

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

99. Jahrg. Nr. 1

S. I—XXXIII

Niilo Johannes Toivonen

7. 2. 1888 — 11. 9. 1961

Die Landschaft Häme im Süden des inneren Mittelfinnlands hat Finnland bedeutende Männer geschenkt wie den Komponisten *Jean Sibelius* und den Schriftsteller *Aleksis Kivi*. Mit deren internationaler Berühmtheit können sich Wissenschaftler, deren Wirken nicht in die breite Öffentlichkeit dringt, natürlich nicht messen. Aber aus der geistigen Entwicklung des Landes sind sie dennoch nicht wegzudenken. Das gilt auch für den Chemiker *Toivonen*, dessen Vorfahren in Häme ansässig waren. Vereinigt doch dieser Forscher in seinem Werke die Anlagen der nebeneinander an der Universität und Technischen Hochschule wirkenden Rivalen der vorhergehenden Generation, *Ossian Aschan* (1860—1939) und *Gustaf Komppa* (1867—1949). Wie letzterer rein finnischer Abkunft, steht er in seiner Denk- und Arbeitsweise doch seinem Lehrer *Aschan* näher, in dem sich schwedisches und finnisches Blut mischten. Die Terpenchemie, allgemeiner die Chemie der alicyclischen Verbindungen, bildet, wie bei seinen beiden großen Vorgängern, den hauptsächlichen Gegenstand der Forschungen *Toivonens*. Das Interesse dafür hat er mit der ihm eigenen gründlichen und gewissenhaften Arbeitsweise auf seine Schüler vererbt, in denen heute die Tradition der finnischen Chemie weiterlebt. Mit *Aschan* und *Komppa* hat *Toivonen* auch die Liebe zu Deutschland gemeinsam, die er Zeit seines Lebens gezeitigt hat.

Niilo Johannes Toivonen wurde am 7. Februar 1888 in Hämeenlinna (Tavastehus) geboren, damals eine typische Kleinstadt, heute der aufstrebende Hauptort von Häme mit industriellem Einschlag. Doch spielt der Ackerbau dort immer noch eine große Rolle und prägt mit weiten Ackerfeldern in nächster Umgebung der Stadt das Landschaftsbild. Wenig entfernt davon hat sich jedoch der unberührte Charakter der finnischen Urnatur erhalten: Kleine und große Seen sind eingebettet zwischen waldigen Hügelketten, die sich stellenweise bis zu 100 m über die Seenfläche erheben. Weite Blicke von diesen Erhebungen wechseln ab mit den stillen Reizen waldumrahmter Buchten. Dieser Landschaft geht zwar die Großartigkeit anderer Gegenden Finnlands ab, doch hat sich *Toivonen* mit ihr als seiner Heimat stets eng verbunden gefühlt. Immer wieder ist er von der anstrengenden Arbeit in der Großstadt Helsinki dorthin



N. J. Toivonen

zurückgekehrt, nach Aulanko und in die Wildnis der Landspitze Hakalanmäki. Mit Stolz pflegte er seine heimatliche Landschaft seinen Besuchern vor Augen zu führen. Hier, am Strande des Ahvenisto, ist er denn auch zur ewigen Ruhe gebettet worden.

Das Verwachsensein mit der Natur hat ihn letzten Endes auf den Weg zur Naturwissenschaft gewiesen. Weder Eltern noch Verwandte haben ihm in dieser Richtung Anregungen gegeben. Sein Vater, 1853 in Lammi geboren, war Kaufmann in dem dicht bei Hämeenlinna (wohin er später übersiedelte) gelegenen Orte Vanaja. Dorthin war er in jungen Jahren von seinem etwa 30 km östlich gelegenen Heimatort eingewandert, wo seine Vorfahren seit Jahrhunderten als Bauern selbsthaft gewesen waren. Seinen eigentlichen Namen, Johannes *Kustaanpoika* änderte er später, 1883, in *Johannes Toivonen* um. Seine 10 Jahre jüngere Frau, *Edla Sofia Blomster*, hatte er sich aus dem etwa 20 km nördlich von Hämeenlinna gelegenen Kirchdorf Hauho geholt, wo deren Vorfahren seit Generationen als Gemeindegewerbetätiger tätig gewesen waren. Von ihr hat der Sohn wohl die Anlage zum Handwerklichen, zum Experiment, geerbt; außerdem dürfte er ihrem Erbgut seine literarischen und poetischen Neigungen, aber auch seine Empfindsamkeit verdankt haben. Das Ahnenerbe des Vaters, der zähe Wille eines alten Bauerngeschlechts zur Arbeit, ergänzte diese Anlagen auf das glücklichste.

Niilo Johannes war der einzige Sohn. Zusammen mit drei Schwestern wuchs er im geistig aufgeschlossenen Elternhause auf, das den 10jährigen das klassische Lyzeum in Hämeenlinna besuchen ließ. Der Schulbetrieb regte ihn zu geschichtlichen und kulturhistorischen Studien an, hinter denen sein Lehrer *Lindeqvist* und dessen zweibändige Universalgeschichte stand. Sein poetisches Empfinden, dem er schon damals in Gedichten (121, 134) Ausdruck geben konnte, führte ihn mühelos an die schöne Literatur heran. Die Liebe zur klassischen Dichtung, besonders auch zu Horaz und Vergil, erhielt sich für sein ganzes Leben.

Noch weiter über den von der Schule gebotenen Stoff hinaus beschäftigte sich der junge *Toivonen* mit den verschiedensten Gebieten der Naturwissenschaft, freilich nicht gerade mit der Chemie. Bücher legten hier die breite Grundlage seiner allgemeinen naturwissenschaftlichen Bildung. Das ins Finnische übersetzte Werk von *La Cour* und *Appel* „Der Aufbau der Welt und die Naturkräfte“ schlug den Dreizehnjährigen auf dem Gebiete der Astronomie und Physik in Bann. Eine selbstverfertigte Kopie der Himmelskarte verglich und ergänzte er auf Skitouren durch eigene Beobachtungen in eisigen Sternennächten des Winters. Freude am Handwerklichen führte den Sechzehnjährigen zum Bau eines Funkeninduktors in einem selbst eingerichteten kleinen Laboratorium. Mit 18 Jahren hielt er im Schülerverein, worin er an einer Schülerzeitung eifrig mitarbeitete, den Abschiedsvortrag über die Bildung der Erdoberfläche und deren Entwicklung. Andere Vorträge, auch solche mit biologischen Themata, z. B. über die Entwicklung der Pflanzen- und Tierwelt, waren vorhergegangen. Hierzu lieferten die „Welträtsel“ von *Ernst Haeckel* und eine deutsche Übersetzung von Werken *Darwins* Material. Dies kam ihm auch bei seinem Abiturientenaufsatz „Über die Entwicklungslehre“ zugute. Das von ihm geschätzte Sammelwerk „Das XIX. Jahrhundert“, das gerade ins Finnische übersetzt worden war, vermittelte die mannigfachsten technischen und naturwissenschaftlichen Kenntnisse auch chemischer Natur.

Im Sprachunterricht zog *Toivonen* das Deutsche, das er fließend sprach, dem Englischen vor, das er gleichwohl gut verstand; neben der finnischen beherrschte er auch die schwedische Sprache. Die Reifeprüfung bestand er im Mai 1906 mit guten Noten auch in den sprachlichen Fächern als einer der besten seiner Klasse.

Die Hinneigung zu den Naturwissenschaften fühlte er jetzt so stark, daß er das Studium an der Universität Helsinki von Anfang an danach ausrichtete, und zwar widmete er sich besonders der Chemie und der Mineralogie. Seinem Hauptfach Chemie glaubte er eine Vertiefung durch praktische Laboratoriumsarbeit im Ausland schuldig zu sein. Deswegen begab er sich in den Sommerferien des Jahres 1910 mit vier Kommilitonen nach Hamburg, um dort im Stadtlaboratorium bei Professor *Dennstedt* zu arbeiten. Von ihm blieb nur der Eindruck einer imponierenden Gestalt haften; praktische Anweisungen gaben lediglich die Handbücher. Nach seiner Rückkehr trug ihm der Assistent *John Palmén* als „Literaturpräparat“ das Nacharbeiten der Indigosynthese nach den Vorschriften von *Adolf v. Baeyer* auf, was ihm, ein Aufsehen erregender Fall, auch wirklich gelang. Nunmehr konnte er sich bei Professor *Ossian Aschan* zur Anfertigung einer Arbeit für das Kandidatenexamen melden. Nach gut einem Jahr forderte dieser ihn zur mündlichen Vorbereitung für dieses Examen auf, das ungefähr der Prüfung für das höhere Lehrfach entspricht. *Toivonen* hatte auch daran gedacht, seine Kenntnisse später als Schullehrer zu verwerten.

Aber *Aschan*, durch *Toivonens* experimentelles Geschick auf ihn aufmerksam geworden, dachte anders. Er deutete gleich die Möglichkeit des Ausbaus der Arbeit zur Doktordissertation und damit einer Laufbahn als Hochschullehrer an. Ohne diese persönliche Ermunterung hätte *Toivonen* daran nicht zu denken gewagt.

1913 wurde das Kandidatenexamen bestanden, anschließend eine Assistentenstelle am Chemischen Institut für Bodenkunde übernommen und 1915 das neunjährige Studium mit einer öffentlichen Disputation abgeschlossen. Die Dissertation „Untersuchungen über die Dehydroisofenchosäure“ war die zweite chemischen Inhalts in finnischer Sprache (1). Daß *Aschan*, der doch etwas mehr schwedisches als finnisches Blut hatte, den Gebrauch der finnischen Sprache gestattete, offenbart seine Großzügigkeit in der Sprachenfrage. Nach der Disputation wurde *Toivonen* amtierender Assistent am Chemischen Laboratorium der Universität unter *Aschan*, legte 1918 noch das Lizentiatenexamen ab und wurde im Jahr 1919 zum Dr. phil. promoviert.

Im gleichen Jahre wurde erst der Inhalt seiner Dissertation durch die Veröffentlichung in *Liebigs Annalen der Chemie* (5) bekannt; sie hatte sich wegen des Krieges und des Ringens Finnlands um seine Selbständigkeit so lange hinausgezögert. Ihre Aufnahme in der wissenschaftlichen Welt bereitete *Toivonen* schwere Sorgen und bestimmte lange Jahre seine weitere wissenschaftliche Entwicklung, wie die Betrachtung seines wissenschaftlichen Werkes zeigen wird. Hier mögen nur die wichtigsten Punkte genügen.

Die Arbeit fand unerwarteten Widerspruch bei den englischen Forschern. Diese beanstandeten die für die Dehydroisofenchosäure abgeleitete Struktur. Sie war von *Aschan* durch Abbaureaktionen aus Isofenchosäure erhalten worden und nahm jetzt eine Schlüsselstellung in *Toivonens* Arbeit ein. Weiterer sorgfältiger Abbau mit Permanganat hatte ihn auf ihre Konstitution als die einer Dimethylcyclopentencarbon-

säure geführt. Wohl war ihm bekannt, daß die gleiche Substanz bereits vor langen Jahren von *W. H. Perkin jr.*, *J. F. Thorpe* und *J. Walker* erhalten worden war, ja, er hatte sogar dank des Entgegenkommens von *Perkin* durch den direkten Vergleich mit dessen Präparat die Identität der Substanzen feststellen können. *Perkin* hatte aber die Säure seinerzeit als Derivat des Bicyclopentans angesprochen und glaubte, seine Darstellungsweise als synthetischen Beweis für die Struktur ansehen zu können. In *Toivonens* Augen war sie dies aber keineswegs.

Umgekehrt sprach nun den Abbauversuchen *Toivonens* als erster *Christopher Kell Ingold* die Beweiskraft ab, ein Schüler von *Jocelyn Field Thorpe*, der 5 Jahre jünger war als *Toivonen*. Seinerseits glaubte er, für die Bicyclopentanstruktur durch eine Oxydation mit Ferricyanid einen zusätzlichen Beweis geführt zu haben. Wenig später stellte sich *Thorpe* mit seiner ganzen Autorität hinter seinen Schüler und glaubte, mit ihm und weiteren Mitarbeitern noch neue Beweise dafür beibringen zu können. *Perkin* hielt sich freilich völlig zurück. Mit erstaunlicher Entschiedenheit hielten die englischen Forscher an ihrer Bicyclopentanstruktur fest. Allerdings gaben sie einer anderen möglichen Formulierung insofern Raum, als sie eine Tautomerie zwischen zwei Strukturen postulierten; danach hätte jede Partei recht behalten können. *Toivonen* hätte sich mit diesem „Kompromißvorschlag“, in dem wir heute nur das Eingestehen der eigenen Schwäche auf englischer Seite erkennen, zufrieden geben können. Aber er war von der vollkommenen Richtigkeit seines Standpunktes überzeugt.

Viele Jahre dauerte es, bis der hieb- und stichfeste Beweis nicht allein für die Struktur der Dehydroisofenchosäure erbracht, sondern auch das Vorliegen einer Tautomerie klar widerlegt war.

Die Dramatik der Auseinandersetzung ist im wissenschaftlichen Teil geschildert. Die Entscheidung der Streitfrage zugunsten *Toivonens* geht über den Einzelfall einer Strukturaufklärung hinaus. Die englische Schule hatte nämlich sowohl aus der von ihr angenommenen bicyclischen Struktur wie aus der ihr zugeschriebenen Tautomerie allgemeine theoretische Folgerungen abgeleitet. Diese fielen in sich zusammen, als beide Annahmen sich als falsch erwiesen.

Die Verantwortung für einen Kampf um die Wahrheit mit einem anerkannten Wissenschaftler wie *Thorpe* als Gegner hat nach *Toivonens* eigener Aussage schwer auf ihm gelastet. Er war keine Natur wie *Liebig*, der immer wieder neue Impulse aus seinen Polemiken erhielt. In *Toivonens* Arbeiten sucht man vergeblich einen aggressiven Ton. Er war ein Mann des Ausgleichs, im Privatleben wie in der Politik; als Idealist trat er für die Freiheit der Meinungen ein. Aber eine Kompromißbereitschaft ließ er nur dann erkennen, wenn die Beilegung eines Streites auf ehrliche und aufrichtige Weise möglich war. Sonst hielt er zähe und unbeirrbar an dem fest, was er für Recht erkannt hatte, ein Charakterzug des ihm vererbten finnischen Bauerntums.

Bis zum Jahr 1927 dauerte der Kampf für sein Recht. Diese Zeit prägte seine Eigenart als Forscher. Er war genötigt gewesen, die experimentellen Ergebnisse kritisch nach allen Richtungen hin in fast übervorsichtiger Weise zu sichern, ehe er sie veröffentlichte, und behielt diese Einstellung Zeit seines Lebens bei. Manche Arbeit wurde deshalb viele Jahre der Öffentlichkeit vorenthalten. Spekulationen, wie sie sich bei seinen englischen Widersachern finden, liebte er nicht.

Die lange Dauer der experimentellen Beweisführung der ersten Arbeit ist aber nicht allein in diesen Wesenszügen bei *Toivonen* zu suchen. Sie war auch dadurch bedingt, daß er — im Gegensatz zu den englischen Forschern — ganz auf sich allein gestellt war und außer seiner Experimentalarbeit noch andere Pflichten zu erfüllen hatte. Seine Assistententätigkeit dauerte bis 1924, in welchem Jahre er Hilfsprofessor wurde. In diese Zeit fällt auch seine Tätigkeit bei der Gesellschaft Finnischer Chemiker, die er 1919 mit begründete und von 1923–1924 als Vorsitzender leitete. Ihre Zeitschrift „Suomen Kemistilehti“ brachte er als Mitherausgeber rasch auf ein hohes wissenschaftliches Niveau. In einer Gesellschaft „Vipusat“, die sich zum Ziele gesetzt hatte, für ein chemisches Vokabular eine einheitliche finnische Orthographie für Fremdwörter festzulegen, war er von 1916–1918 Sekretär und 1920–1921 Vorsitzender. In einer Festschrift für Dr. *Gustaf Melander*, der die Gesellschaft im Jahre 1893 gegründet hatte, verfaßte er über deren Tätigkeit einen längeren Bericht. Um seine bescheidenen Einkünfte als Assistent zu mehren, war *Toivonen* für die Jahre 1917–1920 nebenher als Chemiker bei der Konsumgenossenschaft *Elanto* tätig.

