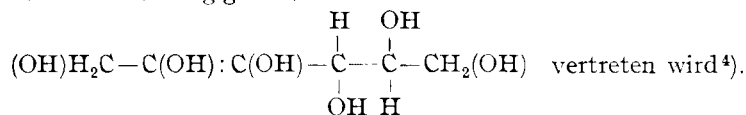


bessere Erklärung gefunden hat, als implicite schon ihre Entdecker Lobry de Bruyn und van Ekenstein gegeben haben³⁾ und deren Grundlage in den einschlägigen Lehrbüchern durch die Annahme des 2.3-Dienols



Der Durchgang durch Zwischenstufen mit Doppelbindungen zwischen dem 2. und 3. Kohlenstoffatom gilt auch als bester Weg zur Erklärung verschiedener anderer Umlagerungen von Kohlenhydraten und ihren Säuren, so für die Entstehung von Furfurol aus den Pentosen⁵⁾, für die von Ascorbinsäure und ihren Homologen⁶⁾, für die Zerreiβung der Hexosen-Kette zwischen dem 2. und 3. Kohlenstoffatom, die z. B. zur Zerteilung der Galaktose in Glykolaldehyd und Tetrose führt⁷⁾.

105. C. Mannich und Franz Veit: Über Derivate des Bispidins.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Februar 1935.)

Vor einiger Zeit haben C. Mannich und Paul Mohs¹⁾ eine Synthese für ein neues bi-cyclisches Ringsystem angegeben, in dem zwei Piperidin-Ringe miteinander kondensiert sind und welches daher den Namen „Bispidin“ erhalten hat. Die damals dargestellten Derivate waren durch zwei aromatische Reste substituiert. Wir haben nunmehr aliphatisch substituierte Abkömmlinge hergestellt und daran die Stabilitäts-Verhältnisse des Doppelringes untersucht. Weiter haben wir ein neues tri-cyclisches System erhalten, in welchem zwei Piperidin-Ringe mit einem Pyrrolidin-Ring kondensiert sind. Als Ausgangsmaterial dienen Piperidon-dicarbonsäure-ester vom Typus I; sie sind leicht aus Aceton-dicarbonsäure-ester, Acetaldehyd und den Salzen primärer aliphatischer Amine erhältlich²⁾. Bringt man den — in Wasser unlöslichen — Ausgangsstoff (I) mit einer wäßrigen Lösung von Formaldehyd und salzsaurem Methylamin (oder Allylamin, Phenäthylamin) zusammen, so geht er rasch in Lösung; Kaliumcarbonat fällt sodann das Bispidin-Derivat (II) in einer Ausbeute von 70% aus. Der Formaldehyd scheint bei dieser Synthese durch andere Aldehyde nicht ersetzbar zu sein. Von den dargestellten Substanzen ist der 3.6.7.8-Tetramethyl-9-oxo-

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **16**, 262 [1897] u. **19**, 1 [1899]; s. auch J. U. Nef, A. **403**, 212 [1914], der bestätigt hat, daß die Reaktion in erheblichem Ausmaße eintritt.

⁴⁾ z. B. Victor Meyer-Jacobson, 2. Aufl., I, 2, S. 983.

⁵⁾ C. D. Hurd u. L. L. Isenhour, C. **1932**, I 2017.

