übergeht:

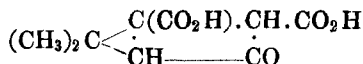


ein farbloses Oel, welches unter 30 mm Druck bei 201° siedet und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine starke roth-purpurne Färbung zeigt.

Die freie Säure, welche aus dem Ester durch Hydrolyse mit alkoholischer Kalilauge leicht erhalten werden kann, schmilzt bei 180°; ihre wässrige Lösung zersetzt sich bei 180° unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Dimethylketobicyclopentancarbonsäure (Schmp. 180°):

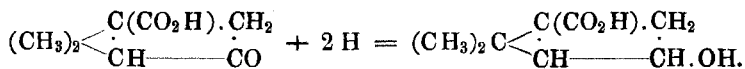


Wird hingegen die gelbe Natriumverbindung mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so geht sie in eine Mischung zweier stereoisomerer Dimethylketobicyclopentandicarbonensäuren von der Formel:

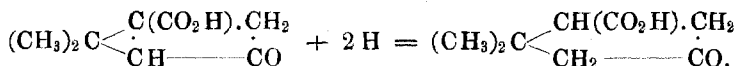


über, welche bei 155° resp. 180° schmelzen und mit Eisenchlorid starke Färbung ergeben; die bei 180° schmelzende Verbindung ist identisch mit der vorher erwähnten Säure vom gleichen Schmelzpunkt. Die beiden Säuren ergeben beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung die Dimethylketobicyclopentancarbonsäure.

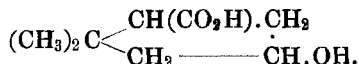
Dieselbe nimmt bei Behandlung mit Natriumamalgam leicht zwei Wasserstoffatome auf und liefert eine Säure von der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$  (Schmp. 103°), welche anfangs als die entsprechende Hydroxysäure aufgefasst wurde:



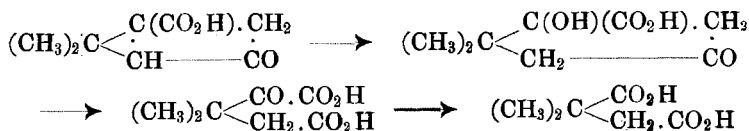
Da jedoch die reducirte Säure ein wohlcharakterisirtes Semicarbazon ergibt, muss sie offenbar noch eine Ketongruppe besitzen, und diese Thatsache, sowie andere Eigenschaften der Säure sprechen dafür, dass die beiden aufgenommenen Wasserstoffatome den Trimethylenring aufgesprengt haben, bevor noch die Ketongruppe reducirt wurde:



Die Säure  $C_8H_{12}O_3$ , welche somit als Dimethylketopentamethylen-carbonsäure angesprochen werden darf, wird von Natriumamalgam schwer angegriffen; wird dasselbe jedoch in grossem Ueberschuss angewendet, so findet eine Reduction statt zu Hydroxydimethylpentamethylen-carbonsäure (Schmp.  $115^0$ ):



Durch Salpetersäure wird die Dimethylketobicyclopentancarbonsäure in interessanter Weise oxydirt, indem sie in  $\alpha, \alpha$ -Dihydroxydimethylglutarsäure und *gem.*-Dimethyl-Bernsteinsäure übergeht. Dieser Reactionsverlauf, welcher folgendermaassen veranschaulicht werden kann:



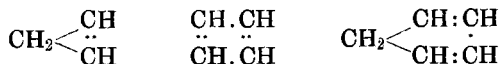
bildet eine werthvolle Bestätigung der angenommenen Constitution dieser bicyclischen Verbindungen.

Es ist zu erhoffen, dass die Fortsetzung dieser Experimente, nach verschiedenen Richtungen hin, nicht nur eine weitere Aufklärung über die Natur der polycyclischen Ringe, sondern auch eine thatsächliche Synthese von Verbindungen ergeben wird, welche den Camphern und Terpenen nahe verwandt sind.

Am Ende meiner Ausführungen angelangt, möchte ich noch Ihre Aufmerksamkeit darauf lenken, dass drei der wichtigsten, mit den geschlossenen Kohlenstoffketten im Zusammenhang stehenden Probleme der weiteren Ausarbeitung harren, nämlich:

I. Die sorgfältige Weitererforschung der Leichtigkeit der Bildung, sowie der Beständigkeit geschlossener Kohlenstoffketten, und

II. Die Herstellung und gründliche Untersuchung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie



und deren Derivaten, behufs Feststellung, ob derartige Ringe sich wie gewöhnliche, ungesättigte Verbindungen verhalten, oder ob ihnen Eigenschaften zukommen, ähnlich denjenigen, welche dem Benzolring eigenthümlich sind<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Das Cyclopentadien ist in neuerer Zeit ziemlich ausführlich untersucht worden; vergl. hierzu Thiele, diese Berichte 33, 666 [1900]; 34, 68 [1901]; Ann. d. Chem. 314, 296 [1901]. Noeldchen, diese Berichte 33, 3348 [1900].

Die Lösung dieser Fragen würde, meiner Ansicht nach, nicht nur über die Ursachen des merkwürdigen Charakters des Benzolringes Klarheit schaffen, sondern würde zugleich unsere Kenntnisse über die Natur des Kohlenstoffatoms selbst erweitern.

III. Die Auffindung weiterer Methoden zur Darstellung von Ringen mit Brückenbindung und besonders die Darstellung von solchen Ringen, welche die Gruppierung  $C.C(CH_3)_2.C$  oder  $C(CH_3).C(CH_3)_2.C$  enthalten. Bei der Untersuchung solcher synthetischer Ringe wird es jedenfalls möglich werden, die Bedingungen festzustellen, welche zu den merkwürdigen Umlagerungen Anlass geben, die in der Campher- und Terpen-Gruppe so häufig beobachtet worden sind.

Bei der Abfassung dieses Vortrags bin ich von Hrn. Dr. F. Neurath unterstützt worden, wofür ich demselben herzlichsten Dank sage.

The Owens College, Manchester.

### 343. O. Doebner: Ueber die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe und ihre Umwandlung in cyclische Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 17. April 1902; mitgetheilt in der Sitzung am 12. Mai von Hrn. O. Diels.)

Die ungesättigten Säuren mit zwei Doppelbindungen, insbesondere die  $\beta$ -Vinylacrylsäure  $CH_2:CH:CH:COOH$ , Sorbinsäure,  $CH_3.CH:CH.CH:CH:COOH$ , und Cinnamylacrylsäure,  $C_6H_5.CH:CH.CH:CH:COOH$ , verhalten sich beim Erhitzen mit unorganischen Basen, z. B. Baryumhydroxyd oder Calciumoxyd, abweichend von den übrigen organischen Säuren, insofern sie nicht wie diese unter Abspaltung von Kohlensäure die betreffenden complementären Kohlenwasserstoffe, in diesem Falle das Butadiën (Divinyl),  $CH_2:CH.CH:CH_2$ , Methylbutadiën,  $CH_3.CH:CH.CH:CH_2$ , und Phenylbutadiën,  $C_6H_5.CH:CH.CH:CH_2$ , liefern, sondern ausschliesslich oder in weit überwiegender Menge Polymere dieser Kohlenwasserstoffe. Von den drei genannten Kohlenwasserstoffen sind nur das Butadiën und das Methylbutadiën bisher bekannt. Sie sind bei verschiedenen Reactionen erhalten worden und unter den verschiedensten Namen in der Litteratur aufgeführt, beide mit den typischen Eigenschaften der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, insbesondere einem starken Additionsvermögen für Brom, ausgestattet.