Eine finanzielle Sicherung wurde unabdinglich, als *Toivonen* im Jahre 1919 eine Familie gründete. Als Lebensgefährtin wählte er *Gabriella Villgren*, Kaufmannstochter aus Hämeenlinna, eine Spielgefährtin seiner Kindertage. Der glücklichen Ehe entsprangen ein Sohn, *Heikki Johannes*, geb. 1920, und eine Tochter, *Anja Liise*, geb. 1924. Beide studierten Chemie. Der Sohn ist heute Dozent an der Universität Helsinki; die Tochter, selber Chemikerin, heiratete einen Chemiker Dr. *Andersen*.

Im Jahre 1924 gab *Toivonen* seine Assistentenstelle am Chemischen Institut auf und trat als Chemiker in das warenchemische Laboratorium des Genossenschafts- Großhandels ein, da sich an der Hochschule keine Aussicht bot, seine finanzielle Lage zu verbessern. Schon im Jahre zuvor war er für dieses als Planer tätig gewesen; jetzt konnte er es schon nach kurzer Zeit als verantwortlicher Leiter übernehmen. Die lebensmittelchemischen Aufgaben, die nun an ihn herantraten, betrafen vor allem Fragen des Bäckergewerbes, wie die Gewinnung von Mehl aus Weizen und Roggen. Diese einträgliche Stellung dürfte er wohl einer Empfehlung seines verehrten Lehrers *Aschan* zu verdanken haben; dieser hatte nämlich gute Beziehungen zum Bäckereifach, da seine Mutter Tochter eines Bäckermeisters gewesen war.

Zum eigenen Experiment ließ die neue Stellung nicht gerade viel Zeit. Für einen künftigen Hochschullehrer bot sie wegen der damit zusammenhängenden halbakademischen Tätigkeiten doch allerhand Anregungen in pädagogischer Richtung. Es waren damit nämlich Vorlesungen bei Genossenschaftskursen und an der Arbeiterakademie verbunden, und es mußten zahlreiche Artikel über die Zusammensetzung von Lebensmitteln verfaßt werden. Im Zusammenhang damit verfaßte *Toivonen* für ein Bäckereihandbuch die Abschnitte über Bäckereichemie und -physik. Durch die enge Berührung mit dem Erwerbsleben sammelte er außerakademische Erfahrungen, die für ihn persönlich bei seinem uneigennütigen Idealismus eine wertvolle Bereicherung bedeuteten und ihm später im Lehramt beim Unterrichten der die Chemie nur im Nebenfach betreibenden Studierenden verschiedentlich von Nutzen waren. Der Forscher in ihm blieb freilich unbefriedigt.

Da kam rechtzeitig mit dem Rücktritt des 68jährigen *Aschan* vom Lehramt die Wende, die dieser wohl vorausgesehen hatte. Ganz frei gegeben wurde dadurch die Bahn für *Toivonen* noch nicht sofort. Zu einseitig war seine wissenschaftliche Entwicklung in Helsinki erfolgt. So wurde jetzt der Gesichtskreis im Sommersemester 1928 durch einen Aufenthalt in dem von *Hermann Staudinger* geleiteten Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br. erweitert. *Staudinger* stand damals mitten im Kampf für die Richtigkeit seiner Strukturauffassung vom Bau makromolekularer Stoffe. Man erlebte in Freiburg eine Pionierarbeit mit, deren Bedeutung seinerzeit vielfach verkannt wurde, und lernte dort eine neue Seite der organischen Chemie experimentell wie in theoretisch anregenden Diskussionen kennen. *Toivonen* nahm einen starken Eindruck von der Forschertätigkeit *Staudingers* (35, 125, 132, 146, 151) mit und schlug ihn später auch zum Nobelpreis vor; für seine spätere Lehrtätigkeit bedeutete das Semester in Freiburg eine wertvolle Bereicherung seiner Kenntnisse und gab ihm den für die neue Stellung nötigen Weitblick. Auf dem Gebiet der Hochmolekularen ist er experimentell allerdings selbst nur in Freiburg am Modell des Polystyrols (42) und etwas später noch mit der Polymerisation bei der Autoxydation von Sorbinsäureester (40) forschend tätig gewesen.

Mit Übernahme des Direktorats der geräumigen Chemischen Institute der Universität Helsinki konnte sich *Toivonen*, jeder materiellen Sorge enthoben, ganz seinen eigenen Problemen widmen. Deren Schwergewicht lag auf den Terpenverbindungen, die auch *Aschan* an der Universität und *Komppa* an der Technischen Hochschule mit verschiedenen Zielsetzungen bearbeiteten. Das Heimischwerden der Erforschung dieser Klasse von Stoffen, die gerade in Finnland als Rohstoffe wichtig sind, erklärt sich aus dem Naturell und durch den Werdegang dieser beiden Forscher¹⁾.

Aschan packte dabei seine Probleme mehr von der analytischen Seite an und suchte Strukturen hauptsächlich durch Abbaureaktionen zu ergründen; *Komppa* dagegen war ein ausgesprochener Synthetiker. *Toivonen* wußte diese verschiedenen Begabungsrichtungen zu vereinen. Seine analytische Ader läßt sich, angefangen bei seiner Doktorarbeit, in seinen späteren Untersuchungen über Fenchene, Fenchol und Isofenchol erkennen; dabei zog er neue Methoden zur Bearbeitung der auch heute noch vorhandenen Problematik ihrer Reaktionen heran. Der erste Erfolg war ihm dabei schon 1929 mit der Entdeckung des ϵ -Fenchens beschieden, als er beim Fenchol statt der bisher benutzten Abspaltungsreaktionen mit sauren Mitteln die Dehydratation katalytisch mit Aluminiumphosphat herbeiführte, welche die Abspaltung in die Richtung einer Santenverschiebung lenkt. Aus späteren Jahren sind zumal die stereochemischen Forschungen an Bicycloheptanderivaten und über deren *endo-exo*-Isomerie von grundlegender Bedeutung.

Zum Synthetiker ist *Toivonen* durch seinen Streit mit *Thorpe* und *Ingold* geworden. Die Erfindungsgabe *Komppas* finden wir in der weiteren Ausgestaltung der auch von *Komppa* benutzten Esterkondensation wieder. Die zum Beweise der Konstitution der Dehydroisofenchosäure durchgeführten synthetischen Reaktionen durchmusternd, erkannte er, daß diese auch für eine Synthese der Camphersäure und damit auch des

¹⁾ *W. Hückel*: *O. Aschan*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, A, 189 (1941); *G. Komppa*, ebenda **85**, 1 (1952).

Camphers verwertet werden können, ein Ziel, das bereits um die Jahrhundertwende *W. H. Perkin jr.* vorgeschwebt, das er aber erst 1904 erreicht hatte. Hätte *Perkin* nicht 1901 die irrige, später von *Toivonen* korrigierte Auffassung von der Konstitution seiner Syntheseprodukte gehabt, so hätte er vielleicht auf dem von *Toivonen* beschrifteten Wege die Synthese vor *Komppa* verwirklicht, der ihm 1903 damit auf eigenem, originellem Wege zuvorgekommen war.

Ausführlich hat *Toivonen* das gesamte wissenschaftliche Material, das mit dieser Camphersäuresynthese zusammenhängt, erst im Jahre 1948 veröffentlicht (s. d. wissenschaftl. Teil), obwohl die grundlegenden Erfahrungen wesentlich früher gesammelt worden waren. Um diese Zeit nach dem zweiten Weltkriege liegt der nach außen hin sichtbare Höhepunkt im Schaffen des nun 60jährigen Forschers. Dieser späte Zeitpunkt ist charakteristisch für einen nach *Ostwald* als „klassisch“ zu charakterisierenden Forscher.

Auch ins 7. Lebensjahrzehnt fallen noch wichtige Veröffentlichungen. Noch im Jahre 1961 verfaßte der Dreiundsiebzigjährige eine Geburtstagsadresse für den von ihm verehrten 80jährigen *Hermann Staudinger* und schrieb zusammen mit seinem Schüler und Nachfolger *Pekka Hirsjärvi* sowie mit seinem Schüler *Pentti Mälkönen* die beiden letzten Experimentalveröffentlichungen über *endo-exo*-isomere Ester. Diesen Spätwerken fehlt verschiedentlich die Abrundung und zusammenfassende Darstellung, die er sonst immer angetrebt hat. Stets mit neuen Ideen und durch sie aufgeworfene experimentelle Aufgaben beschäftigt, dazu noch bis zu seiner im Jahr 1958 erfolgten Pensionierung bemüht, an seinem Institut moderne Methoden einzuführen, fand er nicht mehr die Zeit dazu. Der Tod überraschte ihn am Montag den 11. September 1961, nachdem er noch am Donnerstag nach der Laboratoriumsarbeit eine Besprechung mit seinem Nachfolger gehabt und am Freitag an einer Sitzung des Vereins Finnischer Chemiker teilgenommen hatte. Sein schon länger bemerkbares, schleichendes arteriosklerotisches Leiden, das ihm wohl körperliche Beschwerden verursachte, hatte rascher, als man bei seiner geistigen Frische geglaubt hatte, zum Ende geführt.

Von Haus aus besaß *Toivonen* eine gute Gesundheit. Magenbeschwerden, über die er in den Jahren 1955–1956 klagte, führte er auf eine Vergiftung durch verdünnte Schwefelsäure in seiner Kindheit zurück und überwand sie schließlich. Stärker ist seine Gesundheit wohl durch die Überbeanspruchung während des zweiten Weltkrieges erschüttert worden, wenn sich das auch nicht gleich bemerkbar machte. Als gleich zu Beginn des Winterkrieges in Helsinki Bomben *Komppas* Laboratorium zerstört hatten, erhielt *Toivonen* den Auftrag, die pharmazeutischen Fabriken Orion nach Mittelfinnland zu verlegen, sie dort neu zu organisieren und das provisorisch dort untergebrachte Unternehmen in den Eigenschaften als Direktor, technischer Leiter und Werbechef neben den noch verbleibenden reduzierten Unterrichts- und Forschungsaufgaben zu übernehmen. Sorge um den an der Front stehenden Sohn kam hinzu, doch konnte er ihn nach Beendigung der Feindseligkeiten wieder gesund in die Arme schließen.

Toivonen wurde seiner doppelten Aufgabe als Forscher und Lehrer an der Universität in vorbildlicher Weise gerecht. Die Arbeiten seiner Schüler lassen erkennen, wie

er diese zur Selbständigkeit zu erziehen wußte. Es finden sich in den Publikationen Gedanken, die als Eigentum der Schüler erscheinen, aber zweifellos auf *Toivonen* zurückgehen, wie gelegentliche Hinweise auf unveröffentlichte Ergebnisse zeigen; gleichzeitig ist aber auch zu merken, wie die Schüler derartige Gedanken über die grundlegende Anweisung hinaus selbständig weiterentwickelt haben. Mit einer solchen fast unsichtbaren Lenkung verstand es *Toivonen*, die Art der Schüler zu prägen, indem er Gründlichkeit, Gewissenhaftigkeit und Selbstkritik bei ihrer Forschung forderte wie bei seiner eigenen. Wohin es führt, wenn diese fehlen, hatte er am Beispiel seiner Gegner im schweren Streit seiner Jugendzeit erlebt. Wer finnische Veröffentlichungen nachzuarbeiten genötigt ist, stellt auch heute noch, wie zu *Aschans* und *Komppas* Zeiten, ihre unbedingte Zuverlässigkeit mit staunender Bewunderung fest. Diese Bewahrung der Tradition ist *Toivonens* Verdienst.

Bei seiner Vielseitigkeit und seinem erstaunlichen Gedächtnis verstand es *Toivonen*, auf die individuellen, oft recht verschiedenartigen Interessen seiner Schüler einzugehen. Seine stete Hilfsbereitschaft, gepaart mit menschlichem Wohlwollen, führte zu Liebe und Verehrung bei seinen Schülern, wie sie einem Lehrer nur selten dargebracht werden.

Das in 6 Auflagen erschienene Lehrbuch der Organischen Chemie von *Toivonen* (73) erfreute sich großer Beliebtheit. In seinen Vorträgen fesselte die philosophische Durchdringung des Stoffes die Zuhörer. Besonders deutlich tritt dies in seiner Abschiedsvorlesung vom Dezember 1957 in Erscheinung, die nicht sein Spezialgebiet behandelte, sondern das allgemeine Thema „Der Mensch und das Atom“ (117). Sie ging von der Stöchiometrie des *Johannes Benjamin Richter* aus mit dem von ihm an die Spitze gestellten Spruch „Gott hat alles nach Zahl, Maß und Gewicht geordnet“ — diesen von *Hermann Kolbe* im Leipziger Hörsaal angebrachten Spruch hatte seinerzeit sein Nachfolger *Johannes Wislicenus* sofort entfernen lassen —; es schloß sich die Veranschaulichung durch die atomistische Hypothese und deren speziellere Modellvorstellungen von Kohlenstofftetraeder und Atomverkettung an. Folgerichtig ergibt sich daraus die Vorstellung der Makromoleküle, deren Bedeutung in der belebten Natur erkannt wird. So wird der Hörer von physikalischen und chemischen Problemen her mit biochemischen Fragestellungen bekannt gemacht und bis an das Geheimnis der Lebensvorgänge herangeführt.

Die wissenschaftlichen Leistungen *Toivonens* haben mannigfache Anerkennung gefunden. Bereits im Jahr 1931 wurde er zum Mitglied der Finnischen Akademie der Wissenschaften gewählt, deren Vorsitzender er später für die Jahre 1952/53 war. Eng waren seine Beziehungen zur Gesellschaft Finnischer Chemiker, die er mitgegründet hatte und die ihn 1947 zum Ehrenmitglied, 1957 zum Ehrenvorsitzenden ernannte. 1949 wurde ihm die goldene Gadolin-Medaille verliehen.

Seine Stellung verpflichtete *Toivonen* mehr zur Teilnahme an Kongressen, als ihm bei seiner Neigung, still im Laboratorium seinen Forschungen nachzugehen, lieb war. Recht regelmäßig besuchte er die Versammlung nordischer Chemiker, auf denen er in Lund 1947 und in Aarhus 1956 zusammenfassende und wegweisende Vorträge über stereochemische Probleme in der Terpenchemie gehalten hat (87; 110). Einen Internationalen Chemiekongreß besuchte er zum letzten Mal in Zürich 1955 (108).

Das wissenschaftliche Werk

Abbau der Dehydroisofenchensäure (5)

Aus Isofenchon entsteht durch Oxydation Isofenchensäure und aus dieser über die α -Brom-isofenchensäure (1) durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Alkalien die Dehydroisofenchensäure (2) neben durch Substitution gebildeter α -Hydroxysäure. Diese Reaktionen hatten *Ossian Aschan*²⁾ zur Festlegung der Konstitution des Isofenchons gedient. Dennoch erschien ihm eine weitere Sicherung wünschenswert, und so betraute er im Jahre 1912 den Kandidaten *Toivonen* damit, die Konstitution der Dehydroisofenchensäure durch weiteren Abbau zu stützen. Zunächst gelang *Toivonen* (1) eine wesentliche Verbesserung der Bromwasserstoff-Abspaltung durch Behandlung des Diäthylesters der α -bromierten Säure **1** mit Chinolin als bromwasserstoffabspaltendem Mittel anstelle von Alkali bei der Säure selbst. Dadurch wurde die Bildung der Hydroxysäure vermieden, die *Aschan* zur Kalischmelze benutzt hatte, die aber für *Toivonens* Arbeitsplan nicht benötigt wurde. Er gewann alle stereoisomeren optisch aktiven wie inaktiven Formen der Isofenchensäure und der Dehydroisofenchensäure; letztere erwiesen sich durch ihren höheren Schmelzpunkt bei geringerer Löslichkeit als Racemate. Ein Anhydrid bildete die ungesättigte 1.3-Dicarbonsäure nicht, weil dessen bicyclische Struktur, wie wir heute wissen, der wenig später aufgestellten *Bredtschen* Regel³⁾ widersprochen hätte. Auffallend war ferner das Ausbleiben der Addition von Brom, wie allerdings bereits bei einigen anderen α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren, so der strukturverwandten Dehydrocamphersäure, bekannt war. Dagegen ließ sich, wenn auch nicht gerade leicht, Bromwasserstoff anlagern; die beiden diastereomeren β -Bromdicarbonsäuren tragen das Brom am sekundären Kohlenstoff.

