

31. Struktur und Mechanismus in der organischen Chemie im Spiegel von *Helvetica Chimica Acta*¹⁾

von Heinz Heimgartner und Hans-Jürgen Hansen

Organisch-chemisches Institut der Universität, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Die Chemie als eine für sich bestehende Wissenschaft betrachtet, die das Ganze des chemischen Wissens umfasst, und die die chemischen Besonderheiten der verschiedenen Stoffe ohne Berücksichtigung einer ausserhalb der Wissenschaft selbst liegenden Anwendung angeht, führt den Namen der reinen, theoretischen, philosophischen Chemie
Leopold Gmelin, 1817

In memoriam Hans Schmid gewidmet anlässlich seines 75. Geburtstages am 24. März 1992

Einleitung. – *Edvard Hjelt*, Chemiker, Kanzler der Universität Helsingfors und tätiger Staatsmann an der Wiege der Republik Finnland [1], schreibt in seiner 1916 bei *Friedrich Vieweg & Sohn*, Braunschweig, erschienenen und *Adolf von Baeyer* zum 80. Geburtstag gewidmeten ‘Geschichte der Organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart’ [2]²⁾ im Ausklang des Kapitels ‘Blick in die Zukunft’: ‘*In welcher Richtung wird die weitere Entwicklung der organischen Chemie gehen? ... Die Vermehrung des Stoffes wird noch weiter die organischen Chemiker beschäftigen, solange das Neugeschaffene etwas wirklich Neues darbietet, solange Entdeckungen zu machen sind, welche unsere Kenntnisse von den Zusammensetzungsmöglichkeiten bei den organischen Verbindungen erweitern und dazu beitragen, unsere Einsicht in die Erscheinungen selbst, ihr Wesen und ihre bestimmenden Faktoren zu vertiefen. Die Erforschung der konstitutionellen Zusammensetzung der Verbindungen auf atomistischer Grundlage wird wohl zukünftig wie bis jetzt eine der Hauptaufgaben der organischen Chemie bleiben und immer subtilere Methoden, sowohl chemische als*

¹⁾ Wir behandeln die Zeit von 1918 bis ca. 1968, also die ersten 50 Jahre, und gehen auf spätere Ereignisse nur ein, sofern sie in direktem Zusammenhang mit früheren stehen.

²⁾ Diese im Vorfeld der Gründung der *HCA* erschienene ‘Geschichte der organischen Chemie’ stellte die erste umfassende geschichtliche Behandlung der organischen Chemie dar. Zu der bekannten, schon 1889 von **Carl Ludwig Schorlemmer** publizierten Arbeit zum gleichen Thema bemerkt *Hjelt* [3]: ‘*Der einzige, der es versucht hat, eine besondere Behandlung der Geschichte der organischen Chemie zu geben, ist Schorlemmer in seiner im Jahre 1889 erschienenen Schrift: ‘Der Ursprung und die Entwicklung der organischen Chemie’... Schorlemmer ist offenbar von dem Gedanken ausgegangen, dass die organische Chemie nach ihrer ganzen Natur, ihren Methoden, Problemen und Zielen hinreichend eigenartig ist, um für sich geschichtlich verfolgt und dargelegt zu werden. Es ist auch gerade dieser Gedanke, den ich aufgenommen habe und in diesem Werke weiter entwickeln wollte.*’ **Carl Graebes** umfangreiche ‘Geschichte der organischen Chemie’ erschien erst 1920 (vgl. [4]).

auch physikalische, vielleicht auch physiologische, werden zur Anwendung kommen. Aber wahrscheinlich ist, dass die hier jetzt herrschende allgemeine Anschauungsweise, welche in den auf die Valenzlehre gegründeten struktur- und stereochemischen Lehren ihren Ausdruck fand, verhältnismässig bald weitgehend modifiziert werden wird durch eine klarere und richtigere, weniger schematische Auffassung vom Wesen der Valenz. Aus den Untersuchungen der letzten Jahre über die ungesättigten und komplexen Verbindungen scheint deutlich hervorzugehen, dass eine neue Anschauungsweise, welche umgestaltend wirkt, sich hier herausarbeiten wird. Es ist unmöglich vorauszusehen, wie diese neue Anschauungsweise die Forschungsart beeinflussen wird. Die biochemische Forschungsrichtung, welche schon schöne Früchte getragen hat, wird sicherlich in der zukünftigen organischen Chemie eine stark vorherrschende Stellung einnehmen und dieselbe in nähere Fühlung mit der organischen Natur und intimere Verbindung mit der Physiologie bringen. In einer nicht zu fernen Zukunft wird die organische Synthese auch die höchsten Komplikationen organisch-chemischer Bindungen erreichen und zugleich zur Klarlegung der chemischen Erscheinungen im Pflanzen- und Tierorganismus beitragen'.

Welch' klares und zutreffendes Zukunftsbild der organischen Chemie eines in Voraussicht geübten, 'hellblickenden Staatsmannes' [1]! Es liest sich wie eine Vorwegnahme dessen, was in den folgenden Jahrzehnten in den *HCA* in Veröffentlichungen in der ganzen Breite der organischen Chemie dargelegt werden wird, denn in den *HCA* als der einzigen wissenschaftlichen chemischen Zeitschrift der Schweiz³⁾ fokussiert sich wie in einem Brennspiegel das zutagetretende 'chemische Tatsachenmaterial' der sich stark regenden und weiter entwickelnden akademischen und industriellen Forschung in der Schweiz.

Wir wollen versuchen, auf den folgenden Seiten anhand ausgewählter Originalauszüge aus den *HCA* die Entwicklung der Strukturvorstellungen im Zusammenhang mit der Entwicklung reaktionsmechanistischer Anschauungen nachzuzeichnen, was auch erlaubt, den Beitrag, den Wissenschaftler an Schweizer Forschungseinrichtungen dazu geleistet haben, Revue passieren zu lassen.

Die erste Dekade. – Betrachten wir einige der ersten Arbeiten berühmter Organiker in den *HCA*, so werden Forschungsthemen, die für jene Zeit und für die Entwicklung der organischen Chemie besondere Bedeutung hatten, wieder lebendig.

Fig. 1 zeigt den Anfang der ersten Arbeit, die der junge **Leopold Ruzicka** als Teil seiner Habilitationsarbeit an der ETH-Zürich⁴⁾ in den *HCA* veröffentlicht hat [6]. Diese kurz vor dem 'Carbeniumionen-Zeitalter'⁵⁾ entstandene Arbeit *Ruzicka's*, die sich mit den damals bekannten Umlagerungen in der Campher- und Fenchon-Reihe beschäftigt (vgl.

³⁾ Die zweite chemische Zeitschrift der Schweiz, nämlich *Chimia*, die auch der Verbreitung von Personalnachrichten dient und Übersichtsartikel oder kürzere Originalmitteilungen aufnimmt, wurde erst 1947 ins Leben gerufen.

⁴⁾ *Ruzicka* war 1912 als Assistent von *Staudinger* mit ihm von Karlsruhe an die ETH-Zürich gekommen. Er habilitierte sich zum Sommersemester 1918 aufgrund seiner Terpen-Arbeiten (vgl. [5]).

⁵⁾ Die berühmte Arbeit von *Meerwein* und *van Emster* 'Über die Gleichgewichts-Isomerie zwischen Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat' [7], die zeigte, dass allen diesen Isomerisierungsreaktionen eine Ionisierung unter Bildung von Carbenium-Ionen, den eigentlichen umlagernden Spezies, vorangeht, erschien erst 1922 (vgl. auch [8]).

hierzu [9]), und für die er den Begriff 'Wagner'sche Umlagerungen' prägt, der dann später zu 'Wagner-Meerwein-Umlagerungen' erweitert werden wird (vgl. [8]), zeigt das strukturchemische Dilemma jener Zeit bei der Beschreibung von Kohlenstoffskelett-Umlagerungen der gezeigten Art. Entweder müssen als Zwischenprodukte der Umwandlungen Tricyclene oder 'Körper mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom' – wir würden heute Carbene sagen – angenommen werden. Das Auftreten des letzteren Strukturtypus wird von *Ruzicka* durch die Umlagerung der tertiären Alkohole Methylborneol und Methylfenchyl-Alkohol ausgeschlossen⁶⁾.

1919 publiziert der im Jahr zuvor als Extraordinarius an die Universität Zürich zurückgekehrte *Paul Karrer*⁷⁾ eine Arbeit [12] zum in jener Zeit schon bestens bekannten Phänomen der *Walden'schen Umkehrung*⁸⁾ (Fig. 2).

Karrer und *Kaase* zeigen in dieser Arbeit, dass ausgehend von optisch aktiver α -Chlorglutarsäure sowohl bei der Umsetzung mit $ZnSO_4$ als auch mit Ag_2O Verbindungen der gleichen optischen Reihe erhalten werden. Der konfigurativ gleichartige Bau der

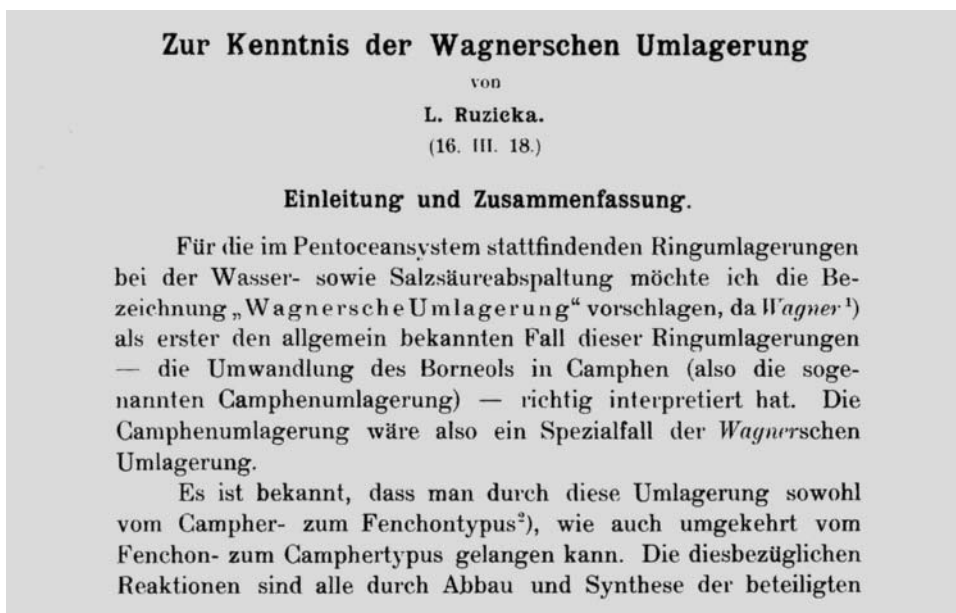


Fig. 1

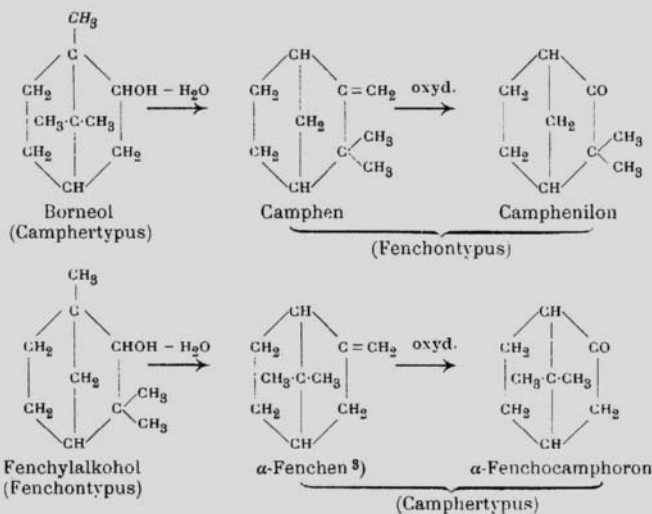
⁶⁾ *Meerwein* und *van Emster* [10] zeigten kurz darauf, dass 1,1-Diradikale (Carbene) der gezeigten Art in Tricyclen übergehen und diese nur sehr langsam die geschilderten Umlagerungen eingehen (vgl. [8]).

⁷⁾ *Karrer* begann 1908 sein Chemie-Studium an der Universität Zürich, das er bereits 6 Semester später mit einer Promotionsarbeit über Kobalt-Komplexe bei *Alfred Werner* abschloss (vgl. [11]). Von 1912 bis 1918 arbeitete er in der chemischen Abteilung des *Ehrlich'schen* Instituts in Frankfurt a. M. Auf Herbst 1918 wurde er als Extraordinarius und Nachfolger von *Paul Pfeiffer* an die Universität Zürich berufen.

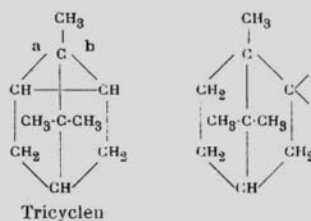
⁸⁾ Erste Beobachtungen zu optischen Umkehrerscheinungen an Äpfelsäure-Abkömmlingen hatte *Paul Walden* schon 1896 publiziert (vgl. [13]). Sie erregten sofort die Aufmerksamkeit der Kollegen, so dass *Wilhelm Ostwald* noch im selben Jahr dazu schrieb [14]: 'Die Bedeutung dieses Ergebnisses für die gegenwärtig üblichen 'räumlichen' Anschauungen ist offenbar, und man darf auf die Versuche gespannt sein, die man machen wird, um diesen Widerspruch zu erklären'.

Fig. 1
(Forts.)

Körper sichergestellt. Zum besseren Verständnis des Folgenden möchte ich sie hier durch Formeln andeuten:



Um die so merkwürdige *Wagnersche Umlagerung* zu erklären, wurden hauptsächlich zwei Annahmen gemacht, und demgemäss als erstes (unbeständiges) Produkt bei der Wasserabspaltung aus Borneol einmal ein Tricyclen⁴⁾, das anderemal ein Körper mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatome⁵⁾ angenommen.



Produkte wird dabei nicht durch Messung der optischen Drehung bei einer einzigen Wellenlänge (Na_D -Linie), wie es damals üblich war, sondern durch Aufnahme der Rotationsdispersionskurven von 460–656 nm abgeleitet (Fig. 3)⁹⁾. *Karrer's* Schlussfolgerungen geben wir im Wortlaut wieder: *Es wäre schon viel erreicht, wenn man wenigstens bei einzelnen Beispielen von Konfigurationsänderung und Walden'scher Umkehrung durch sie (nämlich die Rotationsdispersionskurven; d. A.) auf die richtige Spur geführt würde.* Diese Bemerkung *Karrer's* führte zur ersten, in den *HCA* dokumentierten wissenschaftli-

⁹⁾ Es handelt sich also um ein frühes Beispiel der Verwendung der ORD bei einer mechanistischen Untersuchung. Das verwendete Polarimeter, das vornehmlich den *Werner's*chen Untersuchungen diente (vgl. z. B. [15]), ist in [16] abgebildet.