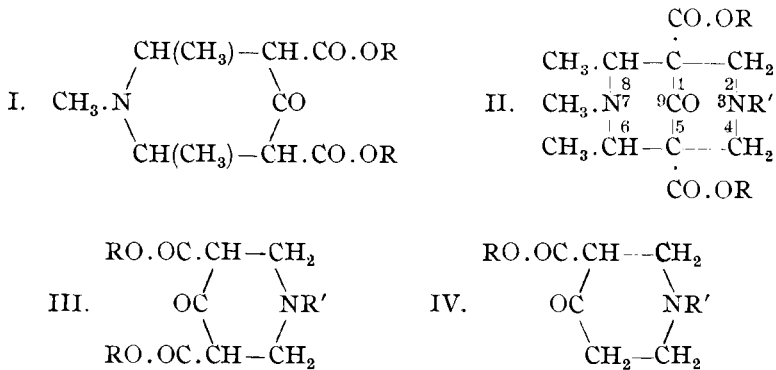
⁶⁾ F. Micheel, Ztschr. angew. Chem. **46**, 533 [1933]; K. Maurer u. B. Schiedt, B. **66**, 1054 [1933]; Th. Reichstein u. Mitarb., Helv. chim. Acta **17**, 311, 510, 1003 [1934]; vergl. auch H. Kiliani, B. **65**, 1272 [1932].

⁷⁾ J. U. Nef, A. **403**, 216 [1914].

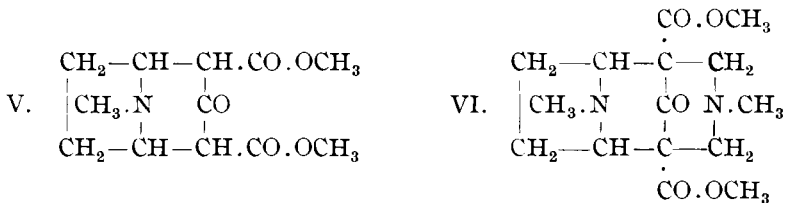
¹⁾ B. **63**, 608 [1930].

²⁾ C. Mannich, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **272**, 332 [1934].

bispidin-1.5-dicarbonsäure-dimethylester eingehender untersucht worden. Trotz der beiden im Molekül vorhandenen Stickstoffatome vermag



In den Formeln I—IV ist: R = CH₃ oder C₂H₅; R' = CH₃; CH₂·CH:CH₂; CH₂·CH₂·C₆H₅; CH₂·CH₂Cl.



die Base nur ein Äquivalent Säure fest zu binden. Bei der Titration gegen Methylrot wird nur ein Äquivalent Säure neutralisiert. Die Carbonylgruppe gibt mit den üblichen Keton-Reagenzien keine funktionellen Derivate. Gegenüber Wasserstoff bei Gegenwart von Pd- oder Pt-Mohr erweist sich die Base in ätherischer Lösung als gesättigt. Dagegen wird bei Hydrierungsversuchen in methanolischer Lösung mit Pd-Kohle Wasserstoff verbraucht unter Spaltung des Moleküls, wobei Methylamin und Acetaldehyd auftreten. Besonders leicht unterliegt das Bispidon-Derivat der Hydrolyse. Sie tritt schon beim Kochen mit Wasser ein, vollständiger mit Säure, und zwar wird dabei nur der substituierte Ring angegriffen, indem Methylamin und Acetaldehyd abgespalten werden; der nicht substituierte Ring erweist sich als beständig. So kann man durch kurzes Erwärmen in schwach saurer wäßriger Lösung Piperidon-dicarbonsäure-ester vom Typus III erhalten. Diese werden durch weitere Hydrolyse mit Säure — weit weniger gut mit Alkalien — einseitig verseift, worauf sofort CO₂-Abspaltung erfolgt, so daß Piperidon-monocarbonsäure-ester der Formel IV entstehen. Wenn man die Ketogruppe des Methylesters der N-methylierten Verbindung (IV) reduziert, so erhält man ein Gemisch von stereoisomeren Alkoholen, deren Struktur der einen Hälfte des Kokain-Moleküls, nämlich dem Piperidin-Teil, entspricht. Der Äthylester der N-methylierten Verbindung (IV) ist übrigens bereits von Mc Elvain³⁾ durch innere

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1721 [1924].