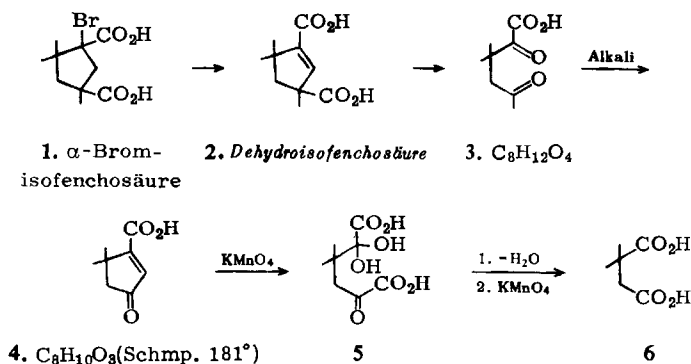
Während diese Reaktion normal verlief, gab die Oxydation mit Permanganat Rätsel auf, insofern sie in saurer und alkalischer Lösung zu verschiedenen Produkten führte. In schwach saurer, durch Kohlendioxyd oder Aluminiumsulfat auf pH etwa 5 gehaltener Lösung entstand die *gesättigte* α,δ -Diketo- β,β -dimethyl-capronsäure $C_8H_{12}O_4$ (3). Ihr weiterer Abbau mit Wasserstoffperoxyd zur Mesitonsäure $(CH_3)_2C \begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ stimmte zu der von *Aschan* angenommenen Konstitution der Dehydroisofenchensäure. Deren alkalische Permanganatoxydation gab dagegen eine um 1 Mol. Wasser ärmere *ungesättigte* Säure $C_8H_{10}O_3$ (4), die, weiter abgebaut, α,α -Dimethylbernsteinsäure lieferte. *Toivonen* deutete diesen anomalen erscheinenden Reaktionsverlauf durch eine intermediäre innermolekulare Aldolkondensation mit nachfolgender Wasserabspaltung. Etwas derartiges war gelegentlich schon beobachtet worden, so bei der Permanganatoxydation von Δ^1 -Cyclohexen-essigsäure zu Δ^1 -Acetyl-cyclopenten⁴⁾. Entsprechend mußte die Säure $C_8H_{10}O_3$ die 1.1-Dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon-(4)-carbonsäure-(2) (4) sein. Dazu paßte auch der weitere Verlauf des Abbaus über eine Hydrat bildende Ketosäure **5** zur α,α -Dimethyl-bernsteinsäure (6).

²⁾ *O. Aschan*, Liebigs Ann. Chem. **387**, 1 (1912).

³⁾ *J. Bredt* und *M. Savelsberg*, J. prakt. Chem. [2] **97**, 1 (1918).


⁴⁾ *O. Wallach* und *W. H. Perkin jr.*, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 145 (1909); vgl. auch *R. Willstätter*, ebenda **47**, 291 (1914) u. a. m.

Unter Fortlassung der ersten, an die Dihydroxylierung der Doppelbindung sich anschließenden Zwischenstufen sieht danach der Verlauf der alkalischen Permanganat-oxydation folgendermaßen aus:



Da die als Zwischenstufe angenommene gesättigte Säure $C_8H_{12}O_4$ (3) bei der sauren Oxydation gewonnen worden war und mit Alkali in die Säure $C_8H_{10}O_3$ (4) übergeführt werden konnte, hätte ein Unbefangener keinerlei Anlaß gehabt, an der Richtigkeit der Struktur der letzteren als einer Dimethylcyclopentenoncarbonsäure zu zweifeln. Stimmt doch auch die physikalischen Eigenschaften ausgezeichnet zu einer Strukturformel mit Doppelbindung (14).

Bei der Durchsicht der Literatur stellte nun *Toivonen* aber fest, daß eine Säure mit gleicher Bruttoformel und gleichem Schmelzpunkt 181° bereits von *Perkin*, *Thorpe* und *Walker*⁵⁾ beschrieben worden war. Diese Forscher hatten sie auf ganz anderem Wege synthetisch erhalten und sie auf Grund ihrer Bildungsweise als Derivat des gesättigten

Bicyclopentans, als , registriert. Ein von *Perkin* freundlicherweise überlassenes

Vergleichspräparat ermöglichte die Feststellung völliger Identität. Freilich fiel für beide Präparate die *Baeyersche* Probe schon in der Kälte positiv aus, während *Perkin* früher dafür Erwärmen als erforderlich angegeben hatte.

Perkin selber hat sich hierzu nicht geäußert. Umso mehr hat zunächst *Thorpes* Schüler *Ingold* an der Formulierung der Säure $C_8H_{10}O_3$ (4) als Cyclopentenderivat Anstoß genommen. Die Bicyclopentanformel *Perkins* hat er experimentell in einer gemeinsam mit *Farmer*⁶⁾ durchgeführten Arbeit zu stützen versucht. Unter Heranziehung weiterer Mitarbeiter haben weiterhin *Thorpe* und *Ingold* die bicyclische Struktur zu retten gesucht. Auch für andere Verbindungen, die nach dem Schema der Synthese von *Perkin*, *Thorpe* und *Walker*⁵⁾ erhalten wurden, haben sie diese gefordert. Da dieser Syntheseweg, wie sie jetzt erkannten, keinen einwandfreien Beweis für die eine wie für die andere Formulierung liefert, sollten dies nun Abbaureaktionen tun.

⁵⁾ *W. H. Perkin jr.*, *J. F. Thorpe* und *J. Walker*, *J. chem. Soc.* [London] **79**, 729 (1901).

⁶⁾ *E. H. Farmer* und *Ch. K. Ingold*, *J. chem. Soc.* [London] **117**, 1362 (1920).

Die Arbeiten der englischen Schule

Das starre Festhalten an der Bicyclopentanstruktur der Säure $C_8H_{10}O_3$ durch die englische Schule von *Thorpe* erklärt sich daraus, daß *Thorpe* als Mitarbeiter *Perkins* diese Säure bei einer seiner ersten größeren wissenschaftlichen Arbeiten⁵⁾ synthetisiert hatte, nachdem ihm vorher der synthetische Beweis für die Camphoronsäureformel von *Bredt* geglückt war⁷⁾. *Perkin* hatte fest geglaubt, auch für die Säure $C_8H_{10}O_3$ den Beweis der Struktur durch Synthese erbracht zu haben. Dies geht aus einer Bemerkung in seinem Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft im Jahre 1902⁸⁾ hervor, die Säure sei „offenbar“ ein Abkömmling des Bicyclopentans. Von seinen Erfolgen bei der Synthese kleiner Ringe, bei der er öfters Natriummalonester eingesetzt hatte, hat er sich damals dazu verleiten lassen, im gleichen Sinne auch die Reaktion zwischen α,α' -Dibrom- β,β -dimethyl-glutarsäureester, Natriummalonester und Natriumäthylat zu deuten. Diese Formulierung liegt uns heute ganz fern; ebenso hat auch *Toivonen* empfunden. *Perkins* Ansicht war aber für den damals 27jährigen *Ingold* maßgebend, und nach dessen vermeintlichem zusätzlichen Beweis dafür schien auch noch *Thorpe* ein Eingreifen mit seiner Autorität erforderlich.

Der sich so ausweitende Streit um die Bicyclopentanstruktur der Säure $C_8H_{10}O_3$ und verwandter Verbindungen geht über den Einzelfall hinaus. *Thorpe* und *Ingold* haben nämlich daran umfangreiche theoretische Erörterungen nach zwei Richtungen hin geknüpft.

Einmal wurde am vermeintlichen System des Bicyclopentans die Spannungstheorie *Baeyers* zu ergänzen versucht. Deshalb wurde die Synthese von *Perkin*, *Thorpe* und *Walker* auf Verbindungen übertragen, die an Stelle der Dimethylgruppe den Cyclohexanring enthalten, also auf jeden Fall eine Spiranstruktur besitzen müssen. Unter der — ebenfalls hartnäckig vertretenen — Annahme, daß der Cyclohexanring eben sei, wurden die Unterschiede im Reaktionsvermögen der Spiro- und der Dimethylverbindungen dazu benutzt, die Brauchbarkeit von stereochemischen Modellvorstellungen darzutun, die *Ingold* entwickelt hatte⁹⁾. Es waren dies Berechnung der Beeinflussung des Tetraederwinkels auf Grund der *Traubeschen* Atomvolumina¹⁰⁾ und die damit verbundene Vorstellung gekrümmter Valenzen. Allein schon bei nicht ebenem Bau des Cyclohexanrings fallen alle Folgerungen zusammen. Heute redet niemand mehr von den Modellvorstellungen *Ingolds*. Die in der sog. „Bananenbindung“ des Cyclopropanrings wieder aufgelebte Vorstellung gekrümmter Valenzen hat nur die äußere Ausdrucksform mit dem Bilde von *Ingold* gemein. *Toivonen* hat sich denn auch mit diesen Spekulationen überhaupt nicht auseinandergesetzt.

Anders steht es mit dem zweiten, von *Thorpe* ins Spiel gebrachten Problem der *Tautomerie*, mit dessen Hilfe die Bicyclopentanstruktur „gerettet“ werden sollte und das in seiner Anwendung auf diese eine experimentelle Stellungnahme *Toivonens*

7) *W. H. Perkin jr.* und *J. F. Thorpe*, *J. chem. Soc.* [London] **71**, 1190 (1897).

8) *W. H. Perkin jr.*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **35**, 2125 (1902).

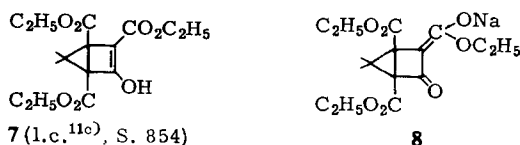
9) Einzelheiten siehe in *W. Hückel*, *Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie*. Fortschritte der Chemie, Physik und physikal. Chemie Bd. **19**, Heft 4 (1927), Berlin, Gebr. Borntraeger.

10) *J. Traube*, *Über den Raum der Atome*, *Ahrens' Sammlung chem. u. chem. techn. Vorträge* Bd. **4**, Heft 7–8, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1899.

erforderte. *Thorpe* hat allgemeine Betrachtungen zum Tautomerieproblem angestellt und diese auch ohne Bezugnahme auf die Bicyclopentanfrage intensiv experimentell bearbeitet. Letzten Endes haben diese, in geläuterter Form, später *Ingold* auf den Begriff der Mesomerie als verschieden von dem der Tautomerie hingeleitet. Damals beherrschte in England die Hypothese vom beweglichen Wasserstoff, der keinem bestimmten Kohlenstoffatom beizuordnen sei, das Bild. *Thorpe* hatte es für das Beispiel der Glutaconsäure wegen des vermeintlichen Fehlens der *cis-trans*-Isomerie entworfen. Zur Erläuterung dieser Idee benutzten nun *Thorpe* und *Ingold*¹¹⁾ an entscheidender Stelle gerade das vermeintliche Bicyclopentangerüst. Sie glaubten es dem aromatischen Kern an die Seite stellen zu können, indem sie diesen als „aromatic nucleus containing a system composed of bridged and Kekulé-phases“ auffaßten. Sie denken also beim Benzol, wie das Wort „composed“ erkennen läßt, an reale Tautomerie im Sinne der heutigen Valenztautomerie, wie sie beispielsweise zwischen Cyclooctatetraen und Bicyclo[0.1.3]octan nachgewiesen ist¹²⁾. Die *Dewar*-Formel des Benzols setzen sie dabei der des Cyclobutenocyclobutens gleich. Unmittelbar daneben stellen sie einen mit Cyclobuten kondensierten Dreiring als Beispiel für eine „innermolekulare“ Tautomerie zwischen diesem System eines Bicyclopentens und einem Cyclopentadien:

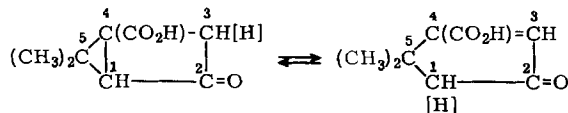


Auf die Stammsubstanz bezogen würde dies eine *Valenztautomerie* zwischen dem Bicyclo[0.1.2]penten und dem Cyclopentadien bedeuten. Als Beispiel für eine solche Struktur wird die Enolform des von *Perkin* und *Thorpe* synthetisierten Ketotricarbonsäureesters als von „remarkably stably“ angeführt:



Das gelbe Natriumsalz dieses Esters wird freilich als **8** formuliert.

Auch sonst wird nie ein Derivat des ungesättigten Bicyclo[0.1.2]pentens, sondern stets ein solches des gesättigten Bicyclopentans mit der vermeintlichen Tautomerie geschrieben; das sieht für die *Toivonen*-Säure $C_8H_{10}O_3$ (**4**), die durch Verseifung und zweimalige Decarboxylierung obigen Esters **7** entsteht, folgendermaßen aus:



¹¹⁾ *Ch. K. Ingold*, *J. chem. Soc. [London]* **121**, a) 1133, b) 1143 (1922), c) *Ch. K. Ingold, E. A. Seeley* und *J. F. Thorpe*, ebenda **123**, 853 (1923).

¹²⁾ *R. Huisgen* und *F. Mietzsch*, *Angew. Chem.* **76**, 36 (1964).

Das liefe auf eine *wahre Tautomerie* von Bicyclo[0.1.2]pentan und Cyclopenten oder eine solche von Bicyclo[0.1.2]pentenol und der Enolform des Cyclopentenons (vgl. 7) hinaus, nicht aber auf eine Valenztautomerie oder Mesomerie. Denn der reaktionsfähige Wasserstoff [H] sitzt einmal an dem Kohlenstoff, der der $C(CH_3)_2$ -Gruppe benachbart ist, das andere Mal steht er entfernt davon.

Der gleiche Unterschied muß für den Ketotricarbonester in seiner Ketoform bestehen, wenn man ihn einmal als Derivat des Cyclopentens, das andere Mal als Derivat des Bicyclopentans betrachtet. *Eine Blockierung der vermeintlichen Tautomerie zwischen beiden Strukturen ist nun durch C-Alkylierung möglich.* In dieser Erkenntnis haben sowohl *Thorpe* und *Ingold* auf der einen Seite, wie auch *Toivonen* auf der anderen eine Methylierung der Natriumverbindung mit Methyljodid vorgenommen. Der methylierte Ester ist aber von den englischen Forschern¹³⁾ ganz anders abgebaut worden als von *Toivonen*.

Die Engländer¹³⁾ haben den Abbau nach dem Verfahren ausgeführt, welches sie für die nicht methylierte Säure $C_8H_{10}O_3$ (4) entwickelt haben, und machen genau die gleichen Erfahrungen damit. Der erste Schritt, die Reaktion mit Nitrosylchlorid in stark salzsaurer Chloroform- oder Ätherlösung, führt zu einer Oximinoverbindung. Aus diesem Isonitrosoketon wird durch Abspaltung der Oximgruppe eine α -Diketosäure in einer blau-roten und gelben Modifikation erhalten. Alkalisches Wasserstoffperoxyd oxydiert, zwischen den zwei Ketogruppen spaltend, zu einer Tricarbonsäure, die bei der nicht methylierten Säure als Dimethyloxaconitsäure (9) erkannt, bei der methylierten „beyond doubt“ Trimethyloxaconitsäure sein soll. Weiterer Abbau führt beidemale zu Brenztraubensäure und Dimethylmalonsäure.