Beiträge zur „Walden’schen Umkehrung“

von

P. Karrer und W. Kaase.

(22. VI. 19).

Wenn wir zu solchen Untersuchungen ebenfalls eine Mitteilung beisteuern, so geschieht es in dem Bewusstsein, dass sie für diese ganze Frage nur ein bescheidener Beitrag sein kann. Wir beabsichtigen nicht, heute schon irgendwelche weitzielende Schlüsse abzuleiten, sondern wir wollen lediglich an einem bestimmten Beispiel zeigen, welche auffallende Regelmässigkeiten wir beobachtet haben.

Wir haben aus der gewöhnlichen d-Glutaminsäure durch Substitution am asymmetrischen C-Atom verschiedene, z. T. bekannte Derivate hergestellt, und ihre Rotationsdispersionskurven miteinander verglichen.

Die folgende Zusammenstellung gibt ein anschauliches Bild der verschiedenen Uebergänge, wobei wir vorläufig mit (d) und (l) lediglich andeuten wollen, welches Drehungsvermögen für das gelbe Natriumlicht gefunden wurde.

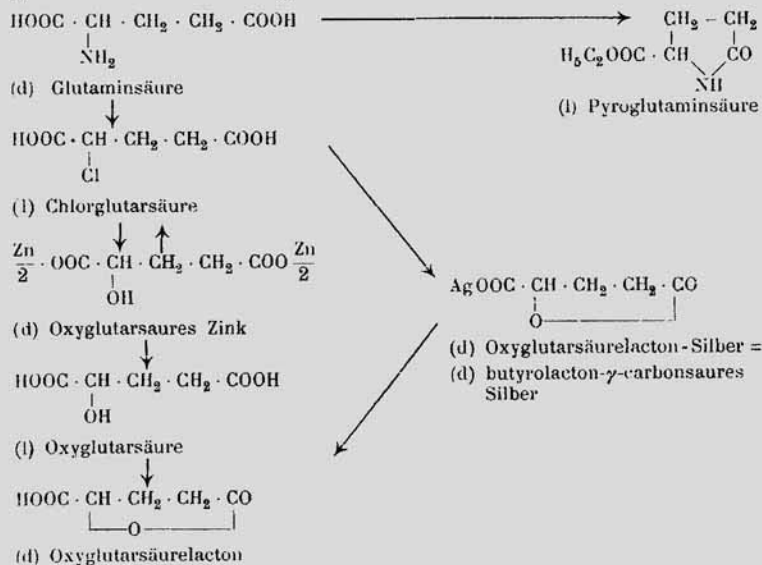
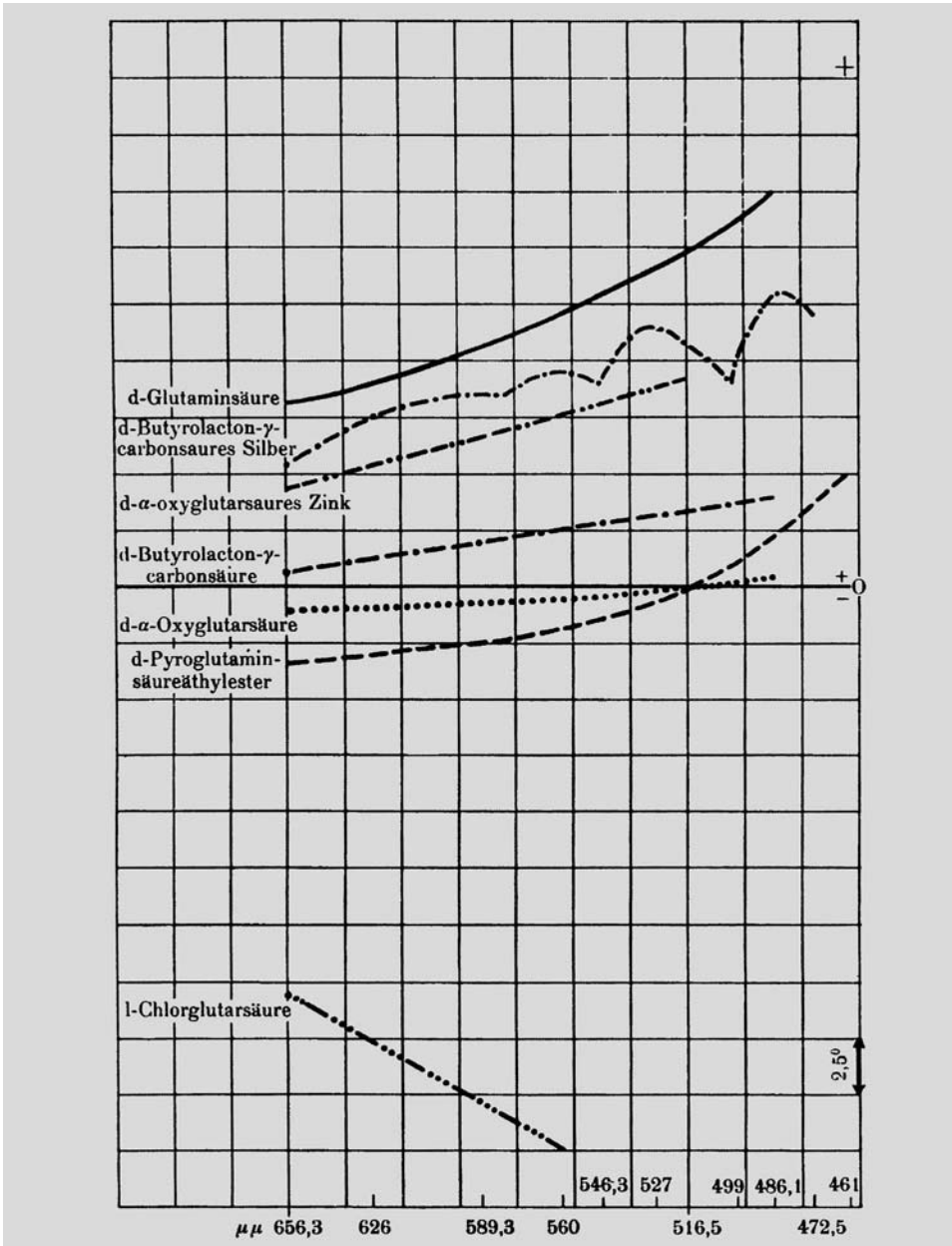


Fig. 3



chen Kontroverse (vgl. [17] [18]). Diese und folgende Untersuchungen *Karrer's* an natürlichen α -Aminosäuren fanden einen entsprechenden Wiederhall und führten zur Abklärung der Konfiguration einer ganzen Reihe von α -Aminosäuren wie auch vom Nicotin (vgl. [11]).

Hermann Staudinger war der Nachfolger von **Richard Willstätter** an der ETH-Zürich (vgl. [19]). Im Jahr seiner Berufung¹⁾ erschien sein berühmtes Werk über die von ihm entdeckte Klasse der Ketene [20]. Mit der Synthese und den Umsetzungen aliphatischer Diazo-Verbindungen beschäftigte er sich seit 1910. Es verwundert also nicht, wenn der Begründer der makromolekularen Chemie in seinen ersten Veröffentlichungen in den *HCA* sich mit Umsetzungen dieser Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen – er nennt sie, einem Vorschlag seines Mentors, **Johannes Thiele**, folgend [21] Zwillingsbindungen¹⁰⁾ – beschäftigt. *Fig. 4* zeigt den Anfang der ersten *Staudinger*'schen Arbeit in den *HCA* [23]. Nach kurzer Einübung in die Fünfwertigkeit des Stickstoffs¹¹⁾ und unter Berücksichtigung des Hinweises von *Staudinger* und *Miescher*, dass einige Verbindungen

Fig. 4

Über Nitrone und Nitrene
von
H. Staudinger und Karl Miescher.¹⁾
(7. VII. 19.)

Vom Kohlendioxyd leiten sich mittels Ersatz der Sauerstoffatome durch andere zweiwertige Gruppen eine Reihe neuer Körperklassen mit Zwillingsbindung ab, z. B. die Ketene, Isocyanate und Allene. Analog kann man von der tautomeren Form der salpetrigen Säure resp. von den Nitroverbindungen eine Reihe Körper, die eine Zwillingsbindung am Stickstoff besitzen, ableiten. Deren wichtigste sind in folgender Tabelle aufgezählt.

Verbindungen mit Zwillingsbindungen²⁾

	I. O = C = O <i>Kohlendioxyd</i>	II. R · CH = C = O <i>Aldoketene</i>	III. R ₂ : C = C = O <i>Ketoketene</i>	IV. R ₂ : C = C = C : R ₂ <i>Allene</i>	V. ³⁾ R · N = C = O <i>Alkylisocyanate</i>
<i>Wasserstoffverb.:</i>	$\begin{array}{c} \text{O} = \text{N} = \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <i>Salpetrige Säure (t)</i>	$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CH} = \text{N} = \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <i>Aldoxime (t)</i>	$\begin{array}{c} \text{R}_2 : \text{C} = \text{N} = \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <i>Ketoxime (t)</i>	$\begin{array}{c} \text{R}_2 : \text{C} = \text{N} = \text{C} : \text{R}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$ (<i>Nitrenwasserstoff</i>) ⁴⁾	$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{N} = \text{N} = \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <i>Diazohydrate (t)</i>
<i>Alkylverb.:</i>	$\begin{array}{c} \text{O} = \text{N} = \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <i>Nitrokörper</i>	$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CH} = \text{N} = \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <i>Aldonitrone</i> ⁵⁾	$\begin{array}{c} \text{R}_2 : \text{C} = \text{N} = \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <i>Ketonitrone</i> ⁵⁾	$\begin{array}{c} \text{R}_2 : \text{C} = \text{N} = \text{C} : \text{R}_2 \\ \\ \text{R} \end{array}$ <i>Nitrene</i>	$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{N} = \text{N} = \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <i>Azoxyverbindungen</i>
<i>Säuren:</i>	$\begin{array}{c} \text{O} = \text{N} = \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>Salpetersäure</i>	$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CH} = \text{N} = \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>Aldonitronensäuren (Isonitroverbindung.)</i>	$\begin{array}{c} \text{R}_2 : \text{C} = \text{N} = \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>Ketonitronensäuren</i>	$\begin{array}{c} \text{R}_2 : \text{C} = \text{N} = \text{C} : \text{R}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ (<i>Nitrensäuren</i>) ⁶⁾	$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{N} = \text{N} = \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>Nitramine z. B. Diazobenzoläuren</i>

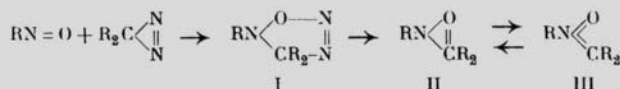
¹⁰⁾ Der uns heute geläufigere Ausdruck 'kumuliert' stammt von **Julius Wilhelm Brühl** [22].

¹¹⁾ *Staudinger* ist die *Werner*'sche Auffassung sehr wohl vertraut, dass der Stickstoff die Koordinationszahl 4 hat, d.h. 'nur 4 Atome oder Atomgruppen können direkt an Stickstoff gebunden sein; die fünfte Valenz ist prinzipiell von den anderen Valenzen verschieden' [24].

in ihrer tautomeren Form bekannt sind, lässt sich die Tabelle lesen, die Ausweis für das ausgeprägte und vom synthetischen Standpunkt aus erfolgreiche Denken *Staudinger's* in Strukturanalogien ist. Wir erkennen so, dass die *Staudinger's*chen 'Nitrene' strukturell in keiner Beziehung zu den kurzlebigen Zwischenprodukten stehen, die bei der *Lossen*-Umlagerung (vgl. [25]) und vergleichbaren Umlagerungen auftreten, und die wir heute mit dem Ausdruck 'Nitren' belegen (vgl. hierzu [26]). Vielmehr stellen sie Azomethin-ylide (Iminium-methanide) dar. Die Umsetzungen die *Staudinger* und *Miescher* untersuchen, um zu Nitronen und 'Nitrenen' zu gelangen, sind frühe Beispiele für 1,3-dipolare Cycloadditionen und entsprechende Cycloreversionen (*Fig. 5*)¹².

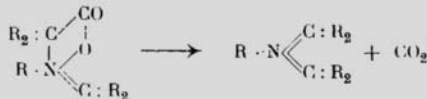
Fig. 5

Bei der Einwirkung von aliphatischen Diazoverbindungen auf Nitrosokörper bilden sich nach folgender Gleichung Nitrone:

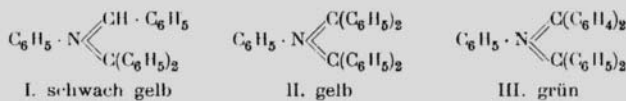


Primär sollten Dihydro-furo-triazolderivate (I) entstehen; diese sind aber in keinem Fall erhalten worden.

Die Nitrene entstehen beim Erhitzen der Anlagerungsprodukte von Diphenylketen an Nitronen unter Kohlensäure-Abspaltung; eine Reaktion, die, wie gesagt, mit der Zersetzung der β -Lactone zu vergleichen ist²).



So wurden z. B. hergestellt das Triphenyl-N-phenylnitren I, das Tetraphenyl-N-phenylnitren II und Substitutionsprodukte desselben und endlich in nicht reinem Zustand das ausserordentlich unbeständige Diphenylen-diphenyl-N-phenylnitren III.



Nachfolgende Arbeiten *Staudinger's* in den *HCA* beschreiben die erstmalige Synthese von Phosphinmethylen-Derivaten (Phosphonium-yliden), Phosphazinen und ihren Stickstoffabspaltungsprodukten, den Phosphin-iminen (vgl. [29] [30] und *Fig. 6*). In zwei weite-

¹²) Die Formulierung der Nitrone mit 'Zwillingsbindung' kommt der Struktur der Nitrone als Iminium-oxide sehr nahe, im Gegensatz zu der damals gebräuchlicheren Schreibweise der Nitrone als Oxaziridine, die, wie wir heute wissen, erst bei der Bestrahlung von Nitronen gebildet werden (vgl. z. B. [27]). Für die Darstellung von Diazomethan-Strukturen bevorzugt *Staudinger* die *Curtius's*che Schreibweise als 3*H*-Diazirine und bekennt sich zur linearen Notierung von *A. Angeli* und von *J. Thiele* erst 1922 aufgrund seiner eigenen experimentellen Beobachtungen (vgl. [28]).

Ueber neue organische Phosphorverbindungen II. Phosphazine ¹⁾

von

H. Staudinger und Jules Meyer ²⁾.

(10. IX. 19.)