Kondensation von $[\beta, \beta'$ - Di-carbäthoxy-diäthyl] - methyl-amin mit Natrium in Xylol dargestellt worden. Unser Präparat ist mit dem von Mc. Elvain identisch. Damit ist die Konstitution der Bispidon-Derivate sichergestellt, insofern als durch den Abbau mit Säuren der zweite Piperidin-Ring nachgewiesen ist. Während nach dem Verfahren von Petrenko-Kritschenko nur solche 1.4-Piperidone zugänglich sind, die in 2- und 6-Stellung Substituenten tragen, ermöglicht die Aufspaltung der Bispidon-Derivate die Synthese von nichtsubstituierten 1.4-Piperidonen.

Robinson⁴⁾ hat in einer interessanten Abwandlung der Synthese von Petrenko-Kritschenko aus Succindialdehyd, Methylamin und Aceton-dicarbon säure-ester Tropinon-Derivate erhalten. Später haben Willstätter, Wolfes und Mäder⁵⁾ aus Succindialdehyd, Methylamin und dem Di-kaliumsalz der Aceton-dicarbon ester-säure Ecgonin-Derivate gewonnen. Uns ist jetzt die Synthese des Tropinon-dicarbon säure-dimethyl-esters (V) gelungen, indem wir Aceton-dicarbon säure-dimethylester mit salzsau rem Methylamin und einem (nach Mannich und Budde gewonnenen⁶⁾) Succindialdehyd-Präparat kondensierten. Diese Substanz enthält ein ähnlich reaktionfähiges System wie die Piperidin-carbonsäure-ester I; demgemäß läßt sich auch hier mit Formaldehyd und Methylamin ein Piperidin-Ring anheften, so daß man eine tri-cyclische Substanz (VI) erhält, die als ein Bispidon-Derivat aufgefaßt werden kann.

Schließlich seien noch einige Bemerkungen über die sterischen Verhältnisse angeführt. In dem als Ausgangsmaterial benutzten Trimethyl-oxo-piperidin-dicarbon säure-ester (I) sind die in 2.6-Stellung befindlichen Methylgruppen in *cis*-Stellung zueinander²⁾. Demzufolge sitzen auch in sämtlichen hier beschriebenen Substanzen die beiden Methylgruppen in *cis*-Stellung. Eine Aussage darüber, in welcher sterischen Anordnung bei der Bispidon-Synthese der neue Ring angebaut wird, läßt sich vorerst nicht machen.

Beschreibung der Versuche⁷⁾.

3.6.7.8 - Tetramethyl-9-oxo-bispidin-1.5-dicarbon säure-dimethyl-ester und -diäthylester (II).

52 g fein gepulverter 1.2.6-Trimethyl-4-oxo-piperidin-3.5-dicarbon säure-dimethylester⁸⁾ werden in 60 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit einer Lösung von 15 g salzsau rem Methylamin in 30 ccm Wasser und 38 g 35-proz. Formaldehyd-Lösung etwa eine halbe Stde. lang geschüttelt, bis nahezu alles gelöst ist. Die Mischung erwärmt sich dabei etwas. Sie wird dann filtriert, mit einigen Tropfen Salzsäure kongo-sauer gemacht und ausgeäthert, wobei nur wenig in den Äther geht. Man bringt mit Kaliumcarbonat die feste Base zur Abscheidung, die aus siedendem Petroläther in großen Rhomben krystallisiert, welche bei 112⁰ unt. Zers. schmelzen. Die neue Base gibt mit Fe⁺⁺⁺ keine Rotfärbung (Enol-Reaktion), während man mit dem

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **111**, 762 [1917].

⁵⁾ A. **434**, 111 [1923].

⁶⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazent. Ges. **270**, 285 [1932].

⁷⁾ Ausführlicher in d. Dissertation von Franz Veit, Berlin 1932.

⁸⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazent. Ges. **272**, 336, 337 [1934].

Ausgangsmaterial eine Eisenchlorid-Reaktion erhält. Sie ist in kaltem Petroläther schwer löslich, leichter in Alkohol, Aceton. Ausbeute etwa 70% d. Th.