Diese Endstufe ist ebensogut mit einer Cyclopenten- wie mit einer Bicyclopentanstruktur vereinbar; *es kommt also auf die Zwischenstufen an.* Diese werden durch den ersten Schritt bestimmt. Bei der nicht methylierten wie bei der methylierten Säure soll das Kohlenstoffatom 1 oximiert werden; das wäre aber bei der letzteren nur möglich, wenn die Methylierung nicht an diesem, sondern am Atom 3 stattgefunden hat. Die Cyclopentenformel der nicht methylierten Säure hat an 1 eine CH_2 -Gruppe, was eine zwanglose Oximierung hier verständlich macht; legt man die Bicyclopentanformel zu Grunde, so muß dazu der Dreiring zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 geöffnet werden, was auffällig, aber in der stark sauren Lösung durchaus denkbar ist. Mit dieser Frage haben sich die englischen Forscher nicht auseinandergesetzt, weshalb weder die Struktur der Oximinoverbindung noch die des Diketons als von ihnen exakt bewiesen angesehen werden kann, weder bei der unmethylierten Säure (wo sie, wie wir heute wissen, richtig ist), noch bei der methylierten.


Da die ganze Reaktionsfolge aber im wesentlichen als eine Bestätigung des früheren vermeintlichen Beweises⁶⁾ angesehen wird, bedeutet diese kleine Unsicherheit, deren sie sich zudem nicht bewußt sind, nichts für sie.

Ursprünglich hatten *Farmer* und *Ingold*⁶⁾ die Säure $C_8H_{10}O_3$ (4) mit Kaliumferri-cyanid statt wie *Toivonen* mit Permanganat oxydiert und dabei in einer gerade zur

¹³⁾ *R. Ch. Grimwood, Ch. K. Ingold und J. F. Thorpe, J. chem. Soc. [London] 123, 3303 (1923).* In dieser Arbeit ist von einer Tautomerie des 1.1-Dimethyl-cyclopentadiëns mit dem „Dimethyldicyclopenten“ die Rede, was einer wahren Valenztautomerie entsprechen würde.

Analyse ausreichenden Menge — über die genaue Ausbeute schweigt sich diese Arbeit ebenso aus wie spätere — *trans*-Caronsäure gefunden; somit sei die Bicycloformel „beyond doubt“. *Thorpe* als dem Lehrer *Ingolds* scheinen aber doch Zweifel gekommen zu sein, die ihn zu persönlichem Eingreifen in einer weiteren Arbeit veranlaßt haben¹⁴⁾. In dieser wurde nun bei der $K_3Fe(CN)_6$ -Oxydation denn auch Dimethylaconitsäure (9) $(CH_3)_2C=C(CH_2CO_2H)_2$ als in mäßiger Ausbeute faßbares Hauptprodukt gefunden. Ihre Bildung weist eindeutig auf die Cyclopentenformel; im Hinblick auf diese wird nun auch zugegeben, daß kein Zweifel an der ungesättigten Natur der Säure $C_8H_{10}O_3$ (4) aufgekommen wäre, wenn nur das Ergebnis einer Permanganatoxydation vorgelegen hätte. Aber die Spur mit $K_3Fe(CN)_6$ erhaltener Caronsäure spräche dagegen.

So ist es diese, welche die Tautomeriehypothese als einzigen Ausweg erscheinen läßt. Später hat sich herausgestellt, daß die der Dimethylverbindung entsprechende Verbindung mit Cyclohexanring bei der $K_3Fe(CN)_6$ -Oxydation auch nur eine Spur der

Spiro-cis-Dicarbonsäure mit Dreiring  lieferte, die gerade zum Misch-

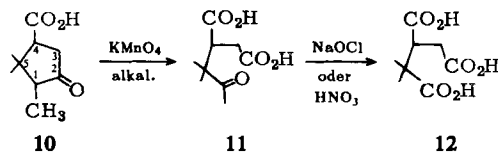
Schmelzpunkt ausreichte. Dennoch wird nach wie vor die Bicyclopentanformel als Hauptstruktur betrachtet.

Soweit das Beweismaterial der englischen Forscher.

Endgültiger Beweis der Cyclopentenformel durch Toivonen (28)

Toivonen hat sich bei einem Versuch, die spurenweise Bildung von Cyclopropandicarbonsäuren¹⁵⁾ zu deuten, nicht aufgehoben. Auch hat er sich nicht in den nicht ganz durchsichtigen Abbau der methylierten Säure über eine Oximinoverbindung eingemischt. Er sucht nach einem stufenweisen Abbau der nach Methylierung aus dem Ketotricarbonester gewonnenen Ketosäure 10, der Stufe für Stufe strukturell beweisbar ist. Auf diese Weise muß es nach Fixierung eines vermeintlichen beweglichen Wasserstoffs durch Substitution mit Methyl gelingen, entweder dessen festen Ort zu erkennen oder aber bei dauerndem Ortswechsel des Wasserstoffs verschiedene Stellungen des Methyls nachzuweisen. Sein Kunstgriff ist die Durchführung des Abbaus *nach Reduktion* des methylierten Esters. Ob diese nun die Doppelbindung aufhebt oder im Falle der Bicyclopentanstruktur den Dreiring sprengt, die Stellung des Methyls muß sie unverändert lassen.

Der mit Zinkstaub und Eisessig reduzierte (14) methylierte Tricarbonsäureester wird verseift, und die entstehende Säure zweifach zu einer gesättigten cyclischen Ketomonocarbonsäure 10 decarboxyliert. Diese — das gesättigte und methylierte Gegen-



¹⁴⁾ E. H. Farmer, Ch. K. Ingold und J. F. Thorpe, J. chem. Soc. [London] 121, 128 (1922).

¹⁵⁾ Sie dürften nach Öffnung des Fünfrings aus einem Zwischenprodukt des Abbaus mit $K_3Fe(CN)_6$ durch eine Art Homoallylumlagerung entstanden sein.

stück zu **4** — wird einmal durch Permanganat, das andere Mal durch Salpetersäure oxydiert. Permanganat gibt eine acyclische Ketodicarbonsäure **11**; ihre leichte Anhydridbildung weist auf eine substituierte Bernsteinsäure. Hypochlorit baut sie zur α,α -Dimethyl-tricarballylsäure **12** ab; mit Salpetersäure wird diese gleich, ohne faßbare Zwischenstufe, erhalten. Diese kann nur entstehen, wenn das Methyl an das Kohlenstoffatom 1 in Nachbarschaft zur *gem.* Dimethylgruppe getreten ist. Aus einem an C-3 methylierten Tricarbonsäureester sind ganz andere Reaktionsprodukte zu erwarten; von solchen findet sich aber auch nicht die Spur.

Die formelmäßig so einfach erscheinende Reaktionsfolge war wegen der Schwierigkeit, die Oxydationsprodukte zu trennen, nicht leicht zu erkennen. *Ingold, Thorpe* und Mitarbeiter, die das *ungesättigte* Methylierungsprodukt weiterverarbeitet haben, sind dieser Schwierigkeit deswegen und aus noch einem anderen Grunde, der weiter unten zur Sprache kommen wird, nicht Herr geworden. Von dem Versuch einer dem Abbau vorhergehenden Sättigung des Methylierungsproduktes haben sie abgesehen, weil sie dieses ja für gesättigt hielten und eine Reduktion, wenn sie eingetreten wäre, den Dreiring vorher hätte sprengen müssen.

Bei der nicht methylierten Säure $C_8H_{10}O_3$ (**4**) erklärt die ungesättigte Natur, welche die englische Schule nicht wahr haben wollte, zwanglos den Abbau durch Permanganat wie den über die Oximinoverbindung.

Toivonen hat schließlich noch in mühsamer Arbeit für eine von *Perkin, Thorpe* und *Walker*⁵⁾ erhaltene methylierte aliphatische Lactonsäure, welche bei der Hydrolyse des methylierten Ketotricarbonsäureesters durch kochende alkoholische Kalilauge entsteht, die Atomgruppierung $(CH_3)_2C-C(CH_3)$ und damit die Methylierung an C-1 mit Sicherheit beweisen können; im einzelnen blieben für seinen kritischen Geist noch einige unwesentliche Zweifel an der von ihm für diese Lactonsäure bewiesenen Konstitution.

Die englischen Forscher haben sich niemals zu *Toivonens* Befund geäußert, der die von ihnen als bewiesen angesehene Stellung des Methyls und damit auch die von ihnen angenommene Tautomerie einwandfrei widerlegt. So muß man sich bei ihnen mit dem Sprichwort begnügen: *Qui tacet consentire videtur*. Eine nachträgliche sorgfältige Analyse ihrer experimentellen Daten läßt aber einen Verdacht aufkommen, welchem Irrtum sie zum Opfer gefallen sind: Ihr methylierter Tricarbonester war unvollständig methyliert, und die in schlechter Ausbeute erhaltenen „analogen“ Abbauprodukte mit Nitrosylchlorid entstammten dem unveränderten Dicarbonester¹⁶⁾, worauf die Ähnlichkeit der Schmelzpunkte hinweist:

	Ketodi- carbonsäure	Oximino- säure	Dionsäure	Aconit- säure	Anhydro- aconitsäure
nicht methyliert	180°	205° (Zers.)	145° (rot)	138° (Di)	148°
methyliert	keine Angabe	207° (Zers.)	140° (rot)	120° („Tri“)	142°

Mit Ausnahme der als „beyond doubt“ als „Trimethyl-aconitsäure“, Schmp. 120°, bezeichneten Säure ist die Übereinstimmung vollkommen. Die vermeintliche Trimethylsäure wird also entweder unreine Dimethylaconitsäure oder eine stereoisomere Form gewesen sein; sie ist — da auf anderem Wege nie dargestellt — aus der Literatur zu streichen.

¹⁶⁾ Auch *Toivonen* hat diesen Verdacht geäußert (28, S. 10), aber weniger eingehend begründet; dafür hält er sich länger bei einer kritischen Betrachtung der bei der Hydrolyse des ungesättigten Esters entstehenden stereoisomeren Lactonsäure auf.

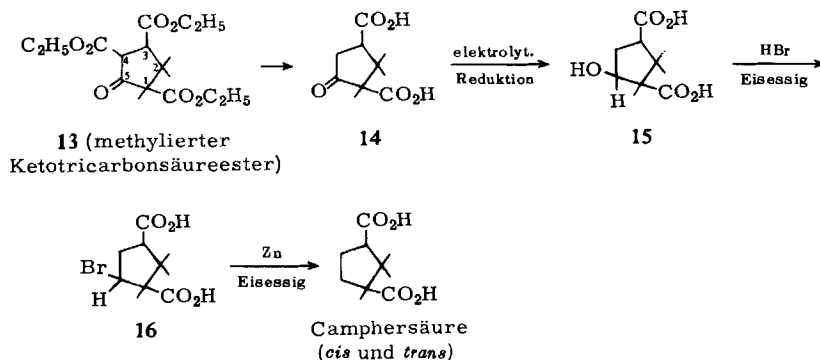
Einer Annahme der Identität der Abbauprodukte stehen nur die Unterschiede in Ergebnissen der Elementaranalysen entgegen; wegen fehlender Angabe der Daten im einzelnen sind sie nicht nachprüfbar. Mit einem Zweifel an ihrer Richtigkeit dürfte heute das unerfreuliche Kapitel des Streites als abgeschlossen anzusehen sein.

Fest steht, daß zum erstenmal ein Bicyclo[0.1.2]pentan von *Criegee* und *Rimmelin*¹⁷⁾ hergestellt wurde.

Die neue Camphersäuresynthese

Toivonen erkannte bei seiner Beschäftigung mit dem Ketotricarbonsäureester *Perkins* sofort, daß, wenn seine eigene Auffassung von dessen Konstitution richtig war, der C-methylierte Ester (**13**) die Methylgruppen in der gleichen Gruppierung wie bei der Camphersäure besitzen müsse. Dann sollte er eine Möglichkeit zu deren Synthese und damit auch¹⁸⁾ zu einer neuen Totalsynthese des Camphers eröffnen, die *Perkin* wegen seiner falschen Strukturauffassung des Esters entgangen war. Darüber trug *Toivonen* aber im einzelnen erst 20 Jahre später auf dem nordischen Chemikerkongreß in Lund 1947 vor (87), obwohl er sie schon sehr viel früher verwirklicht hatte (27; 28, S. 9). Bei der ihm eigenen Gründlichkeit hatte er damit so lange gewartet, bis die erschöpfende experimentelle Klärung der dabei auftretenden sterischen Fragen, die sich teilweise als recht verwickelt erwiesen, gelungen war (92).

Strukturell stellt sich freilich der Weg recht einfach dar, bei etwas anderer Schreibweise als oben:



Folgende Schwierigkeit galt es aber dabei zu meistern. Der Tricarbonester **13** erfährt in saurer wie alkalischer Lösung Verseifung und Decarboxylierung an den Kohlenstoffatomen 1 und 4 fast gleichzeitig. Diese Operation beschränkt sich auf C-4 allein (**14**), wenn sie durch Erhitzen in wasserhaltigem Glycerin bewirkt wird. Dies Verfahren, die Decarboxylierungsgeschwindigkeiten derart stark gegeneinander abzu-

17) *R. Criegee* und *A. Rimmelin*, Chem. Ber. **90**, 414 (1956). Von den dort in Anm.⁸⁾ zitierten Literaturstellen ist die erste durch die zweite (*Toivonen*) widerlegt; die dritte ist eine in Anlehnung an die erste rein willkürlich aufgestellte Konstruktion in einer Arbeit über Inhaltsstoffe des Hopfens.

18) *A. Haller*, Thèse Nancy 1879; *J. Bredt* und *M. v. Rosenberg*, Liebigs Ann. Chem. **289**, 4 (1896).

stufen, daß das nicht enolisierbare Carboxyl am quartären Kohlenstoffatom verschont bleibt¹⁹⁾, hatte sich vorher schon in anderen Fällen bewährt (86, 90).

Bei der Reduktion der Ketogruppe erwies sich Natriumamalgam als so unvorteilhaft, daß die Weiterführung der Arbeit auf diesem Wege in Frage gestellt schien. Sie gelang aber glatt elektrolytisch an einer Kaliumamalgam-Kathode nach *Bredt*. Diese lieferte von den beiden stereoisomeren Ketodicarbonsäuren **14** aus vier isomere Hydroxysäuren **15**; die gegenseitige *cis-trans*-Stellung der Carboxyle in ihnen wurde durch Eintreten oder Ausbleiben einer Anhydridbildung festgelegt. Bei den möglichen stereoisomeren Bromdicarbonsäuren **16** begnügt sich *Toivonen* mit der Isolierung der einen *cis*-Form; diese ergab dann bei der reduktiven Abspaltung des Broms durch teilweisen Konfigurationswechsel an C-3²⁰⁾ die beiden *cis-trans*-Isomeren der Camphersäure.

Über das damit gelöste synthetische Problem hinaus ergab sich eine neue Aufgabe durch die Lactonisierung bei den hydroxylierten Säuren, sofern nicht die Wasserabspaltung zur Anhydridbildung führt.

Modelle lassen die ausschlaggebende Bedeutung der sterischen Verhältnisse bei der Wasserabspaltung erkennen. Diese lassen sich eindeutig zur *endo-exo*-Isomerie von Borneol (**17**) und Isoborneol (**17a**) in Beziehung setzen. Aus diesen können nämlich, nachdem ihr Hydroxyl durch Acetylierung geschützt worden ist, durch geeignete Oxydationsmittel — Chromtrioxyd, Selenioxyd oder alkalisches Wasserstoffperoxyd — unter Spaltung des nicht hydroxylierten Fünfrings Dicarbonsäuren erhalten werden, die ihre Carboxyle in *cis*-Stellung tragen müssen. Bei deren Lactonisierung stellte sich überraschenderweise heraus, daß vom Borneol aus eine β -Lactonsäure (**23**) erhalten wird.

Die Wasserabspaltung aus diesen hydroxylierten *cis*-Camphersäuren und deren Ester schlägt verschiedene Wege ein, je nachdem sie durch Acetylchlorid, Acetanhydrid oder Thionylchlorid bewirkt wird. Die Untersuchungen hierüber sind ein Musterbeispiel struktur- und stereochemischer Forschung auf dem Gebiete innermolekular, klassisch verlaufender Reaktionen. Die Reaktionen, die sich durchweg bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen, sind in einer tabellarischen Formulierung zusammengestellt, die alles über die dabei ermittelten strukturellen Beziehungen aussagt; eine ergänzende stereochemische Betrachtung sei angeschlossen.