Die tertiären Phosphine setzen sich mehr oder weniger leicht mit den verschiedensten aliphatischen Diazokörpern um, es entstehen Additionsprodukte nach folgender allgemeinen Gleichung:



Für die neuen Verbindungen schlagen wir den Namen Phosphinazine oder abgekürzt: Phosphazine vor. Diese Körper sind in bezug auf ihre Bildung, wie auf ihre Reaktionen, wie im Folgenden gezeigt werden soll, mit den Aldazinen und Ketazinen zu vergleichen. In dem einen Fall lagert sich der aliphatische Diazokörper an den Methylenrest an, der durch Stickstoffabspaltung aus dem Diazokörper entsteht⁴⁾, in dem andern Fall tritt Anlagerung an das ungesättigte Phosphin ein, das ebenfalls als zweiwertiges Radikal anzusehen ist.

ren Arbeiten [28] [31] fasst *Staudinger* 1922 einige seiner Forschungsergebnisse zusammen und erweitert ihre Deutung.

Im zweiten Jahresband von den *HCA* meldet sich auch der Senior der industriellen chemischen Forschung in Basel zu Wort: Es ist *Traugott Sandmeyer*¹³⁾. In seiner Publikation (*Fig. 7*) [35] geht er, im Ausklang seiner Arbeiten zur Synthese von Indigo aus Thio-carbanilid (vgl. [33]), noch einmal auf die Bildung von Isonitroso-acetaniliden aus Chloral-hydrat und Anilinen in Gegenwart von Hydroxylaminsulfonsäure anstelle von

¹³⁾ Noch im gleichen Jahr (1919) tritt Dr. *mult. h.c. T. Sandmeyer* aus der Firma *J. R. Geigy AG*, Basel, deren Verwaltungsratsmitglied er von 1901 bis zu seinem Rücktritt war, 'aus Altersrücksichten' aus [32]. Von seinen gesamthaft 13 wissenschaftlichen Originalmitteilungen (neben 66 D.R.P.-Schriften), die *H. Hagenbach* zitiert [32], ist die in den *HCA* die letzte. Alle anderen, darunter die bedeutenden über die 'Künstliche Bildung des Thiophens' (mit *Victor Meyer*, 1883) und 'Über die Ersetzung der Amidogruppe durch Chlor, Brom und Cyan in den aromatischen Substanzen' (1884–85), waren vor seinem Eintritt in die *J. R. Geigy AG* in den *Berichten* erschienen. Wir dürfen daraus schliessen, dass nicht wissenschaftliches Mitteilungsbedürfnis oder der Gedanke an die Abrundung einer begonnenen Arbeit *Sandmeyer* zur Publikation in den *HCA* bewog, denn er war ein Forscher der Klarheit, der Knappheit und der Zielgerichtetheit, der jedes überflüssige Wort mied (vgl. [33]), zumal wenn in einer Patentschrift das Wesentliche schon gesagt worden war (D.R.P. No. 313725, vom 11. Mai 1918, in bezug auf die vorliegende Arbeit), sondern vielmehr der Wunsch, mit seiner Veröffentlichung, der ersten aus der industriellen Forschung der Schweiz in den *HCA*, die Akzeptanz der neuen Zeitschrift durch die Schweizer chemische Industrie kundzutun. Die Ansichten *Sandmeyer*'s über das frei geführte akademische Wort mussten streng gewesen sein, denn *Rupe* merkt zu der Tatsache, dass die Basler Chemische Gesellschaft erst 1924 (also nach dem Tod von *Sandmeyer*) gegründet werden konnte, an: 'Dies geschah erst so spät, weil dies unmöglich war, so lange *T. Sandmeyer* in Basel tätig war; er fürchtete sich vor Indiskretionen' (Fussnote auf S. 800 in [34]).

Fig. 7

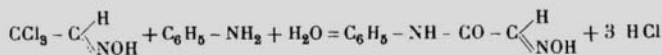
Über Isonitrosoacetanilide und deren Kondensation zu Isatinen

VON

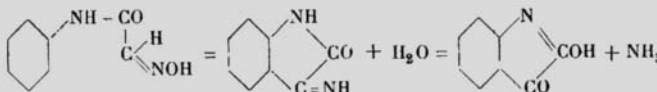
T. Sandmeyer.

(10. II. 19.)

Gleich wie beim Isonitrosoäthyldiphenylamidin war auch hier anzunehmen, dass sich in erster Linie das Chloralhydrat mit dem Hydroxylamin unter Wasseraustritt zu dem von V. Meyer¹⁾ beschriebenen Chloraloxim vereinigt, das jedoch wegen der Acidität der Lösung sich mit nur einem Mol. Anilin verbindet, während die restierenden zwei Chlor durch Sauerstoff ersetzt werden gemäss der Gleichung:



Die so entstandene Verbindung stellt somit das bis dahin noch unbekannte Isonitroso- oder Oximidoacetanilid dar und dessen Uebergang in Isatin lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Hydroxylamin-hydrochlorid früherer Versuche ein. Die so gewonnenen Isonitroso-acetanilide werden durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Isatine, die Ausgangsstoffe von Indigo-Synthesen, übergeführt. Der letzte Satz der Arbeit lautet: 'Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet.'

Wir haben schon auf die Bedeutung hingewiesen, die *Karrer* der optischen Rotationsdispersion bei Untersuchungen zur *Walden*'schen Umkehrung zumass (Fig. 3). Der anerkannte Schweizer Experte jener Zeit auf dem Gebiet der Anwendung der optischen Rotationsdispersion, vor allem auf der Suche nach Additivitätsregeln, war sicherlich *Hans Rupe* an der Universität Basel (vgl. [36])¹⁴⁾¹⁵⁾. Seine Arbeiten auf diesem Gebiet, die hauptsächlich an leicht zugänglichen Terpen-Derivaten ausgeführt wurden, zogen sich bis 1940 hin [41]. Schon im ersten Band von den *HCA* tritt *Rupe*, der zuvor als beständiger Autor in den *Annalen* und *Berichten* zu finden war, mit zwei Arbeiten zu

¹⁴⁾ Nicht vergessen werden darf, dass sich der *Graebe*-Schüler und 'Vater der *HCA*' (vgl. [37]) *Philippe-Auguste Guye* [38] schon früh mit der 'superposition des effets optiques' beschäftigt hatte (vgl. [39]).

¹⁵⁾ *Rupe* war mehrere Jahre Assistent bei *A. v. Baeyer* in München und dann Abteilungsleiter an der Chemieschule in Mülhausen im Elsass gewesen, bevor er 1903 als Extraordinarius für organische Chemie (neben *Rudolf Nietzki* als Ordinarius) an die Universität Basel berufen wurde. Nach dem vorzeitigen Rücktritt *Nietzki*'s (vgl. [40]) wurde er zusammen mit *Friedrich Fichter* (s. später) zum Ordinarius befördert (vgl. [36]).

Ketone des Camphers

von

Hans Rupe, Markus Werder und Kunihiro Takagi.

(28. VIII. 18.)

Vor einem Jahre wurden von dem einen von uns zusammen mit *Martin Iselin*¹⁾ und mit *Ernst Burckhardt*²⁾ mehrere Reihen von Abkömmlingen des Methylencamphers beschrieben. Die optische Untersuchung³⁾ dieser die Ebene des polarisierten Lichtes stark drehenden Substanzen ergab manche neue, interessante Gesichtspunkte, sodass es sich bald als wünschenswert erwies, diese Arbeiten nach verschiedenen Richtungen fortzusetzen. Besonders reizvoll erschien die Lösung des Problems, ein ungesättigtes Keton des Camphers, ausgehend von einem Derivate des Methylencamphers, darzustellen. Zur Erreichung dieses Zieles wurde folgender Weg eingeschlagen:

Bishop, *Claisen* und *Sinclair*⁴⁾ haben in ihrer berühmten Arbeit über den Oxymethylencampher die Camphorylidenessigsäure (Methylencampher-Carbonsäure) beschrieben:

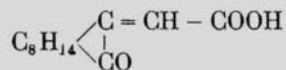


Fig. 8

Es zeigt sich eben immer mehr, dass zur Beurteilung der Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution der Verlauf der Kurve der Rotationsdispersion, gemessen an der Kurve einer normal dispersierenden Substanz der gleichen Körperklasse, allein massgebend ist.

Fig. 9

diesem Thema hervor. Wir bilden Teile der ersten Arbeit ab (Fig. 8 und 9; [42]). Von der bekannten 'Camphorylidenessigsäure' werden eine Reihe neuer Derivate des Methylencamphers und seiner hydrierten Form gewonnen und optisch vermessen. Seine Schlussfolgerungen aus diesen Messungen lässt *Rupe* gesperrt gedruckt wiedergeben (Fig. 9). Sie sprechen für sich, denn sie gehören mit zu jenem 'chemischen Urgestein', auf dem später die Oktantenregeln errichtet werden.

Dem Synthetiker und Mechanistiker aber eher vertraut geblieben ist *Rupe* durch die nach ihm benannte säurekatalysierte Umlagerung von α -substituierten Propargylalkoholen in α,β -ungesättigte Methylketone. Die erste, sehr kurze Veröffentlichung dazu mit *E. Kambli* erscheint 1926 in den *HCA* (Fig. 10) [43]. Man sieht, dass *Rupe* ursprünglich annahm – allerdings 'mit allem Vorbehalt' – dass α,β -ungesättigte Aldehyde gebildet würden. Erst später erkannte er, dass solange die α -Alkyl-Substituenten α -H-Atome

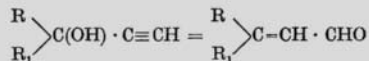
Fig. 10

Ungesättigte Aldehyde aus Acetylen-alkoholen

von H. Rupe und E. Kambl.

(28. V. 26.)

Acetylen-alkohole (Äthinyl-carbinole) sind jetzt leicht zugänglich geworden, da sie aus den Natriumverbindungen der Ketone und Acetylen direkt entstehen. Wir haben nun gefunden, dass diese tertiären Acetylen-alkohole beim Erwärmen mit Säuren — weitaus am besten geht es mit Ameisensäure — umgelagert werden zu ungesättigten Aldehyden nach der Gleichung:



welche Formulierung wir mit allem Vorbehalt geben, da die Konstitution der neuen Aldehyde noch nicht mit Sicherheit experimentell begründet ist. Die Umlagerung zum Aldehyd erfolgt mit sehr guter Ausbeute, gewöhnlich beträgt diese 80% und mehr der Theorie.

tragen, ganz bevorzugt α,β -ungesättigte Methyl-ketone gebildet werden, und die postulierten ungesättigten Aldehyde nur dann entstehen, wenn der α -Alkyl-Substituent keine α -H-Atome besitzt (vgl. Fig. 11¹⁶) [45] [46].

Fig. 11

4-Methyl-1-äthinyl-cyclohexanol und seine Umwandlung zum 4-Methyl-cyclohexen-methyl-keton

von H. Rupe und Fr. Kuenzy.

(7. V. 31.)

Die Umlagerung der Acetylen-carbinole aus Fenchon und Tetrahydro-carvon zu Aldehyden

von H. Rupe und Fr. Kuenzy.

(7. V. 31.)

Ein weiterer bekannter Basler Chemiker der Zeit, der sich bald einmal in den *HCA* zu Wort meldet, war **Paul Ruggli** [34]¹⁷). Bei *J. Thiele* in Strassburg hatte er sich mit der *N,N'*-Bisacylierung von *o,o'*-Diaminotolan mit ω,ω' -Dicarbonsäure-dichloriden beschäftigt und so zum ersten Mal unter Anwendung des Verdünnungsprinzips (*Ruggli-Ziegler-Prinzip*) einen 12gliedrigen 1,6-Diaza-Ring mit Dreifachbindung erhalten (vgl. [47]). Mit seiner ersten Veröffentlichung in den *HCA* [48] knüpft *Ruggli* direkt an seine Strassburger Arbeiten an und versucht, die im *o,o'*-Diaminotolan zur Dreifachbindung

¹⁶) Auch *F. G. Fischer* und *K. Löwenberg* hatten anlässlich ihrer Phytol-Synthese schon 1929 bemerkt, dass die Umlagerung des durch Acetylen-Anlagerung an Hexahydropseudo-Ionon erhaltenen Carbinols mit Ameisensäure zu 90% das entsprechende Methyl-keton und nur zu 10% den entsprechenden Aldehyd liefert [44].

¹⁷) *Ruggli*, der bei *Arthur Hantzsch* in Leipzig promoviert hatte, habilitierte sich 1913 bei *J. Thiele* in Strassburg und 1919 an der Universität Basel. Im Jahr 1922 wurde er zum Extraordinarius ernannt. Nach dem Rücktritt von *Rupe* (1937) wurde er dessen Nachfolger als Ordinarius und Leiter der Anstalt für organische Chemie (vgl. [34]).

Über Versuche zur Darstellung von Derivaten des Diamido-acetylens.

(4. Mitteilung über Acetylderivate¹⁾)

von

Paul Ruggli.

(27. V. 20.)

Im Folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, welche den Zweck verfolgen, zu Derivaten des unbekanntes Diamido-acetylens $H_2N-C \equiv C-NH_2$ zu gelangen, in welchen die Amidowasserstoffatome teilweise oder ganz durch andere Gruppen ersetzt sind.

Fig. 12

'benzolog' stehende Amino-Gruppe direkt an die Dreifachbindung zu knüpfen (Fig. 12). Die Versuche, ausgehend von Acetylendicarbonsäure oder Dibromofumarsäure durch Säure-Abbau zu *N*-substituierten Diamino-acetylenen, also Inamin-Strukturen, zu gelangen, schlagen fehl¹⁸⁾.

Auch später, als sein Hauptarbeitsgebiet die Textilfarbchemie und die damit verbundene Synthese von Heterocyclen war, wendet *Ruggli* sich immer wieder der Acetylen-Chemie zu. Fig. 13 gibt den Anfang einer Arbeit aus dem Jahr 1928 wieder [50]¹⁹⁾. Vergleicht man die grundsätzlichen Gedanken *Ruggli*'s mit den späteren Überlegungen *H. G. Viehe*'s [49], so erkennt man, wie nahe *Ruggli* eigentlich schon der Lösung des 'Inamin-Problems' war.

Über die Reaktion des Trichloräthylens mit Aminen

(VII. Mitteilung über Acetylderivate¹⁾)

von **Paul Ruggli** und **Israel Marszak.**

(12. XII. 27.)