0.1397 g Sbst.: 0.2955 g CO₂, 0.0936 g H₂O. — 0.1549 g Sbst.: 12.05 ccm N (22°, 767 mm).

C₁₅H₂₄O₅N₂ (312.20). Ber. C 57.66, H 7.75, N 8.97.
Gef. „ 57.7, „ 7.5, „ 9.1.

Hydrochlorid: Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung fällt ein hygroskopisches, amorphes Salz aus, das in Wasser mit kongo-saurer Reaktion löslich ist und etwa 15% Chlor enthält (das Dihydrochlorid verlangt 18.4% Chlor). Es verliert beim Stehen über alkalischem Trockenmittel Chlorwasserstoff. Aus der abgekühlten Aceton-Lösung scheidet sich beim Reiben das Monohydrochlorid ab, das (aus absol. Alkohol) bei 122° unt. Zers. schmilzt. Das Monoperchlorat bildet feine Nadeln, die bei 137° unt. Zers. schmelzen.

Monojodmethylat: Versetzt man eine Lösung der Base in Äther mit Methyljodid und läßt sie einige Tage stehen, so scheidet sich das Monojodmethylat ab; es ist in Wasser, Alkohol und Aceton löslich. Es wurde, da es sich bei Umkrystallisations-Versuchen zersetzte, nur mit absol. Alkohol gewaschen, war dann rein weiß und zeigte den Schmp. 95°.

3.326 mg Sbst.: 0.920 mg J.

C₁₆H₂₇O₅N₂J (454.16). Ber. J 27.95. Gef. J 27.7.

Der entsprechende Diäthylester wird unter Verwendung von 1.2.6-Tri-methyl-4-oxo-piperidin-3.5-dicarbonsäure-diäthylester⁸⁾ in derselben Weise hergestellt. Die Base bildet rhombische Krystalle vom Schmp. 89°.

1-Methyl-4-oxo-piperidin-3.5-dicarbonsäure-dimethylester und -diäthylester (III).

Werden 15.6 g fein pulverisierter Dimethylester II mit 14.6 ccm 25-proz. Salzsäure und 50 ccm Wasser auf dem Wasserbad erhitzt, so tritt starke Acetaldehyd-Entwicklung auf, die schon bei 60° beginnt. Man setzt das Erhitzen fort, bis der Acetaldehyd-Geruch nur noch ganz schwach wahrzunehmen ist; dieser Zeitpunkt ist in etwa 20 Min. erreicht. Dann wird die Lösung abgekühlt, die Base durch Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Nach längerem Stehen in der Kälte wird sie fest. Aus siedendem Petroläther erhält man sie in feinen Nadeln, die bei 87° schmelzen und in Wasser unlöslich sind. Ausbeute etwa 90% d. Th.

0.1152 g Sbst.: 0.2211 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 5.394 mg Sbst.: 0.287 ccm N (20°, 761 mm).

C₁₀H₁₆O₅N (229.13). Ber. C 52.37, H 6.60, N 6.11.
Gef. „ 52.3, „ 6.4, „ 6.2.

Der Diäthylester bildet glänzende Blättchen (aus Petroläther) vom Schmp. 115°.

1-Methyl-4-oxo-piperidin-3-carbonsäure-methylester und -äthylester (IV).

Werden 46.8 g fein gepulverter Dimethylester II mit 200 ccm 12.5-proz. Salzsäure 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, so tritt neben Acetaldehyd auch Kohlendioxyd-Entwicklung auf. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, macht man mit viel festem Kaliumcarbonat die in Wasser ziemlich lösliche Base frei und äthert sie gründlich aus, bis der Äther mit Fe⁺⁺⁺ keine Rotfärbung mehr gibt (Enol-Reaktion). Aus der scharf getrockneten Äther-Lösung fällt

Chlorwasserstoff das salzsaure Salz, das (aus Alkohol) bei 173° schmilzt. Ausbeute 45% d. Th. Die freie Base ist flüssig und kann im Vakuum destilliert werden.