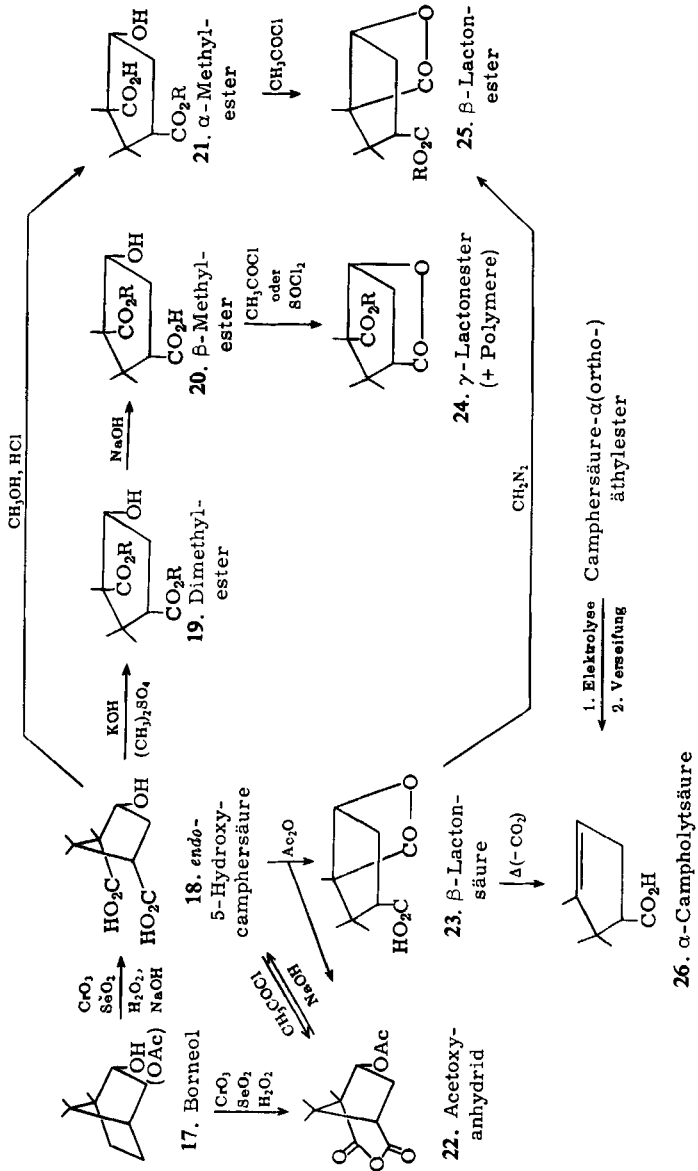
Stereochemisch ist zu ergänzen:

Die dem *endo*-Borneol (**17**) konfiguratив entsprechende 5-Hydroxy-camphersäure (**18**) trägt Hydroxyl und Methyl in *cis*-Stellung, somit das durch Ringöffnung am quartären Kohlenstoff gebildete Carboxyl in *trans*-Stellung zu Hydroxyl. Bei dessen Ringschluß zum hydroxyltragenden Asymmetriezentrum herüber zum β -Lacton **23** muß also an diesem eine *Waldensche* Umkehrung stattfinden. Das gleiche gilt umgekehrt allgemein für die β -Lactone²¹⁾, die sich darin also anders verhalten als die

¹⁹⁾ *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **338**, 242 (1913); vgl. *J. Bredt*: Ist die Beständigkeit der Ketopinsäure ein Sonderfall der *Bredtschen* Regel? Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A **29** Nr. 2 (Komppa-Festschrift) 1929.

²⁰⁾ *J. Walker*, J. chem. Soc. [London] **77**, 395 (1900); *O. Aschan*, Liebigs Ann. Chem. **387**, 1 (1912).

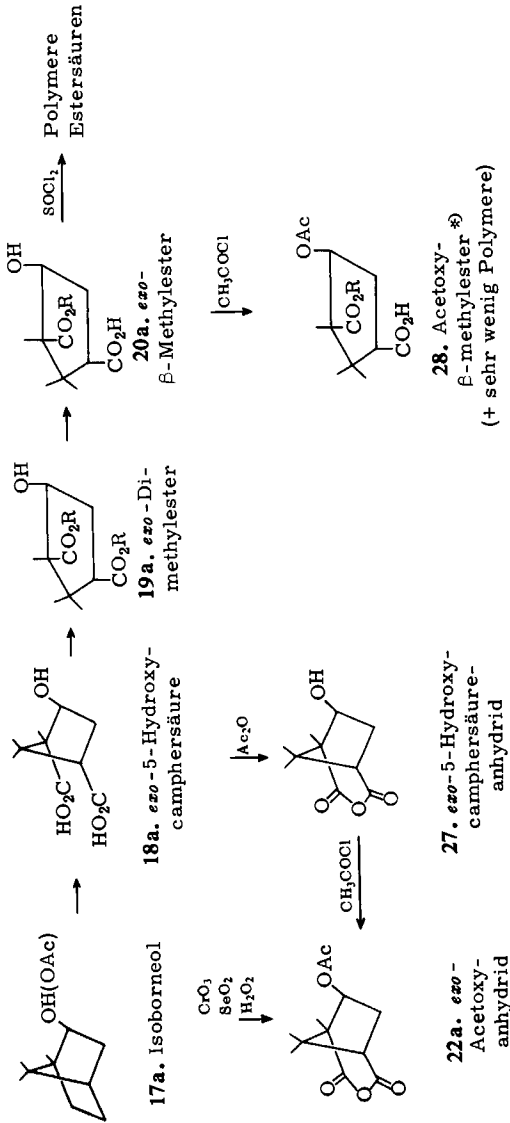
²¹⁾ Literatur bei *W. Hückel*, Theoret. Grundlagen der organ. Chem., Bd. II, 8. Aufl., S. 765, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1957.



γ -Lactone, bei deren Bildung wie Hydrolyse das den Hydroxylsauerstoff tragende Kohlenstoffatom nicht in Mitleidenschaft gezogen wird.

endo-exo-Isomerie

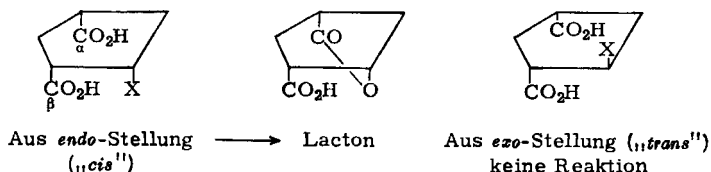
Die Bestimmung der *endo*- und *exo*-Konfiguration bei bicyclischen Terpenalkoholen hängt mit den Forschungen über die Bildung von γ -Lactonen zusammen. Normaler-



*) Vorsichtige Hydrolyse von **28** bildet **20a** bzw. **18a** sterisch einheitlich zurück.

weise erfolgt diese außerordentlich leicht bei *cis*-, aber nicht bei *trans*-Stellung 1.3-ständiger Gruppen am Fünf- oder Sechsring. Schneidet man denjenigen Fünfring des Bicycloheptans oxydativ zur Dicarbonsäure auf, der nicht das Hydroxyl oder eine andere, zu innermolekularer Reaktion befähigte Gruppe trägt, so sind die zu Carboxylen gewordenen Atome 5 und 6 dieses ehemaligen Ringes *cis*-ständig zur *endo*-2-Stellung, *trans*-ständig zur *exo*-2-Stellung. Zur Lactonbildung sind sie also nur mit dem ursprünglich *endo*-ständigen Substituenten befähigt.

In der ersten Stufe der schließlich zur Ringsprengung führenden Oxydation greift das Oxydationsmittel in 5-Stellung an²²⁾ wie die biologische Oxydation des Camphers; ein Hydroxyl in 2-Stellung muß dabei geschützt werden. Erstmals wurde auf diese Weise das Isobornylacetat oxydiert (84), was erst nach wesentlicher Änderung der bekannten Arbeitsvorschrift²²⁾ für solche Oxydationen gelang. *Toivonen* hat so die Konfigurationen von Borneol als *endo*- und Isoborneol als *exo*-Form endgültig festlegen können, an denen trotz des eigentlich überzeugenden Beweises von *Asahina*²³⁾



immer noch wieder gezweifelt worden war²⁴⁾. Wenig später gelang der entsprechende Beweis für die Fenchole, bei denen sich das α -Isomere als *endo*-, das β - als *exo*-Form erwies²⁵⁾ (87). Das letztere, das durch seine leichte Hydratbildung schon an feuchter Luft auffällt, hat *Toivonen* mit *P. Hirsjärvi*²⁵⁾ erstmalig ganz rein, frei vom *endo*-Isomeren, aus dem Reduktionsprodukt des Fenchons mit Aluminiumisopropylat gewonnen (94; vgl. 116). Früher war es von ihm (66) wie von mehreren anderen Forschern trotz umständlicher Reinigungsverfahren immer nur im Gemisch mit etwa 50% *endo*-Isomeren erhalten worden, was bis dahin nicht erkannt worden war. Beim Isofenchol gestaltete sich der Beweis $\alpha = \textit{exo}$ und $\beta = \textit{endo}$ (also umgekehrt wie beim Fenchol) schwieriger, weil hier die Oxydation der Acetate gleichzeitig in 3- und 6-Stellung angreift. Er ist hier von *P. Hirsjärvi*²⁶⁾ mit Hilfe der zunächst entstehenden Oxoverbindungen, die das Bicycloheptangerüst noch enthalten, geführt worden.

Die schon lange bekannte Instabilität der *exo*-Mineralsäureester, wie sie beim Isobornylchlorid schon lange bekannt ist, findet sich auch bei einer Reihe von Carbonsäureestern wieder, wenn man diese in flüssigem Zustande in Glasgefäßen oder -kapillaren thermisch zersetzt. Auf diese Weise lassen sich Schlüsse auf die *exo*- und die *endo*-Konfigurationen ziehen, indem beim *endo*-Isomeren die Zersetzung bei höherer Temperatur beginnt. Bei Phenyl- und Naphthylurethanen wurde die gleiche Erfahrung gemacht (108, 109, 119). Die Konfigurationen von *endo*- und *exo*-2-Methylnorborneol wurden so im Vergleich mit den Isomerenpaaren Norborneol, Borneol und Isoborneol, *endo*- und *exo*-Fenchol festgelegt.

Die Pyrolyse der Acetate im Gaszustand geht dagegen leichter bei den *endo*-Isomeren vor sich, wie seitdem in der Fenchol- und Isofencholreihe festgestellt worden ist²⁷⁾. Nur diese geben

22) *J. Bredt* und *A. Goeb*, *J. prakt. Chem.* [2] **101**, 273 (1923); *J. Bredt* und *P. Pinten*, ebenda **119**, 104 (1928) (Bornylacetat).

23) *Y. Asahina*, *M. Ishidate* und *T. Sano*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **69**, 343 (1936); vgl. *Y. Asahina* und *M. Ishidate*, ebenda **68**, 555 (1935).

24) *H. Bode*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70**, 1167 (1937); *M. Lipp*, ebenda **74**, 6 (1941).

25) *N. J. Toivonen*, *P. Hirsjärvi* und *E. Pulkkinen*, zitiert nach *P. Hirsjärvi*, *Suomalaisen Tiedekatemian Toimituksia* [Ann. Acad. Sci. fennicae], *Sarja A. II.*, **84** (1957) (dort Zitat⁵⁾).

26) *P. Hirsjärvi*, *Suomalaisen Tiedekatemian Toimituksia* [Ann. Acad. Sci. fennicae], *Sarja A. II.*, **84** (1957); **81** (1957); *Acta chem. scand.* **10**, 249 (1956).

27) *W. Hüchel* und *H.-J. Kern*, *Liebigs Ann. Chem.* **687**, 40 (1965).

glatt Cyclofenchen bei 550°. Bei ihnen liegt nämlich die *endo*-Estergruppe in 2 günstig zur innermolekularen Abspaltung. Eine solche dürfte in der Schmelze nur untergeordnet vor sich gehen, weil in dieser als einem ionisierenden Medium ein ionischer Mechanismus wie bei den Mineralsäureestern vorherrschen dürfte. Bei den tertiären β -Fenchenhydrat-acetaten, wo ein innermolekularer Ringschluß nicht in Frage kommt, gilt dagegen die von *Toivonen* gefundene Regel wieder²⁷⁾.

Zur Entscheidung der Frage der *endo-exo*-Isomerie bei bicyclischen Terpenalkoholen ist auch das IR-Spektrum herangezogen worden (95, 113).

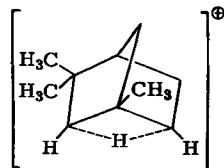
2.6-Verschiebung (99, 103)

Die die Konfigurationsbestimmung von *exo-endo*-Alkoholen ergänzende Arbeit von *Hirsjärvi* in der Isofencholreihe²⁶⁾ war deshalb erforderlich, weil dadurch die Stereochemie der sog. 2.6-Verschiebung gesichert werden konnte.

Lange Zeit hatte *Toivonen* (69) und mit ihm viele andere Forscher²⁸⁾ mit guten Gründen angenommen, daß der Übergang von Fenchol zu Isofenchol, die sogenannte 2.6-Verschiebung, und ebenso die Isomerisierung α - \rightleftharpoons β -Fenchen über das Cyclofenchen als Zwischenprodukt geht, ungeachtet dessen, daß das freilich wesentlich stabilere Tricyclen (68; vgl. S. XXIV) bei der allerdings andersartigen Isomerisierung von Camphenhydrochlorid und Isobornylchlorid eine solche Rolle nicht spielt. Nun hat *Toivonen* 1951 die wichtige Entdeckung gemacht, daß der Übergang von Fenchol in Isofenchol, der unter der isomerisierenden Wirkung von Eisessig/Schwefelsäure nach *Bertram-Walbaum* zwar vom Cyclofenchen aus erfolgt, aber auch vom Acetat des *exo*-[β]-Fenchols aus. In beiden Fällen wird ein Gleichgewicht der Acetate mit etwa 80% α -Isofenchol und 20% *exo*-Fenchol erreicht. *endo*-Fenchylacetat wird dabei nicht verändert, ebensowenig β -Isofenchylacetat. Deshalb schrieb schon damals *Toivonen* in der Isofencholreihe dem α -Isomeren die *exo*-, dem β - die *endo*-Konfiguration zu und behauptete, daß sich die 2.6-Verschiebung nur zwischen den *exo*-Isomeren abspiele. Die Isomerisierung konnte ebenso wie die Veränderung des Cyclofenchens polarimetrisch verfolgt werden. Aus den Geschwindigkeiten, mit denen sich mit dem *Bertram-Walbaum*-Reagens die Acetate aus Cyclofenchen, sowie α - und β -Fenchen bilden, ergab sich mit Sicherheit, daß Cyclofenchen kein Zwischenprodukt sein kann, wie *Komppa* und *Nyman*²⁸⁾ geglaubt hatten, aus ihren Versuchen entnehmen zu können; es spielt vielmehr nur in einer „Nebenschlußreaktion“ eine Rolle.

Eine Deutung des ausschließlichen *exo*-Platzwechsels bei der 2.6-Verschiebung gab *Toivonen* (99) versuchsweise durch ein Bild, das eine direkte 2.6-Wanderung des Wasserstoffes im ionisierten Molekül vom Atom 6 nach 2 veranschaulicht; dadurch wird am Atom 6 Platz für die von 2 nach dort rückende Estergruppe geschaffen. Das *endo*-Wasserstoffatom erscheint darin auf seiner Wanderung von *endo*- zu *endo*-Stellung in der Mitte zwischen den Atomen 2 und 6. Entsprechend muß der Acetatrest von *exo*- zu *exo*-Stellung wandern.