Zu den leicht zugänglichen Substanzen gehören seit einer Reihe von Jahren die sogenannten Acetylenchloride: Acetylen-tetrachlorid (Tetrachloräthan) $CHCl_2-CHCl_2$ und Trichloräthylen $CCl_2=CHCl$, welche neben einer weiteren Reihe von Chlorderivaten technisch hergestellt werden. Man kann die Reihe sinngemäss durch das Dichlor-acetylen $CCl=CCl$ ergänzen, welches zwar nicht in Substanz isoliert,

Fig. 13

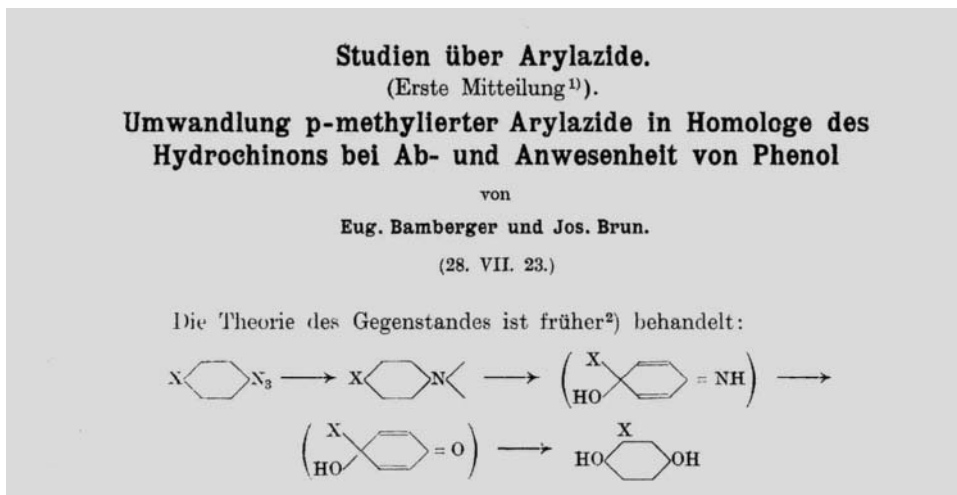
Paul Walden zählt *Eugen Bamberger* unter 'die grossen wissenschaftlichen Pioniere der modernen organischen Chemie' [15]. Von den mehr als 400 Publikationen *Bamberger*'s

¹⁸⁾ In der Tat gelang *Viehe* und *Reinstein* die Synthese solcher Verbindungen erst 1964 [49].

¹⁹⁾ *Ruggli* weist in dieser Arbeit mit sehr eindrücklichen Experimenten nach, dass die aus Trichloroethylen und Anilin in Gegenwart von Alkalien gebildete basische Verbindung der Summenformel $C_{20}H_{19}N_3$, die erstmals von *A. Sabanejeff* 1875 erhalten worden war, kein 2,3-Dianilino-1-phenylaziridin, sondern vielmehr *N,N,N'*-Triphenylglycin-amidin darstellt.

finden sich 6 in den *HCA*²⁰). Vier davon sind der säurekatalysierten Umwandlung von Aryl-aziden gewidmet. Sie untermauern das mechanistische Bild der *Bamberger*-Umlagerung und bilden die mechanistische Grundlage vieler späterer Untersuchungen zur Reaktivität von Arylnitrenen (vgl. z. B. [54]). *Fig. 14* gibt den Beginn der ersten Arbeit *Bamberger*'s in den *HCA* wieder [55].

Fig. 14



Am 13. März 1839 vermerkt der Sekretär der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, Dr. *Streckeisen*, im Sitzungsprotokoll: 'Herr Professor *Schönbein* weist durch das Experiment nach, dass sich bei der Zersetzung von Flüssigkeiten, die den Voltaschen Strom leiten, der charakteristische Elektrizitätsgeruch entwickelt' (vgl. [56]). Ein gutes Jahr später weist **Christian Friedrich Schönbein** durch chemische Experimente nach, dass der typische Geruch, der auch bei Blitzeinschlägen wahrgenommen wird, einem neuen Stoff, eben dem Ozon, zuzuschreiben ist. Etwa 70 Jahre nach dieser Entdeckung erlebt die organische Chemie des Ozons, vor allem durch die Arbeiten von **Carl Dietrich Harries**, einen ersten Höhepunkt (vgl. [57] [58]), so dass auch die industrielle Anwendung des Ozons zur oxidativen Spaltung von (C=C)-Bindungen an Bedeutung gewinnt. **Emile Briner** [59]²¹), Ordinarius am 'Laboratoire de chimie technique et théorique' der Universität Genf, beginnt 1923 seine Untersuchungen zur Ozonierung organischer Verbindungen und zur thermochemischen und spektroskopischen Charakterisierung der dabei gebildeten Ozonide, die sich über mehr als 40 Jahre erstrecken werden²²). In seiner ersten Arbeit in den *HCA* [61], die der Ozonierung von Isoeugenol zur Gewinnung von Vanillin gewidmet ist

²⁰) *E. Bamberger* hatte sich 1885 bei *A. v. Baeyer* in München habilitiert, erhielt 1891 eine ausserordentliche Professur in München und war 1893 als Nachfolger von *Hantzsch* an die ETH-Zürich berufen worden (vgl. [52]). 1905 musste er aus Gesundheitsgründen von seinem Amt zurücktreten (vgl. [53]). *R. Willstätter* wurde sein Nachfolger.

²¹) *Briner* promovierte bei *Guye* in Genf, habilitierte sich 1903 an der Universität Bern und kehrte noch im selben Jahr als Privatdozent an die Universität Genf zurück. Im Jahr 1918 wird *Briner* zum Extraordinarius und 1922 als Nachfolger des früh verstorbenen *Guye* zum Ordinarius ernannt (vgl. [59]).

²²) Die letzte Ozon-Arbeit von *Briner* erschien in seinem Todesjahr 1965 in den *HCA* [60].

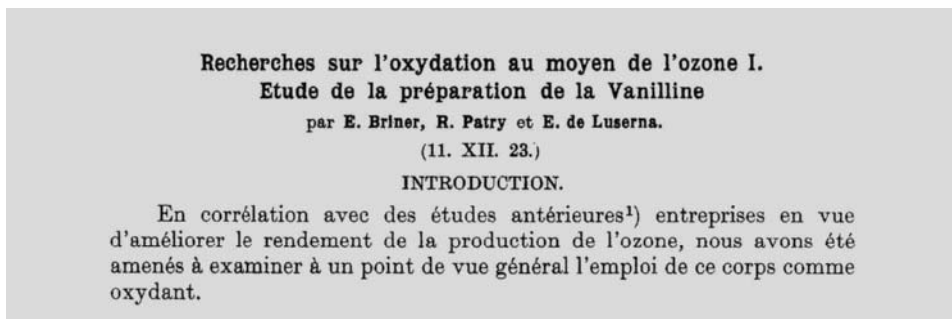


Fig. 15

(Fig. 15), beschäftigt sich *Briner* in sehr systematischer Weise mit dem Einfluss der Ozonierungstemperatur und der angewandten Ozon-Konzentration auf die Ausbeute an Ozonierungsprodukt. Fig. 16 gibt die verwendete Ozonierungsanordnung wieder und die von *Briner* gezogenen Schlüsse, die die Basis der weiteren Arbeiten darstellen²³⁾.

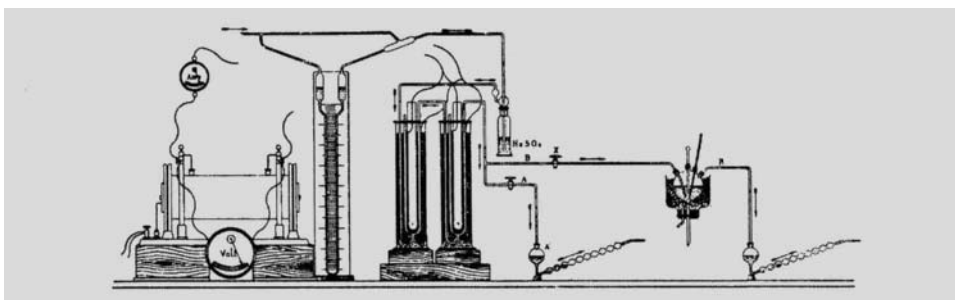


Fig. 16

RÉSUMÉ.

Dans une introduction, nous montrons l'intérêt qu'il y a à reprendre méthodiquement l'étude de l'ozone comme agent d'oxydation.

Les recherches consignées dans ce premier mémoire ont trait à la production de la vanilline que nous avons étudiée à l'aide d'un appareillage et d'un mode opératoire appropriés.

Il en ressort comme principal résultat que, contrairement aux conditions préconisées jusqu'à présent pour l'oxydation de l'isoeugénol, l'ozone est d'autant mieux utilisé que l'on opère à des températures plus basses. Il y aurait aussi avantage à utiliser un gaz ozoné plus concentré qu'on ne l'a fait; on accélérerait ainsi l'oxydation sans que le rendement en soit sensiblement diminué.

En adoptant ces conditions de travail pour la production de la vanilline, on profiterait des progrès récents effectués dans la technique du froid et dans la fabrication de l'ozone. Grâce à ces progrès, en effet il devient possible d'obtenir de l'ozone avec de bons rendements, de conserver ce corps et de le faire agir à froid à des concentrations relativement élevées.

²³⁾ Betrachtet man die ganze Breite der wissenschaftlichen Aktivitäten von *Briner* (vgl. [59]) – u. a. hat er schon früh die Zunahme der Ozon-Konzentration in der Luft mit steigender Höhe bestimmt – so kann man ihn aus heutiger Sicht als einen der ersten bedeutenden Umweltwissenschaftler der Schweiz bezeichnen.

Die zweite Dekade. – Der XI. Jahrgang von den *HCA* wird mit einem Paukenschlag besonderer Art eröffnet. Faszikel 1 enthält nur Arbeiten des erst 27jährigen, als Nachfolger von *Staudinger* and die ETH-Zürich berufenen **Richard Kuhn**²⁴). Vier dieser Arbeiten in der ‘Vor-Hammett-Ära’ [63] sind dem Problem der Prüfung und Überprüfung der Quantifizierung der Polaritätswechselwirkungen von Substituenten am Benzol-Kern durch die experimentelle Bestimmung von Dissoziationskonstanten gewidmet (*Fig. 17*)

Fig. 17

Über die Polarität von Substituenten am Benzolkern
 von **Richard Kuhn** und **Albert Wassermann**.
 (6. X. 27.)

1. Einleitung.

Der Begriff der Polarität eines Substituenten ist in sehr mannigfacher Form zur Deutung physikalischer Eigenschaften und chemischer Umsetzungen herangezogen worden. Wir werden die Polarität hier nur im Zusammenhang mit jenen Erscheinungen betrachten, die sich zahlenmässig aus dem Einfluss des Substituenten auf die Dissoziationskonstanten ionisierender Verbindung ableiten lassen.

[64]. Die Schlussfolgerungen von *Kuhn* und seinem Mitarbeiter *A. Wassermann*, die auch heute noch beherzigenswert erscheinen, geben wir im Originalwortlaut wieder (vgl. S. 12 in [64]):

‘Wenn man erkennt, wie vielfach bedingt der zahlenmässige Ausdruck einer Erscheinung ist und der Versuch fehlgeschlagen hat, sie durch Überlagerung charakteristischer und konstanter Einzelwerte zu deuten, muss man sich fragen, ob die versuchte Zerlegung überhaupt von Wert ist. Der eine wird weiterhin am Postulate der charakteristischen und konstanten Einzelwerte festhalten und behaupten, dass nur die Art, in der die Superposition versucht wurde, unzutreffend war. Der andere wird auf eine Zerlegung von vornherein verzichten, die Molekel als Ganzes betrachten und als ‘Eigenwertproblem’ zu behandeln versuchen. Der erstere wird zu immer komplizierteren Funktionen gelangen und Gefahr laufen, dass die Einzelwerte, die er durch seine Funktionen verknüpft, zu reinen Rechengrössen herabsinken, denen der anfangs unterlegte physikalische Sinn verloren geht. Es ist möglich, dass er dabei zu denselben Ergebnissen geführt wird, zu denen der andere unter Vermeidung von Postulaten gelangt.’

In zwei weiteren Arbeiten beschäftigen sich *Kuhn* und *Wassermann* mit den Dissoziationskonstanten und dem Adsorptionsverhalten der stereoisomeren ‘Hexahydrophthal-, -isophthal- und -terephthalsäuren.’ *Fig. 18* gibt den Beginn der ersten Arbeit zu diesem Thema wieder [65]. Zur Deutung des Ganges der Dissoziationskonstanten und der aus ihnen abgeleiteten ‘ $K_1:K_2$ -Werte’ greifen *Kuhn* und *Wassermann* auf die Modelle des

²⁴) *Kuhn* wurde auf besondere Empfehlung von *Willstätter* auf das Wintersemester 1926 als Ordinarius für allgemeine Chemie an die ETH-Zürich berufen, nachdem er sich 1 ½ Jahre zuvor in München mit einer Arbeit über den ‘*Wirkungsmechanismus der Amylasen*’ bei *Willstätter* habilitiert hatte (vgl. [62]).

**Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonsäuren I.
Die Dissoziationskonstanten der Cyclohexan-dicarbonsäuren**

von **Richard Kuhn** und **Albert Wassermann**.

(6. X. 27.)

A. Fragestellungen.

1. In der voranstehenden Abhandlung haben wir die Unstetigkeit der $K_1:K_2$ -Werte für ortho-, meta- und para-Phthalsäure zurückgeführt auf die Konjugationsverhältnisse im Benzol. Ist diese Erklärung richtig, so sollte durch Unterbrechung der Konjugation, etwa durch Hydrierung, die Ausnahmstellung der meta-Verbindung verschwinden und das Verhältnis $K_1:K_2$ in der Reihenfolge o-, m-, p stetig abnehmen.

2. Die Kenntnis der Dissoziationskonstanten der Hexahydro-phthalsäuren schien noch in anderer Hinsicht wichtig. Die Entscheidung zwischen cis- und trans-Konfiguration ist für die o- und m-Säuren durch Zerlegung der trans-Verbindung in optische Antipoden erbracht worden^{1) 2)}. Für die p-Hexahydro-phthalsäuren versagt dieses Kriterium, da in diesem Fall sowohl cis- wie trans-Säure mit ihrem Spiegelbild zur Deckung zu bringen sind. Man ist daher auf den Vergleich andersartiger physikalischer Konstanten angewiesen.