0.1414 g Sbst.: 0.2384 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.1292 g Sbst.: 7.75 ccm N (17°, 748 mm). — 20.774 mg Sbst.: 14.380 mg AgCl.

C₈H₁₄O₃NCl (207.57). Ber. C 46.25, H 6.80, N 6.75, Cl 17.08.
Gef. „ 46.0, „ 6.8, „ 7.0, „ 17.1.

Der Äthylester siedet unter 12 mm bei 130°. Sein salzsaures Salz schmilzt bei 129°, in Übereinstimmung mit den Angaben von Mc. Elvain³⁾.

1-Methyl-4-oxy-piperidin-3-carbonsäure-methylester.

Die Lösung von 8 g salzsaurem Methyl-oxo-piperidin-carbonsäure-methylester (IV) in 50 ccm 50-proz. Alkohol wird mit Wasserstoff und 0.5 g Platinoxid als Katalysator bei 2.75 Atm. Druck und Zimmer-Temperatur etwa 6 Stdn. geschüttelt, bis sie mit Eisenchlorid keine Rotfärbung (Enol-Reaktion) mehr gibt. Das beim Eindampfen der filtrierten Lösung im Vakuum zurückbleibende Hydrochlorid war nicht zur Krystallisation zu bringen, ebensowenig gelang es, andere krystallisierende Salze zu erhalten. Vermutlich entstehen bei der Hydrierung zwei stereoisomere Basen.

Benzoessäure-ester: 4 g des amorphen Hydrochlorids werden mit 5 g Benzoylchlorid auf 140° erhitzt, bis die anfangs ziemlich heftige Salzsäure-Entwicklung aufhört. Mit Äther wird das Hydrochlorid pulverig, es krystallisiert jedoch nicht. Hingegen erhält man leicht ein schönes, bei 174° schmelzendes, deutlich anästhesierendes Perchlorat in einer Ausbeute von 65%.

p-Nitro-benzoessäure-ester: 4 g amorphes Hydrochlorid werden mit 7 g *p*-Nitro-benzoylchlorid auf 160° erhitzt. Die zunächst kräftige Salzsäure-Entwicklung ist in 15 Min. beendet. Das salzsaure Salz bildet seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol), die bei 192° schmelzen. Ausbeute 60%. Durch Hydrierung mit Platinoxid erhält man leicht den *p*-Amino-benzoessäure-ester. Sein Bis-hydrochlorid schmilzt bei 208° und bildet farblose Nadeln, die auf der Zunge schwache Anästhesie erzeugen und stark sauer schmecken.

3-Allyl-6.7.8-trimethyl-9-oxo-bispidin-1.5-dicarbonensäure-dimethylester (II).

Die Substanz wird unter Verwendung von salzsauren Allylamin ebenso hergestellt wie die 3-Methyl-Verbindung. Die Base bildet (aus Petroläther) derbe, rhombische Krystalle, die in Aceton und Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich sind.

0.1466 g Sbst.: 0.3240 g CO₂, 0.0984 g H₂O. — 0.1328 g Sbst.: 9.68 ccm N (16.5°, 747 mm).

C₁₇H₂₈O₅N₂ (338.22). Ber. C 60.32, H 7.75, N 8.28.
Gef. „ 60.3, „ 7.5, „ 8.5.

Sie läßt sich in der üblichen Weise aufspalten zu dem 1-Allyl-4-oxo-piperidin-3.5-dicarbonensäure-dimethylester (III), der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, aber ein schönes Hydrochlorid von Schmp. 134° liefert.

0.1044 g Sbst.: 0.1885 g CO₂, 0.0599 g H₂O. — 0.1090 g Sbst.: 4.55 ccm N (20°, 761 mm).

C₁₂H₁₈O₆NCl (291.61). Ber. C 49.38, H 6.22, N 4.80.
Gef. „ 49.2, „ 6.4, „ 4.9.