Ähnliche Bilder haben amerikanische Forscher für ihre sogenannten „nicht klassischen Ionen“ entworfen, die gewöhnlich als relativ stabile Zwischenzustände ange-



²⁸⁾ G. Komppa und G. A. Nyman, Liebigs Ann. Chem. 535, 252 (1938).

sehen werden. Von einer solchen Vorstellung, die häufig fälschlich als eine „Mesomerie“²⁹⁾ zwischen klassischen, strukturverschiedenen Ionen bezeichnet wird, unterscheidet sich aber *Toivonens* Anschauung ebenso wie von einer „Synartese“³⁰⁾ zwischen beiden. Sie läßt daneben nämlich ausdrücklich einer möglichen realen Existenz der klassischen Ionen von sekundären und tertiären Estern Raum, die unter Umständen normale Reaktionen geben können, und ist somit großzügiger. Privatim geäußerten Einwänden gegen die durch ihre Anschaulichkeit bestechende Formulierung hat *Toivonen*³¹⁾ eine Berechtigung nicht abgestritten. Unter anderem bleibt unbefriedigend, daß sie, anders als beim Wasserstoff, für den Säurerest eine direkte innermolekulare Wanderung wegen der Brücke unmöglich erscheinen läßt.

Spätere Untersuchungen haben tatsächlich ergeben³²⁾, daß sich die 2.6-Verschiebung nicht zwischen den beiden sekundären *exo*-Estern abspielt, sondern sich zunächst tertiäre Ester isomerisieren, die zu den sekundären im Verhältnis einer Retropinakolinumlagerung stehen.

Weitere Terpenarbeiten

Eine Reihe interessanter Arbeiten löste die Einführung des Aluminiumphosphats als Mittel zur katalytischen Dehydratation von Fenchol aus. Zwar hatte schon *Qvist*³³⁾ 1918 diese Katalysatorwirkung beobachtet, aber sich mit der Feststellung einer Fenchonbildung begnügt, ohne die entstandenen Kohlenwasserstoffe zu untersuchen. *Toivonen* entdeckte nun bei deren Untersuchung das ϵ -Fenchon als Ergebnis der zweiten möglichen Retropinakolinumlagerung des Fenchols (38, 47, 56, 58, 60). Sie wird, das zweite quartäre Zentrum mit der *gem.* Dimethylgruppe erfassend, zur Hauptreaktion; die bekannten Fenchene (α , β , γ), welche ihre Entstehung einer Retropinakolinumlagerung am quartären Brückenkopf verdanken, entstehen mit geringen Mengen Cyclofenchon nur als Nebenprodukte (65). *Toivonen* nannte das neue Fenchon zunächst 1-Methyl-santen; er brachte damit zum Ausdruck, daß eine Santenverschiebung unter Wanderung einer Methylgruppe vor sich geht, wie sie bei der Bildung von Santen aus Camphenilol erfolgt³⁴⁾. Wie Aluminiumphosphat lenken auch Floridaerde, Kaolin (47, 56) und einige andere Katalysatoren (65, 69) die Retropinakolinumlagerung bevorzugt in diese Richtung; es sind durchweg solche, die nur schwach sauren Charakter besitzen. Die Konstitution des ϵ -Fenchons wurde durch Abbau zur 1-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) erkannt (63), deren Struktur aus ihrer Synthese (64, vgl. S. XXVII) folgt.

Die Santenverschiebung tritt nur beim *endo*-Fenchol (dem *Toivonen* zunächst noch die *exo*-Konfiguration zuschrieb) ein, beim *exo*-Fenchol, das damals nur sterisch

²⁹⁾ T. P. Nevell, E. de Salas und C. L. Wilson, J. chem. Soc. [London] 1939, 1188; H. B. Watson, Modern Theories of organ. chemistry, 2. Aufl., Univ. Press, Oxford 1941, u. a. m. Siehe dagegen W. Hückel, J. prakt. Chem. [4] 28, 27 (1965).

³⁰⁾ Ch. K. Ingold, Structure and mechanism in organ. chemistry, S. 520—523, G. Bell and Sons, London 1953.

³¹⁾ N. J. Toivonen, private Mittel. vom 28. 6. 1956.

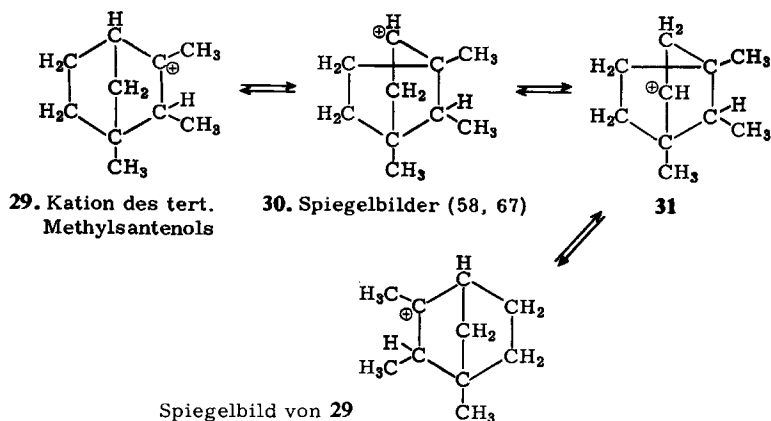
³²⁾ W. Hückel und D. Volkmann, Liebigs Ann. Chem. 664, 31 (1963); W. Hückel und H.-J. Kern, ebenda 687, 40 (1965).

³³⁾ W. Qvist, Liebigs Ann. Chem. 417, 300 (1918).

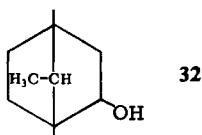
³⁴⁾ S. V. Hintikka und G. Komppa, Liebigs Ann. Chem. 387, 293 (1912).

uneinheitlich bekannt war, bleibt sie aus; aus diesem bilden sich vielmehr nur die bekannten Fenchene bei wesentlich niedrigerer Temperatur (66). Auch das kristalline Isomere des α,α -Dimethyl-borneols, dessen Konfiguration noch unbekannt und möglicherweise ebenfalls *exo*- ist, gibt sie nicht, sondern erfährt nur eine *Wagner-Meerwein*-Umlagerung, die der bei der Bildung des α -Fenchens entspricht (45).

Das durch katalytische Dehydratation erhaltene ϵ -Fenchon ist vollständig racemisiert (67). *Toivonen* erklärt dies sehr einleuchtend damit, daß er eine Umlagerung des primär am Katalysator gebildeten tertiären Ions des Methylsantenols (29) vom Typ *Wagner-Meerwein* zu 30 vor Eintreten der Abspaltung annimmt; sie ist gefolgt von einer Hydridverschiebung zu 31 und nochmaliger Umlagerung entsprechend den Formeln:



Die Umlagerungsphase mit dem Sitz der Ladung am sekundären Kohlenstoff wird bei der Hydratation des ϵ -Fenchens mit Eisessig/Schwefelsäure nach *Bertram-Walbaum* festgehalten; es entsteht dabei ein sekundäres Methylsantenol („Mesantenol“):



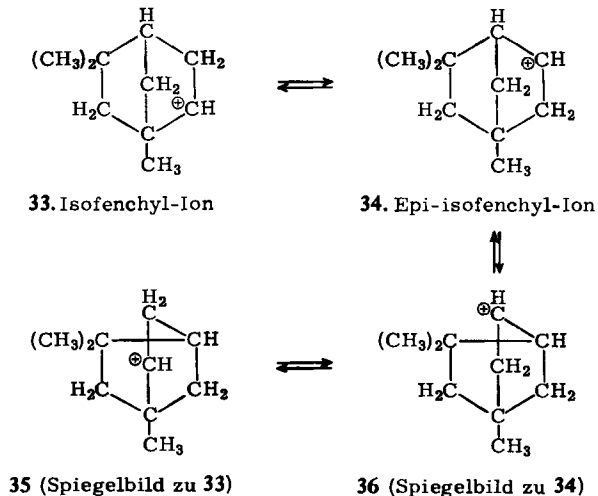
Dieses läßt sich zum Methylsantenon = 4-Methyl- π -apocampher oxydieren (58) und nach der Xanthogenatmethode von *Tschugaeff* in 4-Methyl-apobornen überführen, das mit Benzopersäure oxydiert wurde (74). Ringsprengende Oxydation des Ketons führt zur 4-Methyl- π -apocamphersäure, was die angenommene Konstitution beweist.

Die katalytische Wirkung von Aluminiumphosphat, Floridaerde und Kaolin ist nicht allein eine dehydratisierende, sondern auch eine *isomerisierende* und *polymerisierende* auf die gebildeten Kohlenwasserstoffe, die deswegen nicht durchweg als Primärprodukte angesprochen werden dürfen. Sie hängt sehr von der Konstitution des Kohlenwasserstoffs ab. Sehr empfindlich ist das Cyclofenchon, das beim Siedepunkt

hauptsächlich in ε -Fenchon übergeht, während die tricyclischen Kohlenwasserstoffe Apocyclen und Tricyclen fast unverändert bleiben (68, 69). Die Unempfindlichkeit führt *Toivonen* beim Apocyclen auf das Fehlen eines quartären Kohlenstoffatoms, das im Cyclofenchon die Sprengung des Dreirings erleichtert, beim Tricyclen auf die abschirmende Wirkung der *gem.* Dimethylgruppe in der Brücke zurück, welche das Herantreten eines Protons aus der sauren Katalysatoroberfläche erschwert.

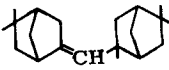
Die Polymerisation der Fenchene durch aktivierte³⁵⁾ Tonkatalysatoren läßt sich bei vorsichtigem Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur im wesentlichen auf der Stufe des Dimeren festhalten (70). Eingehende Untersuchungen wurden dem zuerst aus Cyclofenchon erhaltenen kristallinen β -Difenchon (37), dessen Bildung alsbald auch aus α -, β -, γ - und δ -Fenchon beobachtet wurde, gewidmet (77). Die optisch aktive Verbindung schmilzt bei 83° wesentlich höher als das aus den Antipoden bereitete racemische Gemisch (57°); aus inaktiven Kohlenwasserstoffen erhält man letzteres bemerkenswerterweise nicht, sondern nur ein durch Misch-Dimerisation entstandenes, uneinheitliches flüssiges Produkt. Die umfangreiche Arbeit behandelt wesentlich mehr Probleme, als ihr Titel vermuten läßt.

So wird darin eine bisher wohl durchweg übersehene Erklärung für die Entstehung des racemischen δ -Fenchens aus optisch aktivem Material, die *Qvist*³³⁾ bei der Wasserabspaltung aus Fenchol mit sauren Mitteln festgestellt hat, gegeben. Sie wird auf eine Hydridverschiebung beim sekundären Isofenchyl-Ion 33 zum Epi-isofenchyl-Ion 34 in Kombination mit einer Art *Wagner-Meerwein-Umlagerung* zurückgeführt:



Die angekündigte Prüfung dieser Hypothese durch besondere Versuche ist freilich nicht erfolgt, wohl weil sie sich als außerordentlich schwierig wegen nebenherlaufender anderer Umlagerungen erweisen dürfte. Möglicherweise entsteht das Epi-isofenchyl-Ion durch Anlagerung eines Protons an δ -Fenchon, wie *Toivonen* zusätzlich bemerkt, also nicht durch eine innermolekulare Hydridverschiebung.

³⁵⁾ S. W. Lebedew und E. P. Filonenko, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 164 (1925).

Was nun das dimere β -Fenchen betrifft, das jetzt auch mit Bortrifluorid oder Zinn(IV)-chlorid erhalten wurde, so ist seine Konstitution als  37 durch einen mit gewohnter Meisterschaft auf verschiedenen Wegen geführten oxydativen Abbau bewiesen worden.

Die Ozonisierung eröffnet einen bequemen Weg zur Gewinnung eines reinen, optisch aktiven β -Fenchocamphorons, neben dem noch *exo*- β -Fenchenhydrat entsteht.

Charakteristisch für das β -Difenchen sind folgende Reaktionen: Die Oxydation mit Benzopersäure verläuft bis zum Verbrauch von 1 Moläquiv. ungewöhnlich rasch und verbraucht dann langsamer noch 0.6 Moläquiv. Die katalytische Hydrierung geht langsam.

1 Moläquiv. Brom in Eisessig wird rasch verbraucht und gibt unter Bromwasserstoffentwicklung eine Monobromverbindung $C_{20}H_{31}Br$; überschüssiges Brom reagiert nur sehr langsam. In Chloroform reagiert ein zweites Moläquiv. glatt unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung zu einer Dibromverbindung $C_{20}H_{30}Br_2$; es erfolgt also Substitution.

Von Chlor- und Bromwasserstoff wird nur 1 Mol. unter Bildung eines tertiären Halogenids ohne Umlagerung angelagert.

Permanganat oxydiert bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich langsam; der Abbau muß in alkalischer, heißer Acetonlösung erfolgen.

Die Arbeit bietet weiter noch manche für den Terpenchemiker interessante Einzelheiten, die zum Teil nur lose mit dem Kernproblem zusammenhängen.

Die letzten Spätarbeiten auf dem Terpengebiet beschäftigen sich, abgesehen von mit der *endo-exo*-Isomerie zusammenhängenden Fragen (113, 116, 118; S. XX, XXI) mit der Synthese von Bicycloheptanderivaten durch Diänsynthese (111, 114) und schließen mit einer neuen Synthese des Santens ab (115).

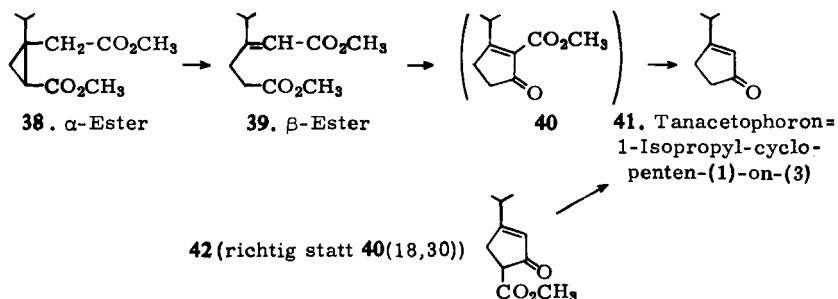
Esterkondensationen

Über den Mechanismus der Esterkondensation hat sich *Toivonen* schon frühzeitig Gedanken gemacht. Viel früher als andere Forscher hat er die Esterkondensation in Parallele zur Aldolkondensation³⁶⁾ gestellt (10), welcher letztere ihm als innermolekularer Vorgang bei der alkalischen Permanganatoxydation der Dehydroisofenchensäure begegnet war. Seine experimentellen Untersuchungen über Esterkondensationen sind durch den Streit um die Bicyclopentanstruktur veranlaßt worden, gehen aber später in anderer Richtung weiter.

Die Möglichkeit, in durchsichtiger Synthese an einen Dreiring einen Vierring anzuhängen, schien vom α -Tanacetondicarbonsäureester **38** aus gegeben (18). Durch innermolekulare Esterkondensation nach *Dieckmann* hätte daraus der in β' -Stellung iso-

³⁶⁾ Diese Parallele findet sich sonst erst viel später hervorgehoben, weil die in finnischer Sprache erschienene Arbeit unbekannt blieb: *W. Hückel*, Theoret. Grundlagen der organ. Chemie Bd. 1, 2. Aufl., S. 216; 9. Aufl., S. 350, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934, 1961.

propylierte Bicyclopentan- β -ketocarbonester entstehen können. Diese Esterkondensation hatte schon *Wallach*³⁷⁾ in Methanol mit Natriummethylat durchgeführt und durch Decarboxylierung der ihn nicht weiter interessierenden β -Ketosäure zur Darstellung des ungesättigten Tanacetophorons **41** benutzt. Als erste Phase hatte er dabei eine Isomerisierung des gesättigten α - in den ungesättigten β -Tanacetondicarbonsäureester **39** unter Aufgehen des Dreirings angenommen und den Reaktionsweg wie folgt formuliert:



Die zuerst eintretende Ringöffnung unter Bildung einer Doppelbindung konnte *Toivonen* bestätigen. Ihr scheint die beim β -Ester langsamer als beim α -Ester — allerdings mit gleich guter Ausbeute verlaufende — Kondensation entgegenzustehen; ihre Erklärung findet dies aber in der zum Ringschluß günstigen *cis*-Konfiguration beim α -Ester gegenüber der weniger günstigen *trans*-Konfiguration beim β -Ester. Die von *Wallach* angenommene Struktur **40** des aus beiden Dicarbonestern gebildeten ungesättigten β -Ketoesters erwies sich aber als unrichtig. Das im Molekül verbleibende Carboxyl steht *nicht* an dem der Carbonylgruppe benachbarten ungesättigten, sondern am benachbarten gesättigten Kohlenstoffatom (**42**), was *Toivonen* schon lange vermutet hatte.