Cyclohexan-Ringes von *H. Sachse* zurück (Fig. 19), was den *HCA* zu ihren ersten Stereo-modell-Darstellungen verhilft. Die Schlussfolgerungen aus den Modellbetrachtungen dieser streng programmatisch aufgebauten Arbeit geben wir erneut im Wortlaut wieder²⁵⁾:

'Zusammenfassend lässt sich die Konfiguration der Hexahydrophthalsäuren erklären aus der Beweglichkeit des Cyclohexanrestes und aus dem Bestreben der Carboxylgruppen, sich möglichst weit voneinander zu entfernen. Beides haben wir nicht als Annahme in unsere Betrachtungen eingeführt, sondern es ergibt sich zwangsläufig aus den Beobachtungen, die eine weitere Stütze im Adsorptionsverhalten finden. Es ist zu schliessen, dass in den hydrierten Phthalsäuren der Sechsring von seiner Beweglichkeit nicht grenzenlos Gebrauch macht, dass vielmehr die Carboxylgruppen in ihren maximal entfernten Lagen Schwingungen ausführen, deren Energie nur selten zum Übergang in eine energiereichere Konfiguration ausreicht.'

Von grösserer chemischer Tragweite sind sicher die im Faszikel I folgenden Arbeiten von *Kuhn* und *Winterstein* über die Konjugation in Polyenen (Fig. 20) [68], deren Motivation und Zielsetzung in den einleitenden Sätzen klar zum Ausdruck gebracht werden. Nicht nur aus Chemiegeschichtsbewusstsein, sondern auch aus Gründen einer 'spielerischen Ästhetik', die ja gerade Chemikern häufig zu eigen ist, geben wir das Synthesepro-

²⁵⁾ Mehr als ein Dritteljahrhundert später erscheinen Arbeiten von *W. Simon* und Mitarbeitern [66] in den *HCA* mit dem Titel 'Regel zur Abschätzung der Aciditätskonstanten von Cyclohexancarbonsäuren', deren chemisch-physikalischer Ursprung mit in den frühen Arbeiten von *Kuhn* und *Wassermann* zu suchen ist. In direktem Zusammenhang mit den *Kuhn*'schen Arbeiten sind die seines Schülers *Wassermann* zu sehen (vgl. [67]).

Fig. 19

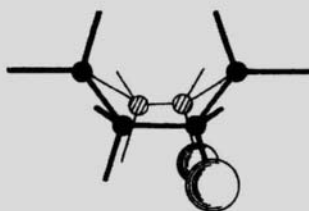
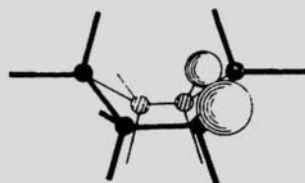
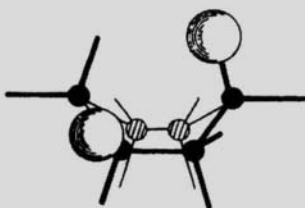
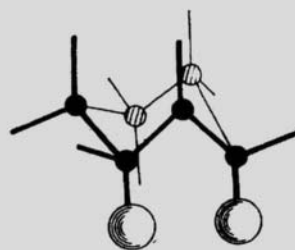
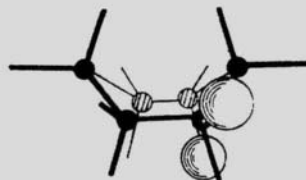
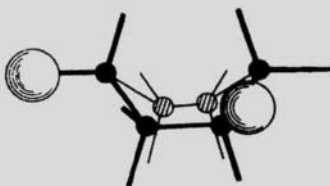
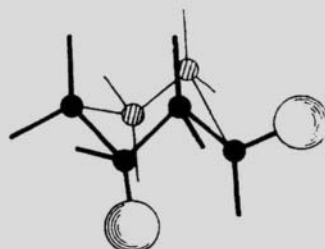
Fig. 9. cis-Hexahydro-isophthalsäure,
 α -Form.Fig. 10. cis-Hexahydro-isophthalsäure,
 α -Form.Fig. 11. cis-Hexahydro-isophthalsäure,
 α -Form.Fig. 12. cis-Hexahydro-isophthalsäure
 β -Form.Fig. 13. cis-Hexahydro-isophthalsäure,
 β -Form.Fig. 14. trans-Hexahydro-isophthal-
säure, α -Form.Fig. 15. trans-Hexahydro-isophthal-
säure, α -Form.Fig. 16. trans-Hexahydro-isophthal-
säure, β -Form.

Fig. 20

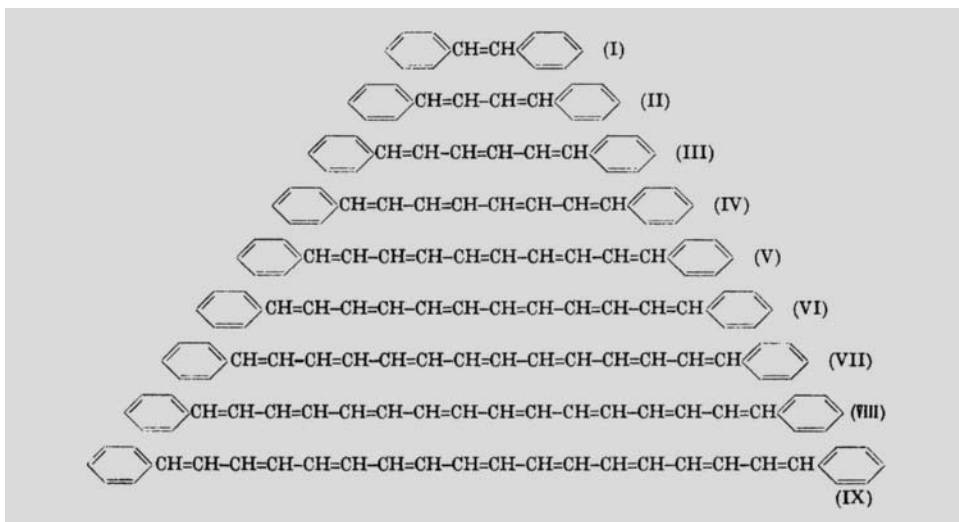
**Über konjugierte Doppelbindungen I.
Synthese von Diphenyl-poly-enen¹⁾**
von Richard Kuhn und Alfred Winterstein.
(14. X. 27.)

Es ist eine alte reizvolle Aufgabe der organischen Chemie, die Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs zu benützen zum künstlichen Aufbau von Verbindungen, in deren Molekel sich eine bestimmte Baugruppe ununterbrochen wiederholt. Für die regelmässige lineare Verknüpfung von $-\text{CH}_2-$ gruppen hat die Natur in den Paraffinkohlenwasserstoffen dem Chemiker ein Vorbild geschaffen.

In dieser und den folgenden Abhandlungen berichten wir über Verbindungen, die eine grössere Zahl von Methingruppen in direkter Verknüpfung enthalten und so Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ darstellen.

gramm von *Kuhn* und *Winterstein* ebenfalls wieder (*Fig. 21*)²⁶⁾. Wir verweisen auf die Bedeutung dieser Arbeiten für die zu jener Zeit gerade sich entfaltende Carotinoid-Chemie (vgl. [62]). *Kuhn* und *Winterstein* selbst beschäftigen sich kurze Zeit darauf mit der Konstitution des Carotins und des Bixins [70] und des Vorkommens von Polyenen im Pflanzenreich [71].

Fig. 21



Bei der Reduktion der Polyene mit Natrium-amalgam entdecken sie die konjugierte 1,6- bis 1,10-Reduktion der jeweiligen Polyene (*Fig. 22*) [72].

²⁶⁾ Dass auch *Kuhn* von der strukturalen Darstellungsweise befriedigt gewesen sein musste, ergibt sich aus der Tatsache, dass er auf das Formelschema (S. 88 in [68]) nochmals in einem Übersichtsartikel knapp zehn Jahre später zurückgreift [69].

Fig. 22

Wir finden somit, dass die Thiele'sche Theorie weit über ihre bisherigen Anwendungsgrenzen hinaus im Sinne ihres Begründers das Additionsverhalten konjugierter Systeme gegenüber Wasserstoff verständlich macht. Der 1,4-Addition der Butadiene stellen wir die 1,6-Addition des Hezatriens, die 1,8-Addition des Octa-tetraens und die 1,10-Addition des Deca-pentaens zur Seite.

Mit *Kuhn* war auch sein erster Doktorand aus der Münchner Zeit, *Friedrich Ebel*, an die ETH-Zürich gekommen²⁷). Seine erste Arbeit in den *HCA* publiziert er zusammen mit *Egon Bretscher*²⁸) (Fig. 23) [73]. Allein der im Titel der Arbeit auftretende, seltsam

Fig. 23

Über die Grundlagen der Haftfestigkeitslehre (I)

von **Friedrich Ebel** und **Egon Bretscher**.

(12. XII. 27.)

Haftfestigkeit ist kein scharf umrissener Begriff. Man schuf damit zunächst nur einen Ausdruck¹⁾ für die in der organischen Chemie oft beobachtete Tatsache, dass zwei in der Molekel verbundene Atome ihrer Trennung einen von Fall zu Fall wechselnden Widerstand entgegenseetzen. Da die Strukturformeln ursprünglich darüber keine Aussagen machten²⁾, war es notwendig, sie diesbezüglich zu erweitern. Die in dieser Absicht aufgestellten Theorien gehen im wesentlichen auf *Alfred Werner* zurück³⁾, der im Jahre 1891 den Gedanken von der wechselnden Bindefestigkeit aussprach.

'heimelige' Begriff der 'Haftfestigkeitslehre' zeigt uns, welch enormen Weg die organische Thermochemie – auch begrifflich – in den vergangenen über 50 Jahren zurückgelegt hat²⁹). Es ist eine Arbeit, die alle Probleme der Thermochemie, die sich aus dem noch nicht geklärten Bild der vereinigten Betrachtung kinetischer und thermodynamischer Grössen ergibt, darlegt. Wir illustrieren dieses Dilemma mit folgendem Auszug aus der Arbeit:

'Die Haftfestigkeitsreihen, welche die relativen Valenzbeanspruchungen der organischen Reste zum Ausdruck bringen sollen, sind nach den Befunden der verschiedensten Methoden mit geringer Abweichung einander gleich. Man kann darin die schattenhaften Umrisse grosser Gesetze nicht verkennen. Zwar sind die Reihen nur der vereinfachte Ausdruck tatsächlicher Beobachtungen; aber schon der geringste Versuch ihrer Deutung führt tief in das Dunkel der Valenz hinein.'

²⁷) *Ebel* (geb. 3.2.1901 in Reichelheim im Odenwald, gest. 25.5.1987) habilitierte sich zum Wintersemester 1928 für das Fach Chemie an der ETH-Zürich. 1929 trat er in die damalige *I. G. Farben* als Forschungschemiker ein.

²⁸) *Bretscher* (geb. 23.5.1901) habilitierte sich zum Wintersemester 1935 an der ETH-Zürich für das Fach 'Chemische Grenzgebiete der Physik', das er als Privatdozent bis zum Sommersemester 1939 vertrat.

²⁹) Man vergleiche diese und auch die Arbeit von *Wasserman* [74] mit den über 40 Jahre später in den *HCA* erschienenen Arbeiten von *K. W. Egger* und *A. T. Cocks* [75] aus der Schule von *S. W. Benson* [76].

**Zur Theorie der Perkin'schen Synthese.
Über den Mechanismus der Reaktion**

von Paul Kalnin.

(21. VIII. 28.)

Theoretischer Teil.

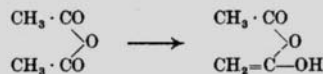
Es wird jetzt allgemein angenommen, dass bei der *Perkin'schen* Synthese zuerst durch eine Aldolkondensation des Aldehydes mit dem Salz der Carbonsäure eine β -Oxysäure entsteht, die durch Wasserabspaltung in der zweiten Reaktionsphase in eine α,β -ungesättigte Säure übergeht.

Der Mechanismus der Reaktion.

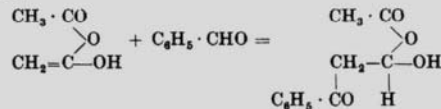
Welches ist nun der Reaktionsmechanismus der *Perkin'schen* Synthese?

Auf Grund der schon angeführten wie auch noch folgender Versuche scheint die Reaktion wie folgt zu verlaufen:

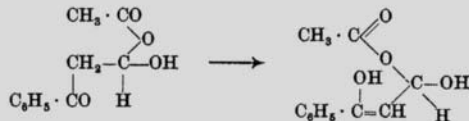
I. Phase: Enolisierung des Säure-anhydrids unter dem Einfluss von Natriumacetat:



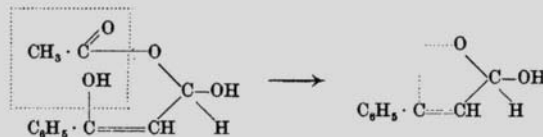
II. Phase: Anlagerung von Benzaldehyd an die Enolform des Säureanhydrids:



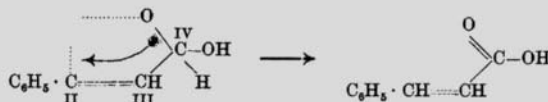
III. Phase: Enolisierung des Anlagerungsproduktes unter dem Einfluss von Natriumacetat:



IV. Phase: Zerfall des enolisierten Anlagerungsproduktes unter Abspaltung von Säure:



V. Phase: Umlagerung der entstandenen Rumpfmolekel unter Wanderung von Wasserstoff:



Wir kommen im folgenden auf eine zu ihrer Zeit hervorstechende, systematische Arbeit zum Mechanismus der *Perkin*'schen Zimtsäure-Synthese zu sprechen [77], die, obwohl sie sich, durch erstmalig ausgeführte Experimente gut untermauert, in den *HCA* von 1928 auf 26 Seiten bestens präsentiert, von der Fachwelt nur wenig zur Kenntnis genommen (vgl. [78]) und später vergessen wird (vgl. [79]). Sie stammt von dem lettischen Chemiker *Paul Kalnin* (Fig. 24) und stellt die wortgetreue Wiedergabe seiner Dissertation dar, die auf Vorschlag von *Karrer* von der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich als Promotionsarbeit angenommen worden war³⁰).

Kalnin zeigt in seiner Arbeit, dass das zugesetzte Salz der Carbonsäure des entsprechenden verwendeten Anhydrids nur die Rolle eines Katalysators spielt, der ganz weggelassen oder durch andere Katalysatoren wie tertiäre Basen ersetzt werden kann³¹). Dabei ist 'die Wirkung der tertiären Base proportional zu ihrer Basenstärke', denn der wesentliche mechanistische Schritt in der *Perkin*'schen Zimtsäure-Synthese ist nach *Kalnin* die 'Enolisierung des Säure-anhydrids'³²). Die Schwäche des *Kalnin*'schen Mechanismus, auf die später auch hingewiesen wurde (vgl. Lit. in [82]), liegt natürlich in der Annahme, dass das H-Atom der Aldehyd-Gruppe in die Reaktion eingreift.

