

185. Alfred Schaarschmidt: Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone. IV¹⁾. Zugleich Erwiderung an Hrn. F. Ullmann.

[Aus dem Technisch-chemischen Institut der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 24. Mai 1917.)

Gelegentlich einer den gleichen Gegenstand betreffenden Abhandlung hatte ich nachgewiesen, daß eine Bemerkung des Hrn. F. Ullmann in einer Fußnote in der Arbeit von Ullmann und Bincer²⁾ unzutreffend sei (vergl. dazu auch die voranstehende Abhandlung).

Auf meine erste Richtigstellung³⁾ hin lenkt Hr. Ullmann⁴⁾, da er für sein Verhalten nunmehr keine Rechtfertigung findet, die Diskussion auf eine Angelegenheit, von der in jener Fußnote noch gar keine Rede war. Hr. F. Ullmann findet jetzt auf einmal beim Nacharbeiten meiner Vorschrift, daß die Kondensation von 1-Cyan-2-brom-anthrachinon mit 1-Amino-anthrachinon nur bei Gegenwart von Kupfer erfolgt, »genau wie im D. R. P. 162824 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.«, während in meiner Vorschrift ohne Zusatz von Kupfer gearbeitet wird.

Hr. F. Ullmann schreibt sich nun in seiner Erwiderung irrtümlicherweise die Darstellung der Anthranilsäure aus *o*-Chlorbenzoesäure mit Hilfe kleiner Kupfermengen zu, während in Wirklichkeit diese Säure, sowie ihre Alkyl- und Phenylsubstitutionsprodukte, aus *o*-Halogenbenzoesäuren unter Zusatz katalytischer Mengen von Kupfer oder Kupfersalzen zuerst eingehend von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning bearbeitet und ihre Darstellung durch eine Reihe von Patenten geschützt worden ist: D. R. P. 145604 [1902], 145605 [1902], 148179 [1902], 145189 [1902] u. a. Nach Auslegung der betreffenden Patentanmeldung teilt Hr. Ullmann mit, daß er aus 1.5 g *o*-Chlorbenzoesäure und Anilin unter Zusatz von 0.7 g Kupferpulver, also mit molekularen Kupfermengen, unabhängig von den Höchster Patenten, Phenyl-anthranilsäure erhalten habe⁵⁾. Erst viel später konnte F. Ullmann diese Säure mit Hilfe katalytischer Kupfermengen darstellen. Diese letztere Reaktion vergleicht nun Hr. F. Ullmann in seiner Erwiderung mit der Kondensation von

¹⁾ I.: vergl. A. 405, 103 [1917], Schaarschmidt, und II.: B. 50, 164 [1917].

²⁾ B. 49, 732 [1916]. ³⁾ B. 50, 164 [1917].

⁴⁾ B. 50, 403 [1917]. ⁵⁾ B. 36, 2383 [1903]. F. Ullmann.

1-Cyan-2-brom-anthrachinon mit Amino-anthrachinon, indem er schreibt:

»Die zur Ausführung derartiger katalytischer Reaktionen nötigen Kupfermengen sind gering. Um 1.6 g *o*-Chlor-benzoesäure in Anthranilsäure überzuführen, genügen, wie ich s. Z. festgestellt (A. 355, 316 [1907]) habe, 0.000008 g Cu. Zur raschen Durchführung von ähnlichen Kondensationen in der Anthrachinonreihe dürften aber wohl größere Kupfermengen nötig sein.« Ullmann, B. 50, 164 [1917].

(Wie erwähnt, muß es anstatt Anthranilsäure Phenyl-anthranilsäure heißen.)

Der Vergleich ist in dieser Form irreführend, denn Hr. F. Ullmann unterdrückt dabei eine Feststellung, die er selbst inzwischen hatte machen müssen:

»Während die Umsetzung von *o*-Chlor-benzoesäure mit aromatischen Aminen schon bei Zusatz von sehr geringen Kupfermengen vor sich ging, gelang die Umsetzung mit Amino-anthrachinon erst bei Zusatz von relativ viel Kupfer.« (Ullmann, A. 381, 5 [1911]).

Auf 9.4 g *o*-Chlor-benzoesäure gebrauchte Ullmann 1.3 g Kupfer und erhielt dabei immer noch nur 48% Ausbeute.