Dies wurde bewiesen durch sofortige Methylierung der Natriumverbindung des Kondensationsproduktes, katalytische Hydrierung des durch Decarboxylierung erhaltenen Tanacetophorons und Oxydation des gesättigten Ketons zur β -Isopropylglutarsäure (**30**). Das hypothetische Kondensationsprodukt **40** hätte die α -Säure liefern müssen. Der so geklärte Reaktionsverlauf schließt gleichzeitig die intermediäre Bildung eines Bicyclopentanderivates aus.

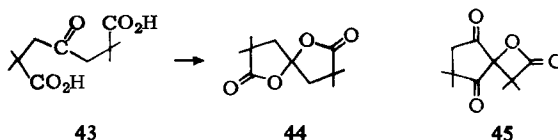
Mit der Kondensation der Ester der Phoronsäure **43** ($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-ketopimelinsäure) zum 1.1-Dimethyl-cyclopentan-dion-(3.5)-isobuttersäureester-(**4**) (**22**, **31**) gelang diese Reaktion zum ersten Male bei einem γ -Ketoester, der nicht die bisher dafür notwendig gehaltene Bedingung einer Dialkylierung am β -Kohlenstoffatom³⁸⁾ erfüllte. Bislang waren bei solchen Versuchen stets ungesättigte Lactone erhalten worden. Dabei geht die Phoronsäure **43** selbst außerordentlich leicht in ihr Dilacton **44** über, das sich als identisch mit der bisher als Diäthylester der Säure angesprochenen Verbindung³⁹⁾ erwies.

³⁷⁾ *O. Wallach*, Liebigs Ann. Chem. **388**, 49 (1912); **414**, 220, 225 (1918).

³⁸⁾ *C. Le Pelletier de Rosambo*, Ann. Chim. [9] **19**, 327 (1923).

³⁹⁾ *A. Pinner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 1072 (1881), und zwar S. 1079.

Hier liegt ein Spirolacton vor. Andere Spirolactone von γ -Ketocarbonsäuren mit der besonderen Eigenart einer β -Lactonstruktur, so das Lacton der 4-Hydroxy-1.1-dimethyl-cyclopentan-dion-(3.5)-isobuttersäure-(4) (45) mit den ihnen eigentümlichen Reaktionen beschäftigten *Toivonen* in mehreren Arbeiten (32, 33, 34).



Auch den durch Kondensationsreaktion erhältlichen β -Diketonen wandte er seine Aufmerksamkeit zu, besonders dem 5.5-Dimethyl-cyclohexan-dion-(1.3) und seinen Methylierungsprodukten (48). Sie sind autoxydabel (39, 41, 43, 46), wobei die zwischen beiden Carbonylen eingeklemmte Methylengruppe hydroxyliert wird. Phosphor-pentachlorid substituiert Wasserstoff neben der Carbonylgruppe, so im 2.2.5.5-Tetra-methyl-cyclohexan-dion-(1.3), und wird dabei zu Phosphortrichlorid (50, 53), anstatt wie bei einfachen Ketonen den Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen und in Phosphoroxychlorid überzugehen. Ihre elektrolytische Reduktion (75) und Nitrierung durch mäßig verdünnte Salpetersäure (49), sowie noch andere Reaktionen (52, 54, 61) wurden untersucht. Das Gebiet der Kondensationsreaktionen, auf dem *Toivonen* noch manche Frage hatte unbeantwortet lassen müssen, überließ er späterhin im großen und ganzen seiner Schülerin *Salli Eskola*. Für ihn selbst wurden sie noch einmal wichtig für die Synthese der 1-Methyl-norcamphersäure (1-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)). Er brauchte sie, um deren Identität mit einer Abbausäure aus ϵ -Fenchen festzustellen (58, 64). Ausgehend von Itaconsäureester und Natriummethylmalonester gewann er sie nach dem Prinzip seiner Camphersäuresynthese über den elektrolytisch reduzierten 1-Methyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäureester-(1.3), den er mit Bromwasserstoff-säure veresterte und mit Zinkstaub reduzierte.

Zahlreichen finnischen Kollegen danke ich für Mitteilungen über das Leben von Professor *Toivonen*, auch Übersetzungen finnisch geschriebener Publikationen, Herrn Prof. *A. I. Virtanen* für die Erlaubnis, seine vor der Finnischen Akademie der Wissenschaften gehaltene Gedenk-rede zu benutzen (Sitzungsberichte 1962, S. 61, Helsinki 1963), Herrn Dozent Dr. *H. Toivonen* für die Übersetzung der finnischen Titel der Veröffentlichungen und die Überlassung der Photographie seines Vaters.

W. Hüchel

N. J. Toivonens wissenschaftliche Veröffentlichungen und sonstige schriftliche Tätigkeit*)

Die Zusammenstellung ist nach der Druckzeit eingerichtet. Einige Unvollständigkeiten sind möglich betr. früherer allgemeiner Schriften. Die Eigennamen lauten in der finnischen Zusammenstellung (S. A. 34, 237—241 (1961)) wegen der finnischen Kasus-Endungen z. T. etwas anders als hier, wo der Nominativ gebraucht ist.

Chemische Mitteilungen, die nur als Erwähnungen in den Sitzungsberichten hervortreten, sind ausgelassen.

Einige un abgeschlossene Arbeiten wurden noch später, von den Schülern ergänzt, publiziert.

Chemische Veröffentlichungen und sonstige naturwissenschaftliche Schriften

* = in finnischer Sprache unter finnischem Titel.

- 1915 1.* Untersuchungen über Dehydroisofenchosäure (Akademische Abhandlung), Helsinki 1915.
- 1916 2.* Über eine Säure der Isofenchoreihe, Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 25, 218 (1916).
- 1917 3.* Rechtschreibung der Fremdwörter (mit *U. Aberg*), Teknillinen Aikakauslehti 7, 235 (1917).
- 4.* Über die Ergebnisse der Chemie, Maaseudun tulevaisuus 1917—1919.
- 1919 5. Über den oxydativen Abbau der Dehydroisofenchosäure, Liebigs Ann. Chem. 419, 176 (1919).
- 6.* Die Entwicklungskurve der Technik I—IV, Osuuskauppalehti 1919.
- 7.* Phosphorite in kambrischer Tonerde (mit *K. Pajarín*), Teknillinen Aikakauslehti 9, 237 (1919).
- 8.* Über Phosphor und Phosphorite, Pellervo 1919, 397.
- 9.* Über die Nachteile der Wissenschaft, Osuuskauppaväen kalenteri, 1919, 101.
- 1920 10.* Über den Reaktionsmechanismus der Esterkondensation, Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 29, 145 (1920).
- 11.* Die Tätigkeit und die Bildungsarbeit der Gesellschaft, „Vipuset“, *G. Melander*-Festschrift, S. 210, 1920.
- 1921 12.* Über die Eigenschaften der Bicyclopentanonderivate, (Vorläufige Mittel.), Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 30, 79 (1921).
- 13.* Nahrungsmittel und die (sogenannten) Vitamine, Elanto-lehti 1921, 54.
- 1922 14. Über das chemische und optische Verhalten einiger Bicyclopentan- und Cyclopentenderivate (mit *E. Lundmark*), Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. I, No. 26 (1922).
- 15.* Das Vorkommen des Zinks in gebackenen Äpfeln, Teknillinen Aikakauslehti 12, 597 (1922).
- 1923 16.* Beiträge zur Kenntnis der Struktur einiger Cyclopenten-Bicyclopentanderivate, I., Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 32, 51 (1923).
- 17.* Die chemische Forschungsarbeit in Finnland. Oma Maa IV, S. 835, 2. neubearbeitete Aufl., Porvoo 1923.
- 1924 18.* Die Kondensation des α -Tanacetondicarbon säureesters zu den Tanacetophoron-carbonsäureestern, Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 33, 13 (1924).
- 19.* Das Weizen- und Roggenmehl (Warenkundliche Schriften I—IV), Työtoveri 1924—1926.
- 1925 20.* Beiträge zur Kenntnis der Struktur einiger Cyclopenten-Bicyclopentanderivate, II., Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 34, 33 (1925).
- 1926 21.* Logarithmentafel, vierstellige, Helsinki 1926.
- 1927 22.* Über die Ringschließung bei den γ -Ketodicarbon säureestern. Kondensation der Phoron säureester (Vorläufige Mittel., mit *Inkeri Simola*), Teknillinen Aikakauslehti 16, 431 (1926); Suomal. Kem. Seuran pöytäkirjat 1919—27, S. 14.

*) Folgende Abkürzung wird benutzt: S. = Suomen Kemistilehti.

- 23.* Über die Bicyclopentan-Cyclopenten-Ringtautomerie (mit *S. Niininen**), i. J. 1925), Suomal. Kem. Seuran pöytäkirjat 1919–27, S. 14.
- 24.* Über eine ungesättigte Monocarbonsäure der Isofenchorreihe (2.5.5-Trimethyl-3-cyclopenten-3-carbonsäure) (i. J. 1925), Suomal. Kem. Seuran pöytäkirjat 1919 bis 1927, S. 16.
- 25.* Über die Herstellung des Äthylesters der Lävulinsäure (mit *H. Löngren*, i. J. 1926), Suomal. Kem. Seuran pöytäkirjat 1919–27, S. 22.
- 26.* Über die N-Nitroverbindung der Mesitylsäure (mit *Helena Fabritius*, i. J. 1926), Suomal. Kem. Seuran pöytäkirjat 1919–27, S. 22.
- 27.* Untersuchungen in der Cyclopenten-Bicyclopentanreihe: Eine neue Total-Synthese der Camphersäure resp. des Camphers (vorläufige Mitteil. mit *S. Niininen*, *S. Eskola* und *S. Lång*, i. J. 1927), Suomal. Kem. Seuran pöytäkirjat 1919–27, S. 29.
28. Zur Chemie der Cyclopentenon-Bicyclopentanonderivate (mit *S. Niininen**) und *S. Eskola*), Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A, Bd. 29, No. 20 (1927).
- 29.* γ -Oxy- α,β,β -trimethylbutan- α,γ,δ -tricarbonsäure (mit *S. Eskola*), Suomal. Kem. Seuran pöytäkirjat 1919–27, S. 31.
- 1928 30. Über den Verlauf der Esterkondensation bei Cyclopropan-1-carbon-2-essigsäureestern, I. Kondensation des α -Tanacetondicarbonsäureesters (mit *S. Ranta*, *E. Takala* und *J. Tikka*), Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A, Bd. 28, No. 8 (1928).
31. Über die Ringschließung bei den γ -Ketodicarbonsäureestern, I. Kondensation der Phoronsäureester (mit *I. Simola*, *O. Vuorinen* und *Y. Palomaa*), Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A, Bd. 28, No. 11 (1928).
- 32.* Über die Dimethylcyclopentandion-isobuttersäure und ihr Spiro- β -lacton (mit *S. Lång*, *A. Ollila* und *A. Heikel*), S. 1, 52 (1928).
33. Über ein neues Spiro- β -lacton: β -Lacton der 1.1-Dimethyl-cyclopentan-3.5-dion-4-oxy-4-isobuttersäure (mit *A. Ollila* und *A. Heikel*), Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A, Bd. 28, No. 12 (1928).
34. Über die pyrogene Zersetzung der 1.1-Dimethylcyclopentan-3.5-dion-4-isobuttersäure und ihres 4-(Oxy- β)-lactons (mit *S. Lång*, *A. Heikel* und *J. Lampi*), Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A, Bd. 28, No. 13 (1928).
- 1929 35.* Beobachtungen aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br. (*H. Staudinger*), S. 2, 33 (1929).
- 36.* Die Leistungen der chemischen Forschungsarbeit in unserem Lande, Valvoja-Aika 1929, 138.
- 37.* Bäckereichemie und -physik, Leipurin käsikirja 1929, S. 7.
- 38.* Aluminiumphosphat als Dehydrationskatalysator für Fenchylalkohol; eine neue Reihe von Terpen- und Campherverbindungen (vorläufige Mitteil. mit *E. Tikkanen*), S. 2, 169 (1929).
- 1930 39.* Über 2-Methyldimedon und seine Autoxydation sowie über 2.2-Dimethyldimedon (mit *T. Fjäder* und *T. Lewison*), S. 3, 131 (1930).
- 1931 40. Über die Autoxydation der Sorbinsäureester (mit *B. Heinänen* und *T. B. Westman*), S. B 4, 22 (1931).
- 1932 41.* Über die Autoxydation des Methylmethons (2.5.5-Trimethylcyclohexan-3.5-dion) (mit *H. Kivikoski*), S. A 5, 91 (1932).
42. Zur Polymerisation des Styrols. Manuskript 1928. Teilweise veröffentlicht in: *H. Staudinger*, Die Hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 160, Kautschuk und Cellulose, Berlin 1932; vgl. *H. Staudinger*, S. A 31, 4 (1938).
43. Untersuchungen über die Autoxydation cyclischer β -Diketone (mit *T. Lewison* und *H. Kivikoski*), S. B 5, 31 (1932).
44. Zur Darstellung der β,β -Dimethylglutarsäure (mit *N. Karlsson*), S. B 5, 44 (1932).

* *Salli Niininen* (später Verheiratete *Tommila*) nach der von *H. Toivonen* übersetzten Zusammenstellung.

45. Über die Dehydratation des α,α -Dimethylborneols mit Aluminiumphosphat (mit *E. Leikola*), S. **B 5**, 48 (1932).
- 46.* Untersuchungen über die Autoxydation cyclischer β -Diketone (schwedisch). Det 4: de nordiske Kjemikermøte, Oslo 1932. Forhandlingar (1932), S. 278.
- 1933 47.* Über die beim Fenchylalkohol die Santenverschiebungen verursachenden Dehydratations-Katalysatoren (vorläufige Mitteil. mit *V. I. Salminen*, *U. O. A. Vuoristo* und *K. K. E. Wichmann*), S. **A 6**, 56 (1933).
- 48.* Über die Kondensationsprodukte des Methons und die Reduktionsprodukte der Methylmethone (mit *A. Heikel* und *V. P. Hirsjärvi*), S. **A 6**, 72 (1933).
- 49.* Zur Kenntnis der Nitroderivate der β -Diketone (mit *E. Osara* und *O. Ollila*), S. **B 6**, 67 (1933).
- 50.* Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethylmethon (vorläufige Mitteil. mit *A. Kayser*), S. **A 6**, 130 (1933).
- 51.* Zur Darstellung der 2-Phenyl-1.3-cyclohexandione (mit *Ch. Gustafsson*), S. **A 6**, 130 (1933).
- 52.* Die Methylierung mit Dimethylsulfat bei Anwesenheit von kleinen Alkalijodidmengen (mit *A. Sipi*), S. **A 6**, 132 (1933).
- 1934 53. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethylmethon (mit *A. Kayser*), S. **B 7**, 79 (1934).
- 54.* Über 2-Isoalkyliden-cyclan-1.3-dione (mit *E. Hase*), S. **A 7**, 23 (1934).
- 55.* Die Zucker und andere süße Stoffe, Nuorten Pellervo 1934–1935.
- 56.* Über die aus Fenchylalkohol unter Einwirkung von schwach sauren Dehydratations-Katalysatoren entstehenden Terpene (mit *T. Veijola*), S. **A 7**, 126 (1934).
- 57.* Diphenylmethylen- und Diphenylmethylbarbitursäure (mit *O. Suolahden*), S. **A 7**, 135 (1934).
- 1935 58. Über die aus Fenchylalkohol entstehenden Verbindungen der Methylsantenreihe, S. **B 8**, 10 (1935).
- 59.* 5-Bromcamphersäure (mit *A. Tuikkasen*), S. **A 8**, 24 (1935).
- 60.* Über Methylsantenol und Methylsantenon, S. **A 8**, 24 (1935).
61. Über Anhydro-bis-methon (Bithon) (mit *F. Fjäder* und *A. Heikel*), S. **B 8**, 32 (1935).
- 62.* Über die Einwirkung von Brom auf Dimethylmethon und Diphenylmethylenmethon. Beiträge zur Kenntnis der Form des Cyclohexanringes (mit *K. Bökman* und *E. Hase*), S. **A 8**, 50 (1935).
63. Über die Konstitution des aus Fenchylalkohol mit schwach sauren Dehydratations-Katalysatoren entstehenden Methylsantens (mit *T. Veijola* und *S. Friberg*), S. **B 8**, 44 (1935).
- 1936 64. Über die Synthese der 1-Methylcyclopentan-1.3-dicarbonensäure (1-Methylnorcamphersäure) (mit *A. John*, *E. Sainio* und *T. Kuusinen*), S. **B 9**, 15 (1936).
65. Über die Santenverschiebung beim Fenchol und ihre Bedingungen, S. **B 9**, 15 (1936).
66. Über die katalytische Dehydratation von β -Fenchol, S. **A 9**, 72 (1936).
67. Über die Racemisierung des Methylsantens (mit *A. Soininen*), S. **A 9**, 73 (1936).
68. Über die Einwirkung von Isomerisationskatalysatoren auf tricyclische Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe, S. **A 9**, 75 (1936).
69. Über die Einwirkung von verschiedenen Dehydratationskatalysatoren auf Fenchol und auf einige verwandte Verbindungen. Pohjoismainen (19. skandinaavinen) luonnontutkijain kokous, Helsinki 1936, S. 377.
- 1937 70.* Über ein neues Diterpen, das β -Difenchen (mit *E. Heino* und *H. Böök*), S. **A 10**, 49 (1937).
- 71.* Über die Strukturchemie der Cellulose, S. **A 10**, 120 (1937).
- 72.* Die Einwirkung von Benzopersäure auf den aus Santenol mit Xanthogenatverfahren erhaltenen Kohlenwasserstoff, das π -Apobornylen (mit *T. J. Savolainen*), S. **A 10**, 156 (1937).
- 1938 73.* Organische Chemie (Lehrbuch), Helsinki 1938; 2. neubearb. Aufl. 1940; 3. neubearb. Aufl. 1945; 4. Aufl. 1953; 5. Aufl. 1960; 6. Aufl. (etwas neubearb. von *Heikki Toivonen*) 1963.