Folgt man den Veröffentlichungen in den *HCA*, so ist es offenbar der leider zu früh verstorbene *Carl Naegeli*³³), der als erster Schweizer Wissenschaftler die von *Christopher K. Ingold* in England entwickelte moderne Elektronentheorie organischer Reaktionen (vgl. [84]) in den *HCA* zur Geltung bringt. Zur Illustration geben wir hier *Naegeli*'s Formulierung der Umsetzung von Phenyl-isocyanaten mit Wasser wieder (Fig. 25) [85].

³⁰) *Kalnin* (geb. am 2.2.1886 in Sepkull, Lettland) hatte die Arbeit am 'Synthetischen Laboratorium der lettländischen Universität Riga' ausgeführt, nachdem er schon eine wechselvolle chemische Ausbildung absolviert hatte. Nach Chemie-Studien in Zürich und Karlsruhe trat er 1912 eine Assistentenstelle im Hochdrucklaboratorium von *Friedrich Bergius* an der TH Hannover an. Mit Ausbruch des 1. Weltkrieges wurde er zum Zivildienst eingezogen, durfte aber als Chemiker in dem von der Firma *Th. Goldschmidt AG* übernommenen *Bergius*'schen Laboratorium weiterarbeiten. Erst 1923 konnte er sein Studium als Diplomchemiker an der TH Karlsruhe abschliessen, nachdem er schon 1920 als Assistent im 'Synthetischen Laboratorium' an die Universität Riga zurückgekehrt war. Die aus den Ergebnissen klar und methodisch ausgeführter Versuche gezogenen Schlussfolgerungen zum Mechanismus der *Perkin*'schen Synthese müssen nicht nur *Karrer* – er bringt es in seinem Gutachten für seine Fakultät zum Ausdruck –, sondern auch das damalige Redaktionskomitee von den *HCA* überzeugt haben, denn, abgesehen von einer kurzen geschichtlichen Einführung in die *Perkin*'sche Synthese (S. 5–9 der Dissertation), wird die Dissertation im Wortlaut mit allen Formeln übernommen, nachdem *Kalnin* auf Ende des Sommersemesters 1928 promoviert worden war.

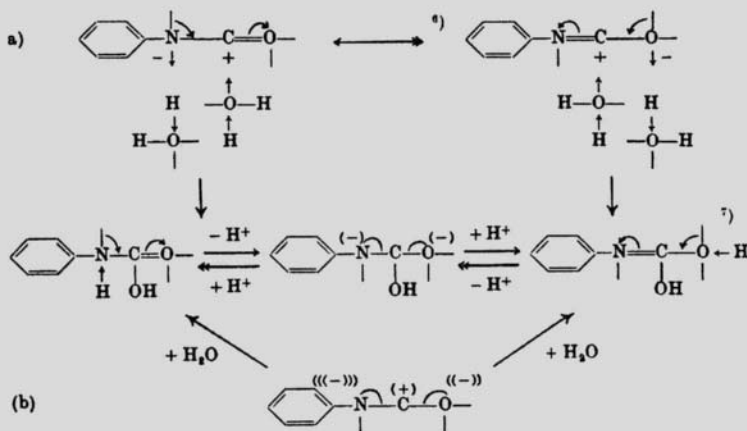
³¹) Zeitgleich mit *Kalnin*'s Arbeit erscheint eine kurze Mitteilung von *G. Bacharach* und *F. Brogan* [80], die die Wirkung von Pyridin in der *Perkin*'schen Synthese beschreibt, ohne dass aber irgendwelche mechanistischen Schlussfolgerungen gezogen werden.

³²) Noch 1936 verwarft sich *Kalnin* in den *Berichten* dagegen, dass *Kurt H. Meyer* in seiner vielzitierten Arbeit 'Über Keto-Enol-Tautomerie. VIII. Über die Bildung von Derivaten bei tautomeren Verbindungen' in den *Annalen* [81] eine Aussage über die Enolisierung des Essigsäure-anhydrids als einleitenden Schritt der *Perkin*'schen Synthese gemacht habe (was zutrifft) und beansprucht die Priorität für die Enol-Form des Säure-anhydrids ausdrücklich für sich [82].

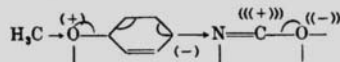
³³) *Naegeli* promovierte nach dem Tod von *Werner* 1921 bei *Karrer* und verbrachte danach als *Ramsay-Memorial-Stipendiat* ein Jahr in Oxford. Danach kehrte er an die Universität Zürich zurück, wo er sich zum Wintersemester 1925 habilitierte (vgl. [83]). Vier Jahre später wurde er Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut, und 1931 wurde ihm der Professorentitel verliehen. Er starb 47jährig vor fast genau 50 Jahren. Seine weitreichende Bearbeitung der 15. Auflage von *C. Oppenheimer*'s 'Grundriss der organischen Chemie' (*Georg Thieme*, Leipzig 1938) macht von der 'Elektronenformulierung, ... jener neuen Symbolik' Gebrauch.

Fig. 25

Die Wasseranlagerung an das Phenylisocyanat kann durch folgende Reaktionsformeln („Elektronenformeln“ im Sinne von *Robinson, Ingold, Arndt* u. a.) wiedergegeben werden⁴⁾, wenn wir a) den mesomeren Zustand durch die Grenz-Zustände charakterisieren, b) den mesomeren Zustand, den Zwischenzustand der Isocyanat-Molekel durch das entsprechende Symbol *Ingold's*⁵⁾ charakterisieren:



Damit ist uns auch die Substituenten-Reihe sofort verständlich: Das para-ständige Methoxyl bewirkt eine Verschiebung der oben wiedergegebenen Resonanz-Lage der Isocyanat-Molekel etwa im Sinne folgender Formel:



wenn auch, aus Gründen der Oktett-Regel, der elektronenliefernde Mesomerie-Effekt (+ M-Effekt¹⁾) der Methoxylgruppe nur als Elektronendruck (induktiv) sich auf den Stickstoff und damit auf den Carbonyl-Kohlenstoff auszuwirken vermag²⁾. Die Verschiebung des mesomeren Zustandes bedeutet eine Abschwächung des elektrophilen (des Säure-) Charakters des Isocyanats und dementsprechend eine Benachteiligung der „Neutralisationsreaktion“ mit dem Sauerstoff des Wassers (Methanols): 4-Methoxy-phenylisocyanat setzt sich mit Wasser (Methanol) langsamer zur Carbaminsäure (zum Methylester) um als das Carbanil.

In früheren Arbeiten in den *HCA*, die bis ins Jahr 1928 zurückreichen, hat sich *Naegeli* mit einer vereinfachenden Modifikation des *Curtius*'schen Säureazid-Abbaus beschäftigt, die es ihm erlaubte, Naturstoffe auf einfache Weise abzubauen (*Fig. 26*) [86].

Fig. 26

Ein modifizierter *Curtius*'scher Abbau VI.
Der Abbau der Chaulmoograsäure, der Hydnocarpussäure und
ihrer Dihydro-Derivate

von *C. Naegeli* und *Ester Vogt-Markus*.

(10. XII. 31.)

Das Bild des Ablaufs chemischer Reaktion verfeinert sich zweifellos ganz allgemein in den 30er Jahren. Ein Beispiel dafür ist die sehr klare Formulierung und Beschreibung des Mechanismus der (*Z/E*)-Isomerisierung von Ethylen-Derivaten in Gegenwart von Br₂ oder I₂ unter Belichtung durch *Alfred Berthoud* (Fig. 27) [87]³⁴). Heute, 60 Jahre später, würden wir bestenfalls noch 'Pünktchen' hinzufügen, um den radikalischen Verlauf der Isomerisierung hervorzuheben.

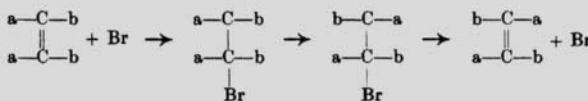
Fig. 27

Photoisomérisation de l'acide allocinnamique sensibilisée par l'iode¹⁾

par *A. Berthoud* et *Ch. Urech*.

(25. IV. 30.)

Il suffit donc pour qu'il y ait stéréomutation, qu'entre le moment où l'atome d'halogène se fixe à l'un des atomes de carbone et le moment où il s'en détache, les deux atomes de carbone aient tourné l'un par rapport à l'autre de 180°. La transformation *cis* → *trans*, sensibilisée par le brome, serait ainsi représentée par le schéma:



Mitte der 30er Jahre beschäftigt sich auch *Friedrich Fichter* [90]³⁵) mit radikalischen Acyl-Wanderungen bei der elektrochemischen Reduktion von β -Keto-estern an Pb-Kathoden, die erstmals 1907 und 1909 von *Julius Tafel* in den *Berichten* beschrieben worden waren. In drei Arbeiten [93] weist *Fichter* mit seinen Mitarbeitern nach, dass bei der *Tafel'schen* Umlagerung die Acyl-Gruppen der β -Keto-ester an das ursprüngliche Ester-C-Atom wandern, wobei die Reduktion elektrochemisch wie auch chemisch mit Pb/Na in der Regel bis zum umgelagerten Kohlenwasserstoff führt. Wir bilden hier zur Illustration das entscheidende Experiment von *Stenzl* und *Fichter* aus ihrer dritten Arbeit [93c] zusammen mit ihren Schlussfolgerungen ab (Fig. 28).

Weitere wichtige elektrochemische Arbeiten von *Fichter* beschäftigen sich mit der *Kolbe-Synthese*³⁶) (vgl. z. B. [95]) und der anodischen Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe (vgl. z. B. [96]).

Wohl selten konnte eine wissenschaftliche Zeitschrift in einer solchen Dichte, Breite und Kontinuität über die Entwicklung eines bedeutenden Forschungsgebietes der organischen Chemie berichten wie die *HCA* über die Chemie und Eigenschaften mittlerer und grosser Kohlenstoff-Ringe sowie ihrer Hetero-Analogen. Die Arbeiten von *Ruzicka* und

³⁴) *A. Berthoud* promovierte 1897 bei *Otto Billeter* [88] in Neuenburg und habilitierte sich dort 1908 für physikalische Chemie (vgl. [89]). Nach der Emeritierung von *Billeter* im Jahr 1925 wurde er dessen Nachfolger.

³⁵) *Friedrich (Fritz) Fichter*, erster und langjähriger Präsident des Redaktionskomitees von den *HCA* (vgl. [90] [91] [92]), promovierte 1894 bei *Rudolph Fittig* in Strassburg, kam 1896 als Assistent von *Jules Piccard* nach Basel, wo er sich ein Jahr später habilitierte. 1903 erfolgte seine Ernennung zum Extraordinarius und 1911, nach dem Rücktritt von *Nietzki*¹⁵) zum Ordinarius für anorganische Chemie neben *Rupe*, der das Ordinariat für organische Chemie übernahm.

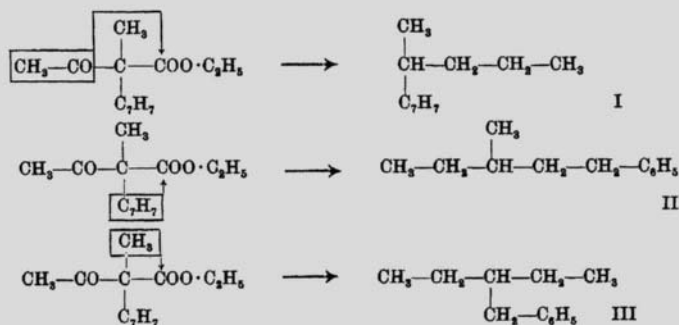
³⁶) Noch in neuester Zeit erschienen wieder Arbeiten zur Nutzbarmachung der *Kolbe-Reaktion* für die organische Synthese in den *HCA* (vgl. [94]).

Fig. 28

106. Die Strukturformel des durch elektrochemische Reduktion von Methyl-benzyl-acetessigester gewonnenen Kohlenwasserstoffs C₁₃H₁₈ (Tafel'sche Umlagerung III)

von Hans Stenzl und Fr. Fiechter.

(30. V. 37.)



Das so gewonnene β -Methyl-n-amylobenzol I siedete scharf bei 214° (740 mm, Thermometer im Dampf) wie der nach Tafel gewonnene Kohlenwasserstoff. Das daraus hergestellte Sulfamid schmolz bei 86° und gab mit dem Sulfamid aus elektrochemisch gewonnenem Kohlenwasserstoff keine Depression. Auch seine Mischungen mit den Sulfamiden aus den Kohlenwasserstoffen II und III verhielten sich wie die Mischungen des Sulfamids aus dem elektrochemisch gewonnenen Kohlenwasserstoff mit den Sulfamiden aus II und III.

Der aus Methyl-benzyl-acetessigester elektrochemisch gewonnene Kohlenwasserstoff war somit als β -Methyl-n-amylobenzol erwiesen.

seines erweiterten Mitarbeiterkreises erstrecken sich auf über 20 Jahre und behandeln die Synthese ebenso wie die systematische Erforschung ihrer physikalischen Eigenschaften und chemischen Reaktivitäten. Die erste Arbeit von Ruzicka zu diesem Thema, die auch den Impetus zur Erforschung der mittleren und grossen Ring-Systeme widerspiegelt, nämlich chemische Kenntnisse über Riechstoffe wie Moschus und Zibet (vgl. [97]) zu erlangen, erscheint 1926 in den HCA (Fig. 29) [98]. Durch die trockene Erhitzung der Th-Salze der entsprechenden Dicarbonsäuren gelingt Ruzicka, Stoll und Schinz die Syn-

Fig. 29

**Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes I.
Über die Konstitution des Zibetons**

von L. Ruzicka.

(25. VII. 24.)¹⁾

Die moschusartig riechenden, dem Tierreiche entstammenden Stoffe Ambra, Moschus und Zibet fanden schon frühzeitig Verwendung im gewöhnlichen Leben.