Diese Angaben mußten zu der Annahme verleiten, daß bei der Kondensation des 2-Brom-anthrachinon-1-nitrils mit Amino-anthrachinon eher eine noch größere Menge Katalysator vorhanden sein müsse, während in Wirklichkeit das gerade Gegenteil eintrat, denn in dem von mir verwandten 1-Cyan-2-brom-anthrachinon haben sich nachträglich nur Spuren von Kupfer nachweisen lassen, nämlich in 1 g Nitril ca. 0.0015 g. Wenn man entsprechende Vergleiche anstellt, ergibt sich folgendes schlagende Ergebnis:

Bayer¹⁾:

1 Mol. 2-Chlor-anthrachinon + 1 Mol. 1-Amino-anthrachinon + 0.3 Mol. Cu₂Cl₂, 2H₂O in 15 Stdn. Ausbeute nicht angegeben.

Ullmann²⁾:

1.5 Mol. *o*-Chlor-benzoesäure + 1 Mol. 1-Amino-anthrachinon + 0.5 Mol. Cu in 18 Stdn. Ausbeute 48%.

Schaarschmidt³⁾:

1 Mol. 1-Cyan-2-brom-anthrachinon + 1 Mol. 1-Amino-anthrachinon + 0.007 Mol. Cu. in 1/2 Stde. Ausbeute quantitativ.

¹⁾ D. R. P. 162824 [1903], Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

²⁾ A. 381, 5 [1911], Ullmann.

³⁾ A. 405, 120 [1914]. Schaarschmidt.

Das Nitril reagiert also ganz unverhältnismäßig schneller als das 1-Chlor-anthrachinon und die *o*-Chlor-benzoesäure, vor allem aber ist eine äußerst geringe Menge Kupferkatalysator nötig. In Anbetracht dieser außerordentlichen Umsetzungsgeschwindigkeit ist es erklärlich, daß die geringen Mengen Kupfersalze übersehen worden sind. Jedenfalls involviert dies nicht das eigentliche Resultat und rechtfertigt die ursprünglichen irrigen Behauptungen des Hrn. F. Ullmann nicht im geringsten.

Ich überlasse es den Herren Fachgenossen, sich selbst ein Urteil zu bilden, auf wessen Seite die unrichtigen Angaben bestehen, und wer den Boden der Sachlichkeit verlassen hat.

186. L. Ruzička: Die Totalsynthese des Fenchons.

[Aus dem Chemischen Institut der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 14. August 1917.)

Trotz zahlreicher Untersuchungen des Fenchons, hauptsächlich von Seiten Wallachs, ist seine Konstitution noch nicht sichergestellt. Von den für Fenchon vorgeschlagenen Formeln wird die Semmlers¹⁾ (Formel VIII) jetzt ziemlich allgemein angenommen, da sich danach die Reaktionen dieser Verbindung am ungezwungensten erklären lassen. Auf Grund des alleinigen Studiums der Umsetzungen des Fenchons wird eine endgültige Feststellung von dessen Formel jedoch nur schwer möglich sein, da sich diese durch eine besondere Labilität auszeichnen²⁾. Fenchon läßt sich auch zu keinem so charakteristischen Spaltstücke abbauen, wie es z. B. die Camphersäure und Homo-camphersäure für den nahe verwandten Campher sind, aus denen sich dieser wieder aufbauen ließ.

Als letzte Entscheidung wäre daher eine einwandfreie Synthese des Fenchons noch wünschenswerter, als sie es seinerzeit für den Campher war. Die einzige bekannte Darstellung des Fenchons aus anderen Verbindungen geht vom Pinen³⁾ aus, wobei aber eine

¹⁾ Ch. Z. 1905, 1313.

²⁾ Semmler ist es gelungen, außer den schon von Wallach, A. 259, 230 [1890] und Cockburn, Soc. 75, 501 [1899] entdeckten beiden α - und β -Fencholensäuren noch eine dritte γ -Fencholensäure darzustellen. B. 40, 434 [1907].

³⁾ Bouchardat und Lafont, C. r. 126, 755 [1898]; Ber. Schimmel & Cie., 1899, II, 66; Kondakow, J. pr. [2] 65, 232 [1902]; vgl. darüber Semmler: Äther, Öle, II, 253; III, 541 [1906].