- 74.* Über die diastereomeren Formen der Verbindungen der Methylsantenolreihe; die Einwirkung von Benzopersäure auf 4-Methyl- π -apobornylen (mit *A.-L. Ta-wastjerna*), S. A 11, 118 (1938).
- 1939 75. Zur Reduktion der 2-dialkylierten 1.3-Diketone; elektrolytische Reduktion des Dimethylmethons (mit *V. P. Hirsjärvi*), S. B 12, 2 (1939).
- 1940 76.* Wissenschaftliche Forschungsarbeit gestützt auf das Stipendium des Kulturfonds, Suomen Kulttuurirahasto No. 4, S. 8 (1940).
- 1941 77. Zur Chemie der synthetischen Diterpene, I. Dimerisation der Fenchene mit Tonkatalysatoren: β -Difenchon (mit *V. Alfthan, L. H. Böök, M. I. Erich* und *E. K. Heino*), J. prakt. Chem. [2] 159, 70 (1941).
- 1942 78. Über die Methylierung des Isofenchons (mit *E. Johansson*), S. B 15, 8 (1942).
- 1943 79.* Die Erneuerung des chemischen Studiums an der Universität Helsinki, S. A 16, 5 (1943).
- 80.* Die chemische Industrie als Erfüller der Bedürfnisse des menschlichen Lebens, Kuluttajain Lehti 1943, No. t 32–34.
- 81.* Das Komitee der chemischen Industrie (ein Gutachten), Teknillinen Aikakauslehti 33, 356 (1943).
- 1944 82.* Über den Unterricht der Chemie und die chemischen Laboratorien in der Universität Helsinki, S. A 17, 48 (1944).
- 83.* Über die Bereitung des Käselabes (mit *S. Eskola*), Tyrvään Sanomat 27. 9. 1944.
- 1946 84. Über die Oxydation des Isobornylacetats (mit *A. Halonen*), S. B 19, 1 (1946).
85. *Endre Berner*, Laerebok i organisk kjemi (Besprechung) S. A 19, 189 (1946).
- 1947 86. Über eine Methode zur Abspaltung von Carboxalkyl aus β -Keto- und β -Dicarbonsäureestern (unter Mitarb. v. *S. Niininen (Tommila)*, *S. Eskola*, *P. V. Laakso* und *P. Laukkanen*), Acta chem. scand. 1, 133 (1947).
87. Untersuchungen über *endo-exo*-Isomerie in der Camphergruppe, I. Konfiguration der Borneole und Fenchole (schwedisch), 6. Nordiska Kemistmötet, Lund 1947, Berättelse och föredrag, S. 267.
88. Scientific Research in Finland: 2. Mathematic and Natural Science, The Finland Year Book 1947, S. 332, Helsinki 1947.
- 1948 89.* Ergebnisse und Bestrebungen der Chemie, Kulttuurin saavutuksia II, S. 1, Porvoo 1948.
90. Eine neue Methode zur Abspaltung der Carbonestergruppe aus β -Keto- und β -Dicarbonsäureestern. S.-B. finn. Akad. Wiss. 1947, 131, Helsinki 1949. (Finnisch: Suomalainen Tiedeakatemia, Esitelmät ja pöytäkirjat 1947, Helsinki 1948, S. 153.)
- 91.* Ein Rückblick auf meine bisherigen Untersuchungen, S. A 21, 94 (1948).
92. Über eine Totalsynthese der Camphersäure resp. des Camphers (mit *S. Niininen (Tommila)*, *S. Eskola*, *S. Lång* (Loukamo), *E. Turunen* und *A. Tuhkanen*), Acta chem. scand. 2, 597 (1948).
- 1949 93. Über die *endo-exo*-Isomerie bei Verbindungen vom Camphertypus, II. Die Konfiguration des Borneols und Isoborneols (mit *P. Hirsjärvi*, *A. Melaja*, *A. Kainulainen*, *A. Halonen* und *E. Pulkkinen*), Acta chem. scand. 3, 991 (1949).
- 1950 94. Über die Reduktion des Fenchons mit Aluminiumisopropylat (mit *P. Hirsjärvi*), S. B 23, 14 (1950).
95. Über das Absorptionsspektrum einiger stereoisomerer, bicyclischer Terpenalkohole im nahen Ultrarot (mit *P. Tuomikoski*, *E. Pulkkinen* und *P. Hirsjärvi*), S. B 23, 53 (1950).
96. Über die Molekülformen der Verbindungen vom Camphertypus. S.-B. finn. Akad. Wiss. 1949, S. 147, Helsinki 1950. (Finnisch: Suomalainen Tiedeakatemia, Esitelmät ja pöytäkirjat 1949, Helsinki 1950, S. 147.)
- 97.* Über die Nomenklatur organischer Verbindungen, S. A 23, 147 (1950).
- 1951 98. Über die Formen der Moleküle und ihre Einwirkung auf die Eigenschaften der Verbindungen (schwedisch). Seitsemäs Pohjoism. Kemistikokous, Helsinki 1950, Sitzungsberichte und Vorträge 1951, S. 53.
99. Zur Kenntnis der Fenchol \rightleftharpoons Isofenchol-Umlagerung. S. B 24, 62 (1951).

- 1952 100. Zum Anteil der Chemie an der Entwicklung unserer Naturerkenntnis. Über die Ordnung in der Natur. S.-B. d. finn. Akad. Wiss. 1952, Helsinki 1953, S. 87. (Finnisch: Soumalainen Tiedeakatemia, Esitelmät ja pöytäkirjat 1952, Helsinki 1953, S. 119.)
- 1953 101. Holleman—Richter, Lehrbuch der organischen Chemie (Besprechung), S. A 26, 401 (1953).
102. Untersuchungen in der 1-Methylnorcamphergruppe (schwedisch). Det 8. Nordiske Kjemikermøte, Oslo 1953, Beretning og Foredrag 1954, S. 237.
103. Über die gegenseitige Umwandlung von Verbindungen der Fenchol- und Isofencholreihe, XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Stockholm 1953, Abstracts of Papers, S. 216.
- 1954 104. Trismethon, ein Oxydationsprodukt des Methons (mit *N. Kajola*), S. B 27, 9 (1954).
- 105.* Über meine neuen Untersuchungen betr. die Konfigurationen in der Camphanreihe (vorläufige Mitteil.), S. A 27, 348 (1954).
- 1955 106. Über die *endo-exo*-Isomerie bei Verbindungen des Bicyclo-[1.2.2]-heptansystems, IV. Die *endo-exo*-isomeren 2-Methylnorborneole (mit *E. Siltanen* und *K. Ojala*), Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Sarja A 11 64 (1955).
107. Über die Oxydation des Dehydronorborneols sowie einiger anderer Alkohole der Camphangruppe nach der Methode von Oppenauer (mit *J. Kaila*), S. B 28, 91 (1955).
108. Über die Konfiguration der 2-Methylnorborneole und 2-Methyldehydronorborneole, XIV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, Zürich 1955, Referatenband, S. 45 (mit *K. Ojala*).
- 1956 109. Über die thermische Beständigkeit der Ester von α - und β -Norborneol, 6. Mitteilung über die *endo-exo*-Isomerie bei Verbindungen des Bicyclo-[1.2.2]-heptansystems (mit *K. Ojala*), Makromolekulare Chem. 18/19 (Staudinger-Festband), 414 (1956).
- 110.* Über die Stereochemie in der Camphangruppe (schwedisch), Aarhus 1956, Plenumsforedrag, S. 117.
- 1958 111. Über die Diänsynthese des 2-Methyldehydronorbornylacetats; Abhängigkeit des sterischen Verlaufs der Synthese von der Temperatur (mit *P. Mälkönen*), S. B 31, 146 (1958).
- 1959 112.* Die bedeutendsten chemischen Errungenschaften während der letzten 40 Jahre, S. A 32, 157 (1959).
113. Investigations on the *endo-exo*-Isomerism of Compounds of the Bicyclo[2.2.1]-heptane System. — The Infrared Spectra of 2-Methyldehydronorborneols and 2-Methylnorborneols (mit *P. J. Mälkönen*), S. B 32, 277 (1959).
- 1960 114. On the Diene Synthesis of 2-Methyldehydronorbornyl Acetates; the Diels-Alder Reaction of Isopropyl Acetate with Cyclopentadiene (mit *P. J. Mälkönen*), S. B 33, 53 (1960).
115. Eine neue Synthese des Santens (Vorläufige Mitteil.) (mit *E. Wuolijoki*), S. B 33, 119 (1960).
- 1961 116. Über die Mischschmelzpunktskurve der sauren Phthalate des α -Fenchols und des β -Fenchols (mit *P. Hirsjärvi*), S. B 34, 39 (1961).
- 117.* Das Atom und der Mensch (Die letzte Vorlesung). S. A 34, 233 (1961).
118. Über die thermische Beständigkeit der Ester von Borneol und Isoborneol (mit *P. J. Mälkönen*), S. B 34, 148 (1961).

Reden, Fest- und Gedächtnisschriften sowie allgemeine schriftliche Erzeugnisse

- 119.* Worte zum Andenken an *K. N. Rauhala*, Elanto-lehti 1937.
- 120.* Über das Forscherwerk der ersten Empfänger (*O. Aschan* und *G. Komppa*) der Gadolin-Denkünze und seine Bedeutung, S. A 10, 110 (1937).
- 121.* Der Chemie Weg (Gedicht; komponiert von *H. Klemetti*), S. A 11, 21 (1938).
122. *Frans Oskari Routala* (Nachruf), S.-B. finn. Akad. Wiss. 1938, Helsinki 1941, S. 61 (finnisch: Soumalainen Tiedeakatemia, Esitelmät ja pöytäkirjat 1938, Helsinki 1939, S. 55).
123. Professor *Ossian Aschan* †, S. A 12, 17 (1939).
124. *Jalo Ant-Wuorinen* †, S. A 13, 3 (1940).
125. Professor *Hermann Staudinger* (60 Jahre), S. A 14, 64 (1941).
126. *Olavi Tuohimaa* †, S. A 16, 3 (1943).
127. *Mikko Ilmari Erich* †, S. A 17, 86 (1944).
128. *Eelis Arvi Eskelinen* †, S. A 17, 130 (1944).
129. Meine Beziehungen zur Landschaft Häme, Hälläpyörä 1948.
130. *Gustaf Komppa* (Nachruf), Suomalainen Tiedeakatemia, Esitelmät ja pöytäkirjat 1949, Helsinki 1950, S. 89.
131. *Gustaf Komppa* (Gedächtnisrede), S.-B. finn. Akad. Wiss. 1949, Helsinki 1950, S. 77.
- 132.* Das „Wachsen“ der Moleküle zu Makromolekülen. Zum Forscherbild *Hermann Staudingers*, S. A 24, 32 (1951).
- 133.* Innere Berufung des Chemikers, Sakka, Festband 7. 3. 1952, S. 5.
- 134.* Waldpark und Sonnenbahn (ein Gedicht), Hämeen Sanomat 2. 4. 1953.
- 135.* *Gustaf Komppas* wissenschaftliche Veröffentlichungen und sonstige schriftliche Tätigkeit, S. A 26, 145 (1953).
- 136.* Professor *Terje Enkvist* 50jährig, S. A 27, 256 (1954).
- 137.* An *Ossian Aschan*, den 70jährigen, Suomalaisia puheita, Helsinki 1954, S. 333.
- 138.* An der Ruhestätte *Gustaf Komppas*, S. A 26, 145 (1953).
- 139.* Rede auf Professor *H. v. Euler-Chelpin* beim Gadolin-Bankett am 3. 12. 1954, S. A, 28, 31 (1955).
- 140.* Rede auf der Zusammenkunft ehemaliger Schüler des Lyzeums Hämeenlinna, Hämeens Sanomat 20. 4. 1955.
- 141.* Rede auf Professor *Artturi I. Virtanen* beim Bürgerfestmahl, S. A 28, 92 (1955).
- 142.* Zum hundertsten Geburtstag von *Edvard Hjelt*, S. A 28, 211 (1955).
- 143.* Die Bedeutung der wissenschaftlichen Arbeit *Artturi I. Virtanens*, Valvoja 75, 9 (1955).
- 144.* Rede auf der 10. Jahresversammlung der Societas Biochemica, Biophysica et Microbiologica Fenniae, S. A 29, 34 (1956).
- 145.* Gruß an *Sulo Kilpi* 13. 2. 1956, S. A 29, 51 (1956).
- 146.* Über das Forscherwerk *Hermann Staudingers*, S. A 29, 66 (1956).
- 147.* Phil. mag., Apotheker *Eino Tikkanen* †, S. A 29, 277 (1956).
- 148.* Aus dem Gesichtswinkel eines Organikers, Sakka, Festband 9. 3. 1957, S. 5.
- 149.* Aus den Gründungsjahren der Gesellschaft Finnischer Chemiker (Rede auf der 40-Jahrfeier der Gesellschaft), S. A 33, 138 (1960).
150. Zum hundertsten Geburtstag von *Ossian Aschan*, S. A 33, 138 (1960).
151. *Hermann Staudinger* 80jährig 23. 3. 1961, S. A 34, 51 (1961).

Sonstige schriftliche Tätigkeit

Artikel in *Tietosanakirja* (Konversationslexikon) 1919–1922. Aufsätze verschiedener Art, besonders in kooperativen Zeitschriften, *Elanto*, *Kuluttajain Lehti*, *Osuusliike* 1920–1927. Mitglied der Redaktion der Festschrift zum 60. Geburtstag *Gustaf Melanders* 1920 und zum 60. Geburtstag *Gustaf Komppas* 1927. Mitglied der Redaktion der *Suomen Kemistilehti* 1928 bis 1960. Artikel in *Kansallinen Elämäkerrast* (Nationale Biographiesammlung) 1928–1932. Mitglied der Redaktion des *Iso Tietosanakirja* (Großes Konversationslexikon) und Artikel darin 1931–1938 und 1957–1958. Mitglied der Redaktion der *Acta Chemica Scandinavica* 1947–1961. Mitglied der Redaktion der Festschrift *Biochemistry of Nitrogen* zum 60. Geburtstag *A. I. Virtanens*. [317/65]