Fig. 30

Durch die Synthese dieser Ketone ist der Weg zur technischen Gewinnung der natürlichen Moschus- und Zibetgeruchsträger angebahnt⁴⁾. Ferner ist dadurch gezeigt worden, dass die Fähigkeit des

Kohlenstoffatoms, als Ringglied aufzutreten, bei weitem nicht so beschränkt ist, wie man es auf Grund der bisher bekannten Kohlenstoffverbindungen anzunehmen geneigt war.

these der 10- bis 18gliedrigen Cycloalkanone (Fig. 30) [99], wobei die Ausbeute des Zehnrings mit 0,1–0,2% ein Minimum erreicht, um dann stetig anzusteigen³⁷⁾. In einer späteren Arbeit im gleichen Jahr weisen *Ruzicka et al.* darauf hin, dass die Verhältnisse der Ring-Bildung zur Hauptsache als Resultate zweier Faktoren aufzufassen sind, nämlich der Bildungstendenz, namentlich der kleinen Ringe (Entropie-Faktor) und der Bildungstendenz der spannungsfreien Ringe (Enthalpie-Faktor). *Ruzicka et al.* verdeutlichen diese Zusammenhänge mit einer qualitativen, später viel zitierten graphischen Darstellung (Fig. 31) [104]. Der 'tatsächliche' Kurvenverlauf wird durch die genaue

Fig. 31

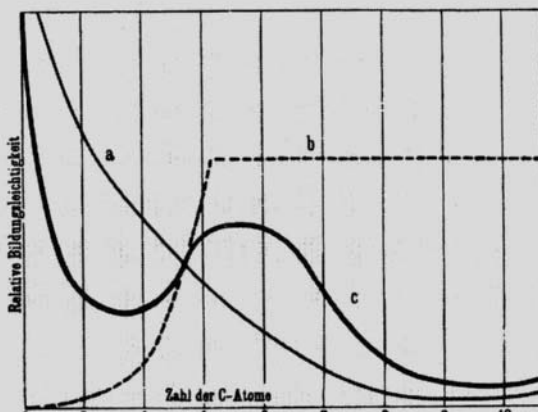


Fig. 3

- Hypothetische relative Bildungsleichtigkeit einer intramolekularen C–C-Bindung, abgeleitet aus der Entfernung der C-Atome in der Kette.
- Hypothetische relative Bildungsleichtigkeit der Kohlenstoffringe, abgeleitet aus dem Bau des Kohlenstoffatoms.
- Tatsächliche relative Bildungsleichtigkeit der Doppelbindung und der Kohlenstoffringe.

³⁷⁾ In den darauffolgenden Jahren synthetisieren *Ruzicka* und Mitarbeiter unter Anwendung der 'Metallsalz-De-stillation nach *Ruzicka*' (vgl. [100]) und Einsatz verschiedener Metall-Salze (Y, Ce, Th) vielgliedrige Kohlenstoff-Ringe bis zur Gliederzahl 32, teils als Mono-, teils als Diketone, die durch *Clemmensen*-Reduktion stufenweise bis zum Kohlenwasserstoff abgebaut werden. 1930 wird in den *HCA* zusammenfassend über alle erhaltenen Ring-Systeme und ihre physikalischen Daten vergleichend berichtet [101]. 1933, dem Jahr, in dem *Karl Ziegler* und Mitarbeiter das Gebiet der vielgliedrigen Ringsysteme durch die intramolekulare *Thorpe*-Reaktion unter Anwendung des Verdünnungsprinzips (*Ruggli-Ziegler*-Prinzip!) erschliessen [102], erscheint die XXIV. Mitteilung über Kohlenstoff-Ringe von *Ruzicka* und *Stoll*, die die Synthese und die Eigenschaften des 23gliedrigen Ring-Systems beschreibt [103].

kinetische Verfolgung der Ringschlussreaktion von ω -Bromoalkylaminen von *Freundlich* und *Salomon*³⁸⁾ [105] und dann vor allem durch *Salomon* [106] auch für die Kinetik der Bildung mittlerer bis grosser Aza-Ringe [107] belegt (*Fig. 32*)³⁹⁾.

95. Die Kinetik der Bildung vielgliedriger Ringe.

3. Mitteilung zur Kenntnis der Bildungsleichtigkeit cyclischer Imine³⁾

von G. Salomon.

(28. V. 36.)

Die Geschwindigkeit der Umlagerung von Halogenalkylaminen zu den Halogenhydraten cyclischer Imine verläuft über einen sehr breiten Konzentrationsbereich in verdünnten Systemen nach der ersten Ordnung. Dies ist keineswegs selbstverständlich: *a priori* ist es ebenso wahrscheinlich, dass die Geschwindigkeit solcher Reaktionen in wässrigen Lösungen von der Alkalikonzentration abhängt. Es bedurfte daher erst der eingehenden, reaktionskinetischen Studien von *H. Freundlich* und Mitarbeitern, um für die verschiedensten Halogen-alkylamine die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von anderen gelösten Stoffen zu beweisen. Noch sehr viel weniger war vor auszusehen, dass diese Reaktionen auch in organischen Lösungsmitteln als einseitig vollständige, konzentrationsunabhängige und unkatalytische Reaktionen verlaufen, wenn auch mit anderer Absolutgeschwindigkeit. Um die Seltenheit derartig übersichtlicher kinetischer Bedingungen hervorzuheben, sei erwähnt, dass von einer grossen Zahl kinetisch analysierter Reaktionen nur 8 andere Reaktionen⁴⁾ gleichfalls diesem einfachen Typus zuzuordnen sind.

Fig. 32

Weitere wichtige Beiträge zur Demonstration der Abhängigkeit der Ringbildungsgeschwindigkeit von der Ringgrösse werden von *Max Stoll*⁴⁰⁾ und seinem Mitarbeiter *A. Rouvé* vor allem durch das Studium der Bildung makrocyclischer Lactone aus den entsprechenden ω -Hydroxycarbonsäuren geleistet (vgl. [108]). In ihrer ersten Arbeit in den *HCA* von 1934 (*Fig. 33*) [109] teilen sie ihre Vorstellungen zur Lacton-Bildung mit. In

³⁸⁾ *Herbert Freundlich* hatte sich am KWI für physikalische Chemie in Berlin schon vorher mit Ringbildungsgeschwindigkeiten bei Iminen beschäftigt (vgl. die Zitate in [105]). *Salomon* erweiterte diese Arbeiten offenbar bei *Freundlich* und setzte sie in Zürich bei *Ruzicka* fort, nachdem *Freundlich* in Berlin 1933 von seinen Ämtern zurückgetreten und nach England emigriert war.

³⁹⁾ In seinem Übersichtsartikel '*Les produits à odeur musquée et l'évolution de chimie mégacyclique*' von 1948 [108] vergleicht *Stoll* die von *Salomon* gemessenen Geschwindigkeiten der Imin-ringbildung mit den von ihm gemessenen Lactonisierungsgeschwindigkeiten entsprechender ω -Hydroxycarbonsäuren. Der nahezu identische Kurvenverlauf der *k*-Werte beider Reaktionen in Abhängigkeit von der Ringgliederzahl verdeutlicht den dominierenden Einfluss der schon von *Ruzicka* diskutierten 'physikalischen' Faktoren.

⁴⁰⁾ *M. Stoll* (geb. am 24.9.1899 in Zürich) studierte an der ETH-Zürich Chemie (1918–1921) und promovierte 1924 mit einer Arbeit '*Zur Kenntnis der Sesquiterpene und des α -Camphorens*' bei *Ruzicka*. Noch im gleichen Jahr erfolgte sein Eintritt in die Firma *M. Naef & Cie. S.A.*, Genf (später von der *Firmenich SA* übernommen), in welcher er von 1927 bis zu seinem Rücktritt 1967 als Forschungsdirektor tätig war. Er starb 1969.

Fig. 33

141. Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen IV¹⁾.
Die annähernd quantitative Lactonisierung von
14-Oxytetradecan-1-carbonsäure u. 15-Oxypentadecan-1-carbonsäure
 von **M. Stoll** und **A. Rouvé.**
 (9. II. 34.)²⁾

Ausgehend von den Erfahrungen, welche wir bei der Bearbeitung und Darstellung der höheren, cyclischen Ketone gemacht hatten, kamen wir zu gewissen Vorstellungen sowohl über die Natur als auch über die Darstellungsmöglichkeiten der höheren Ringe. Auf Grund dieser Vorstellungen unternahmen wir eine Reihe von Versuchen zur Umwandlung der ω -Oxysäuren in die entsprechenden Lactone. Das Resultat dieser Versuche war eine praktisch vollständige, d. h. eine mindestens 93-proz. Lactonisierung.

Nach unseren Vorstellungen wird die Cyclisation von folgenden drei Punkten beherrscht:

1. Die Reaktionsbedingungen müssen die intramolekulare Reaktion unter Ausschluss der intermolekularen Reaktion gestatten, d. h. die Abstände der reagierenden Molekeln müssen um so grösser sein, je kleiner die Reaktionsgeschwindigkeit des Ringschlusses ist.
2. Die Ringbildung ist um so glatter, je grösser die Geschwindigkeit der den Ringschluss vollziehenden Reaktion ist.
3. Damit ein glatter Ringschluss möglich ist, darf die zur Cyclisation gelangende Molekel nicht durch sterische Einflüsse an der intramolekularen Reaktion gehindert sein.

der darauffolgenden Arbeit [110] wird aufgrund kinetischer Messungen erneut die Sonderstellung der Systeme mittlerer Ring-Grösse festgestellt. Wörtlich heisst es in der Zusammenfassung der Arbeit (S. 1308 in [110]):

‘Mit Hilfe der Cyclisationskonstanten wurde gezeigt, dass der Ringschluss unter identischen Bedingungen beim 16-Ring mindestens 46mal rascher verläuft, als beim 12-Ring’.

In nachfolgenden Arbeiten beobachten *Stoll* und *Rouvé*, dass die Lacton-Bildung mit einer Gliederzahl von 9 oder 10 kaum noch eintritt. Wörtlich heisst es [111]:

‘So erhält man z. B. bei der Veresterung der 9- bis 10-gliedrigen Oxysäuren fast gar kein monomeres Lacton, dafür aber bis zu 80% Dilacton. Bei den 16-gliedrigen Oxysäuren erhält man dagegen bei gleicher Konzentration neben 70% Monolacton etwa 20% Dilacton.’

In späteren Arbeiten wenden sich *Stoll* und *Rouvé* nochmals der ‘Metallsalz-Destillation nach *Ruzicka*’ zu, um in sehr systematischer Weise den Einfluss des Metall-Ions auf die Bildung des Cyclopentadecanons zu studieren [112]. Auch gehen sie in dieser Veröffentlichung der Frage nach, ob die Bildung von makrocyclischen Salzformen (im Sinne eines *Templat*-Effektes⁴⁾; *Fig. 34*) einen entscheidenden Einfluss auf die Ring-Bil-

⁴⁾ Dass der *Templat*-Effekt, in richtiger Weise genutzt, die gezielte Synthese verschachtelter Ring-Systeme wie auch von Molekülen mit einfachen Knoten und solchen mit Knoten höherer Ordnung erlaubt, hat in neuerer Zeit sehr eindrücklich *Jean-Pierre Sauvage* gezeigt (vgl. [113]).

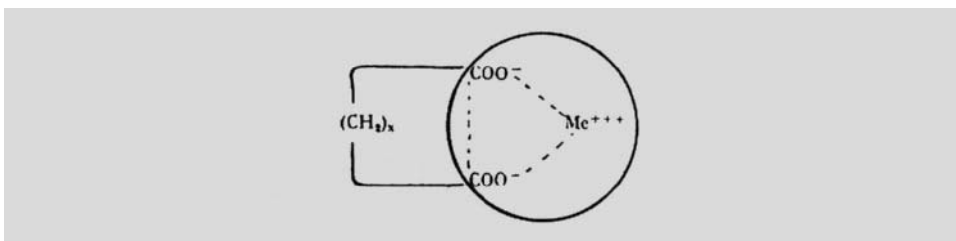


Fig. 34

dung ausübt. Dies kann nicht festgestellt werden, wohl aber werden die schon früher gemachten Erfahrungen bestätigt, dass die dreiwertigen Ionen der seltenen Erdmetalle (Ce, Y, Er) die besten Ausbeuten an Cyclodecapentanon liefern.

Zwei wichtige Beiträge zu einer wesentlichen Verbesserung der Cycloalkanon-Synthese, ausgehend von den entsprechenden Dimethyl- oder auch Monomethyl-estern der Dicarbonsäuren werden gleichzeitig von **Vladimir Prelog** (vgl. [114]) und Mitarbeitern [115] und **Stoll** und Mitarbeitern [116] 1947 in den *HCA* veröffentlicht (Fig. 35)⁴². Es

209. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.
(43. Mitteilung¹)).
Ein Herstellungsverfahren für vielgliedrige Cyclanone²
von **V. Prelog, L. Frenkiel, Magrit Kobelt und P. Barman.**
(11. VII. 47.)

225. Synthèse de produits macrocycliques à odeur musquée.
(2ème communication¹)
Sur une amélioration de la préparation des acyloïnes cycliques²
par **M. Stoll et J. Hulstkamp.**
(10 II 44)³)

Fig. 35

handelt sich um die Verbesserung des ursprünglich von *V. L. Hansley* entwickelten Verfahrens der intramolekularen Acyl-Kondensation von Dicarbonsäure-estern mit feinverteiltem Na-Metall in heissem Xylol, das vor allem auch sehr gute Ausbeuten der cyclischen Acyloine mit mittlerer Gliederzahl liefert. Die von *Prelog* gegebene Erklärung

⁴²) In der Arbeit von *Prelog et al.* findet sich folgende, von *Ruzicka* gezeichnete Anmerkung (Fussnote 2 in [115]): 'Als es sich vor einigen Monaten herausgestellt hatte, dass sich in meinem weiteren Mitarbeiterkreise sowohl *M. Stoll* im Laboratorium der Firma *Firmenich & Cie. in Genf* (vgl. S. 1815, 1822, 1837 dieses Faszikels) als auch *V. Prelog* im Zürcher Laboratorium mit der Herstellung der cyclischen Acyloine und deren Umwandlung in Cyclanone unabhängig voneinander beschäftigen, wurde gleichzeitige Publikation der Ergebnisse beschlossen. Obwohl sich die Abhandlungen der beiden Arbeitsgruppen naturgemäss teilweise überschneiden, ergänzen sie sich andererseits in theoretischer und experimenteller Hinsicht und vervollständigen so unsere Kenntnisse dieses für die Chemie vielgliedriger Ringverbindungen ausserordentlich wichtigen Gebietes'.

für den erleichterten Acyloin-Ringschluss beim 'Hansley-Prelog-Stoll'-Verfahren (vgl. [117]) bilden wir im Wortlaut ab (Fig. 36)⁴³⁾.

Fig. 36

Die Erklärung, warum der Ringschluss bei der Acyloin-Kondensation so glatt verläuft, liegt wahrscheinlich darin, dass es sich um eine heterogene Reaktion handelt, die sich an der Metalloberfläche abspielt.

Wir stellen uns den Vorgang ungefähr so vor, wie er in der Fig. 1 grob schematisch dargestellt ist¹⁾.

Die beiden endständigen, elektrophilen Kohlenstoffatome der α, ω -Dicarbonsäure reagieren mit der von Elektronen besetzten Oberfläche des Natriums und werden von ihr festgehalten (Phase I).