3-Phenäthyl-6.7.8-trimethyl-9-oxo-bispidin-1.5-dicarbon-
säure-dimethylester (II).

Die Darstellung erfolgt unter Verwendung von salzsaurem β -[Phenyl-äthyl]-amin in der üblichen Weise. Die Base bildet (aus Petroläther) lange, prismatische Krystalle, die bei 102° schmelzen. Durch kurzes Erwärmen mit Salzsäure entsteht unter Sprengung des einen Ringes 1-Phenäthyl-4-oxo-piperidin-3.5-dicarbonensäure-dimethylester (III). Sein bromwasserstoffsäures Salz (aus Alkohol-Äther) schmilzt bei 130° .

0.1463 g Sbst.: 0.2729 g CO_2 , 0.0719 g H_2O . — 3.148 mg Sbst.: 0.092 ccm N (28° , 743 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{NBr}$ (400.10). Ber. C 50.99, H 5.54, N 3.50.
Ber. „ 50.9, „ 5.5, „ 3.2.

3-[β -Chlor-äthyl]-6.7.8-trimethyl-9-oxo-bispidin-1.5-dicarbon-
säure-dimethylester (II).

52 g fein zerriebener Dimethylester I werden unter Eiskühlung mit einer Lösung von 24 g salzsaurem β -Chlor-äthyl-amin in 24 ccm Wasser und 38 g einer 35-proz. Formaldehyd-Lösung geschüttelt. Wenn nach einer Stde. fast alles gelöst ist, scheidet man mit einer konz. Lösung von 20 g Natriumnitrat das schwer lösliche Nitrat der neuen Base ab (57 g). Es wird aus Alkohol rein erhalten und zersetzt sich unter Rotfärbung bei 132 — 133° . Es enthält ein Mol. Krystallwasser, das über P_2O_5 im Vakuum bei 80° nicht abgegeben wird; bei 100° erfolgt Zersetzung.

0.1247 g Sbst.: 0.1983 g CO_2 , 0.0684 g H_2O . — 0.1611 g Sbst.: 13.4 ccm N (21° , 750 mm). — 0.2002 g Sbst.: 0.0653 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$, $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 43.47, H 6.39, N 9.51, Cl 8.03.
Ber. „ 43.4, „ 6.14, „ 9.5, „ 8.1.

Aus dem Nitrat läßt sich die freie Base nicht unzersetzt abscheiden.

1-[β -Chlor-äthyl]-4-oxo-piperidin-3.5-dicarbonensäure-
dimethylester (III).

11 g des zuvor beschriebenen Nitrates werden mit 36 g 5-proz. Salzsäure übergossen und 15 Min. lang auf siedendem Wasserbade erhitzt. Man fällt die flüssige, ziemlich empfindliche Base mit Kaliumcarbonat aus und führt sie in das aus Alkohol gut krystallisierende Nitrat über. Es schmilzt unt. Zers. bei 135° ; Ausbeute 50% d. Th.

0.1249 g Sbst.: 0.1771 g CO_2 , 0.0563 g H_2O . — 0.1272 g Sbst.: 8.8 ccm N (19° , 762 mm). — 0.1726 g Sbst.: 0.0716 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NCl}$, HNO_3 . Ber. C 38.75, H 5.03, N 8.23, Cl 10.41.
Ber. „ 38.7, „ 5.0, „ 8.1, „ 10.3.

Die mit 1 Mol₃ Natrium-alkoholat versetzte alkohol. Lösung der Base scheidet während 10-tägigem Stehen bei 20° 1 Mol. Natriumchlorid aus. Dabei hätte durch Reaktion zwischen dem Natrium-enolat und dem Chlor-Atom intramolekulare Alkylierung stattfinden sollen unter Schließung eines Fünfringes; eine einheitliche Substanz war jedoch nicht zu erhalten.

3-Oxo-tropan-2.4-dicarbonensäure-dimethylester (V).

19 g Aceton-dicarbonensäure-dimethylester werden mit einer Lösung von 8.6 g salzsaurem Methylamin in 10 ccm Wasser, 6.8 g frisch destilliertem

Succindialdehyd und 10 ccm Methanol versetzt, worauf das homogene Gemisch 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt wird. Die dunkelbraune Lösung wird dann im Vakuum eingedampft und der zurückbleibende Krystallbrei, der ganz trocken sein muß, mit 30 ccm Aceton angerieben und damit gründlich ausgekocht. Nach dem Absaugen der Krystallmasse und Waschen mit kaltem Aceton wird sie in wenig Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung versetzt man mit viel festem Kaliumcarbonat und schüttelt 5 bis 6 mal mit Chloroform aus. Die Chloroform-Auszüge hinterlassen ein Öl, das ein aus absol. Alkohol gut krystallisierendes Hydrochlorid gibt. Schmp. 160°. Die Ausbeute kann 60% d. Th. erreichen; sie ist stark abhängig von der Beschaffenheit des Succindialdehyd-Präparates.

5.048 mg Sbst.: 9.180 mg CO₂, 2.842 mg H₂O. — 0.1114 g Sbst.: 4.6 ccm N (22°, 762 mm).

C₁₂H₁₈O₈NCl (291.61). Ber. C 49.38, H 6.22, N 4.80.
Gef. „ 49.6, „ 6.3, „ 4.8.

3.7-Dimethyl-6.8-äthylen-9-oxo-bispidin-1.5-dicarbon-säure-dimethylester (VI).

8 g des vorstehend beschriebenen salzsauren Salzes werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 1.6 g einer 50-proz. Methylamin-Lösung und 5 g einer 35-proz. Formaldehyd-Lösung versetzt. Das homogene Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei etwas. Nach 2 Stdn. scheidet man mit Kaliumcarbonat die Base als dickes, bald krystallin erstarrendes Öl ab. Ausbeute 45—50% d. Th. Sie bildet große, flache Rhomben (aus Äther), die bei 113° schmelzen und im Gegensatz zum Ausgangsmaterial keine Rotfärbung mit Eisenchlorid geben. In Petroläther und Wasser ist die neue Base unlöslich. Sie bildet ein schönes Hydrobromid und Perchlorat.

4.259 mg Sbst.: 9.104 mg CO₂, 2.816 mg H₂O. — 2.981 mg Sbst.: 0.234 ccm N (22°, 759 mm).

C₁₅H₂₂O₅N₂ (310.19). Ber. C 58.03, H 7.15, N 9.03.
Gef. „ 58.3, „ 7.4, „ 9.1.

106. W. N. Krestinsky und M. K. Kelbowskaja: Untersuchungen in der Acetylen-Reihe, VI. Mitteil.: Über die Oxydation der Acetylen-Kohlenwasserstoffe mit Permanganat.

[Aus d. Chem. Laborat. an der Forsttechn. Akademie in Leningrad.]
(Eingegangen am 26. Januar 1935.)

Das Studium der Umwandlungen der Acetylen-Glykole¹⁾, mit welchem wir uns in unserem Laboratorium schon seit einer Reihe von Jahren beschäftigen, veranlaßte uns vielfach zu den Oxydations-Reaktionen zu greifen, um die Struktur der in Frage kommenden Körper zu klären. Indessen fehlen bisher systematische Angaben über die Oxydation der einfacheren Verbindungen — der Acetylen-Kohlenwasserstoffe — mit Permanganat.

Bezüglich der Äthylen-Kohlenwasserstoffe liegt in dieser Hinsicht ein hinreichendes Material vor, und nach den grundlegenden Untersuchungen

¹⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 58, 1068, 61, 1691 (C. 1930, 3170); B. 59, 1930 [1926], 66, 97 [1933].