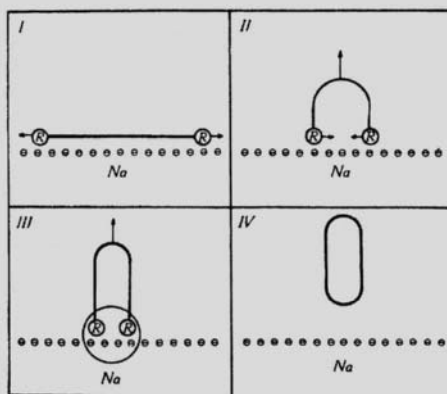
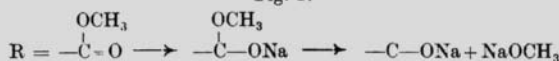


Fig. 1.



Es sei noch kurz auf die grundsätzlich andere Möglichkeit der Konstruktion von Ring-Systemen, nämlich der durch Ring-Erweiterung eines vorgegebenen Ring-Systems eingegangen. Ruzicka und Mitarbeiter haben schon früh von dieser Möglichkeit durch Anwendung der Demjanow-Umlagerung (vgl. [119]) und später der Tiffeneau-Umlagerung (vgl. [120] sowie [121]) Gebrauch gemacht⁴⁴⁾. Zu dieser Zeit greift Placidius A. Plattner⁴⁵⁾ auf ein erstmals von Walter Hückel und Mitarbeitern [124] für die Synthese

⁴³⁾ Eine nochmalige deutliche Verbesserung und Ausweitung erfuhr der Acyloin-Ringschluss durch die Variante von K. Rühlmann (vgl. [118a]), bei der die Kondensation mit Na-Metall in Gegenwart von Trimethylsilylchlorid vollzogen wird, was auch den Aufbau von Vierring-Acyloinen in Form ihrer entsprechenden Trimethylsilyl-ether erlaubt (vgl. [118b]).

⁴⁴⁾ Über eine weitere, mechanistisch interessante anionische Ringerweiterungsreaktion um ein C-Atom berichten in den 40er Jahren in den HCA auch C. W. Shoppee und D. A. Prins [122].

⁴⁵⁾ P. A. Plattner (vgl. [123]) promovierte 1929 bei Emile Cherbuliez in Genf, war dann bis 1937 als Forschungschemiker in der Firma L. Givaudan & Cie. SA, Genf-Vernier, tätig, um danach in die Arbeitsgruppe von Ruzicka einzutreten. Er habilitierte sich zum Sommersemester 1941 an der ETH-Zürich. 1942 wurde ihm der Professorentitel verliehen, und zum Wintersemester 1945 erfolgte seine Ernennung zum Extraordinarius für spezielle organische Chemie – ein Amt, das er bis Ende Wintersemester 1951 ausübte, um danach in die F. Hoffmann-La Roche AG als Leiter der Konzernforschung einzutreten.

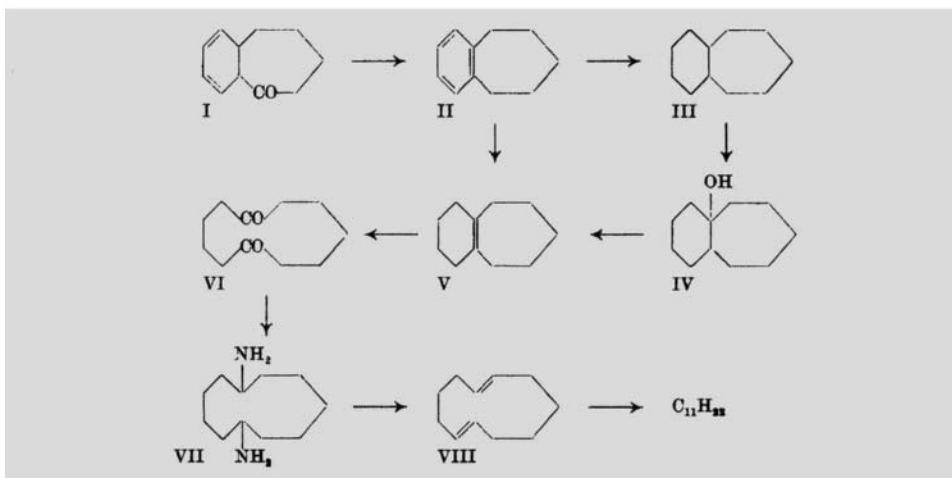
von Cyclodecan entwickeltes Verfahren zurück, um den letzten noch fehlenden Kohlenwasserstoff mit mittlerer Ringgliederzahl, das Cycloundecan, herzustellen (Fig. 37) [125].

94. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.
(35. Mitteilung¹⁾).

Über die Herstellung von Cyclo-undecan aus Benzo-suberan
von **Pl. A. Plattner.**
(30. III. 44.)

Cyclo-undecan-Derivate sind nach den gebräuchlichen Cyclisierungsmethoden bekanntlich nur schwierig zugänglich. Sowohl nach dem ursprünglichen Verfahren von *L. Ruzicka*²⁾ als auch nach der Methode von *K. Ziegler*³⁾ wird Cyclo-undecanon aus der Dekamethylen-dicarbonsäure bzw. aus deren Dinitril nur in verschwindend kleiner Ausbeute erhalten. Cyclo-undecan ist deshalb der einzige bis jetzt noch unbekannte Kohlenwasserstoff in der Reihe der Polymethylene mit 3–18 Kohlenstoff-Atomen.

Fig. 37



Das Verfahren der oxidativen Spaltung der zentralen (C=C)-Bindung eines Bicyclus, von dem der eine Ring eine synthetisch leicht handhabbare Gliederzahl von 5 oder 6 besitzt, wird später zu einer allgemeinen Strategie für den Aufbau grösserer Ring-systeme. *Günther Ohloff* und Mitarbeiter haben dafür schöne Beispiele geliefert (Fig. 38) [126]⁴⁶⁾47).

⁴⁶⁾ Ein früheres Beispiel, das konzeptionell auf der geschilderten Linie liegt, wurde von *Prelog et al.* [127] in den *HCA* publiziert.

⁴⁷⁾ Der Aufbau vielgliedriger Lactone nach diesem Konzept wurde von *Manfred Hesse* und *B. Milenkov* [128] in den *HCA* beschrieben. Eine ganz allgemeine Übersicht über 'Ring Enlargement in Organic Chemistry' bietet das unter diesem Titel erschienene Buch von *Hesse* [129].

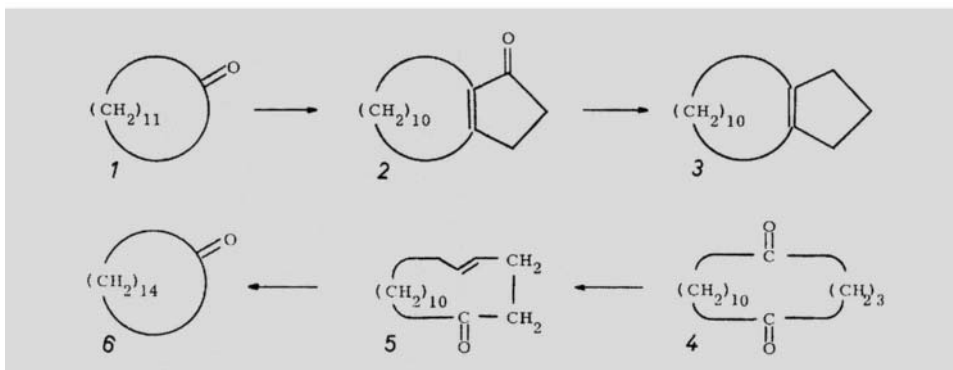
Fig. 38

70. Synthese von Exalton und racemischem Muscon aus Cyclododecanon

Vorläufige Mitteilung

von G. Ohloff, J. Becker und K. H. Schulte-Elte

(9. II. 67)



Bei der Strukturaufklärung der makrocyclischen Spermidin-Alkaloide Oncinotin, Neoincinotin und Isooincinotin machten *Hans Schmid*⁴⁸⁾ und Mitarbeiter 1974 die höchst interessante Beobachtung [131], dass sich aus einem nicht weiter trennbaren Gemisch von Oncinotin und Neoincinotin letzteres bei der Behandlung mit *t*-BuOK in siedendem Toluol selektiv in das leicht abtrennbare Isooincinotin umlagern lässt (Fig. 39).

Fig. 39

45. Über die Struktur der makrocyclischen Spermidin-Alkaloide Oncinotin, Neoincinotin und Isooincinotin

151. Mitteilung über Alkaloide¹⁾

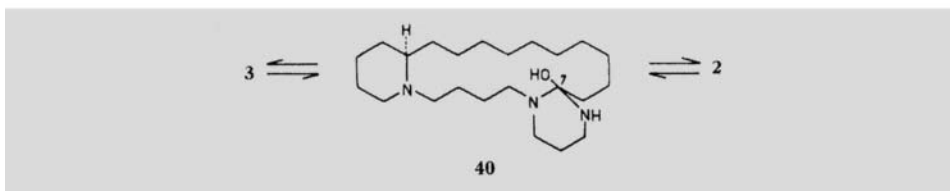
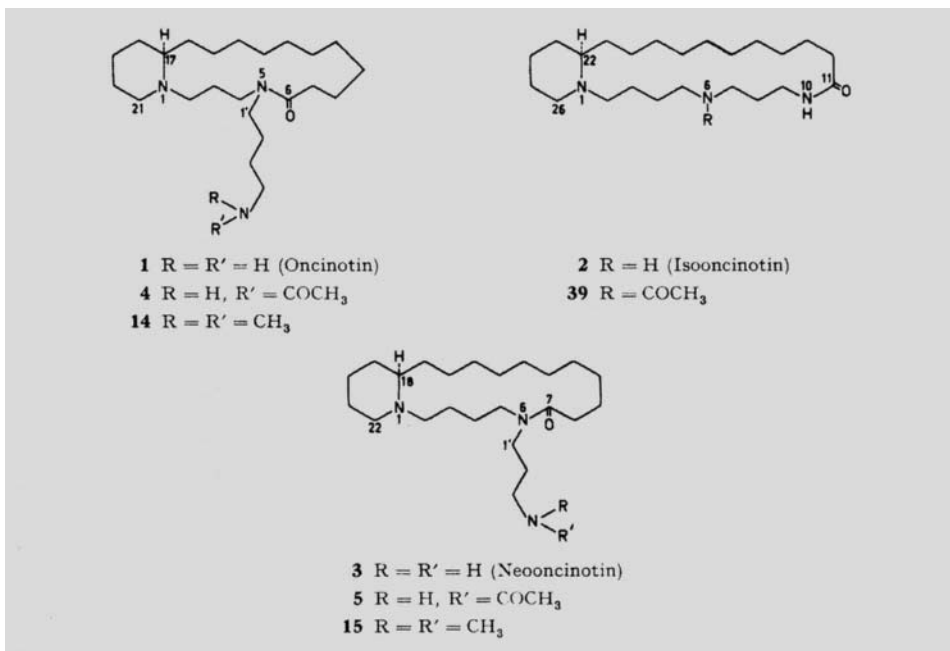
von A. Guggisberg, M. M. Badawi, M. Hesse und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität, Rämistr. 76, CH-8001 Zürich

(19. XII. 73)

⁴⁸⁾ *H. Schmid* (vgl. [130]) promovierte 1941 bei *Ernst Späth* in Wien, kam 1942 als Mitarbeiter von *Karrer* an das Organisch-chemische Institut der Universität Zürich, wo er sich 1944 habilitierte. 1947 wurde er zum Extraordinarius ernannt, verbrachte 1949 einige Monate bei *Melvin Calvin* in Berkeley/USA zur Einarbeitung in die ¹⁴C-Markierungstechniken und wurde zum Wintersemester 1959 Ordinarius und Direktor des Organisch-chemischen Institutes der Universität Zürich als Nachfolger von *Karrer*.

Fig. 39



Das erste Beispiel einer unter Ring-Erweiterung verlaufenden 'Ring-Ketten'-Tautomerie war damit aufgefunden worden, aus der sich das Konzept der repetierbaren, über bicyclische Zwischenstufen einer intramolekularen Umamidierung verlaufenden Ringerweiterungsreaktionen ergab (Fig. 40) [132]. Dieses Konzept wurde von *M. Hesse* als *Zip-Reaktion*

Fig. 40

95. Umamidierungsreaktionen an cyclischen Amino-amid-Systemen¹⁾

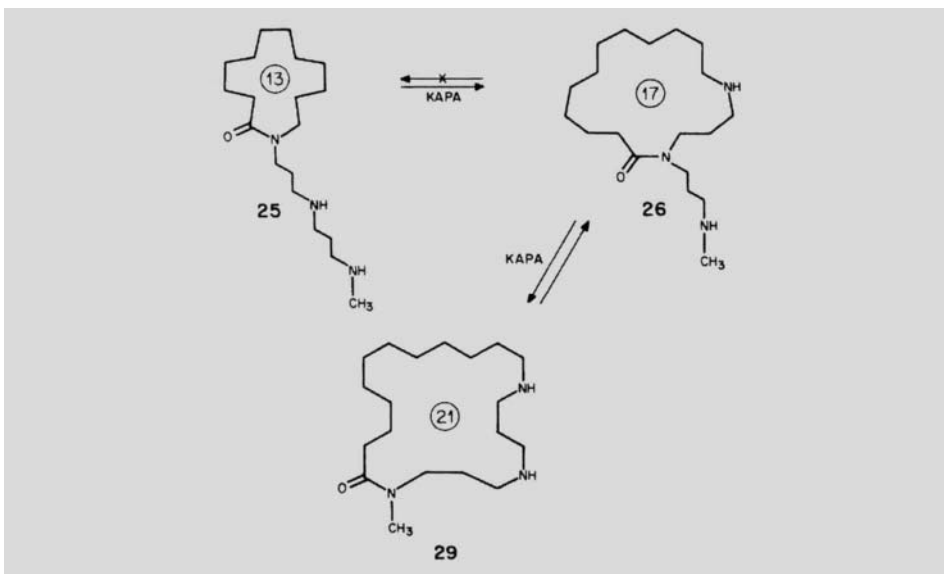
3. Mitteilung über Umamidierungsreaktionen²⁾

von **Armin Guggisberg**, **Urs Kramer**³⁾, **Christian Heidelberger**,
Ramamurty Charubala, **Euripides Stephanou**³⁾,
Manfred Hesse und **Hans Schmid**[†]

Organisch-chemisches Institut der Universität,
 Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(27. XII. 77)

Fig. 40



tion [133] weiter ausgebaut⁴⁹⁾, mit der die Synthese eines 53gliedrigen Decaazalactams gelingt (Fig. 41) [137].

Fig. 41

236. Anwendung der «Zip»-Reaktion zur Synthese eines 53gliedrigen Polyaminolactams

8. Mitteilung über Umamidierungsreaktionen¹⁾

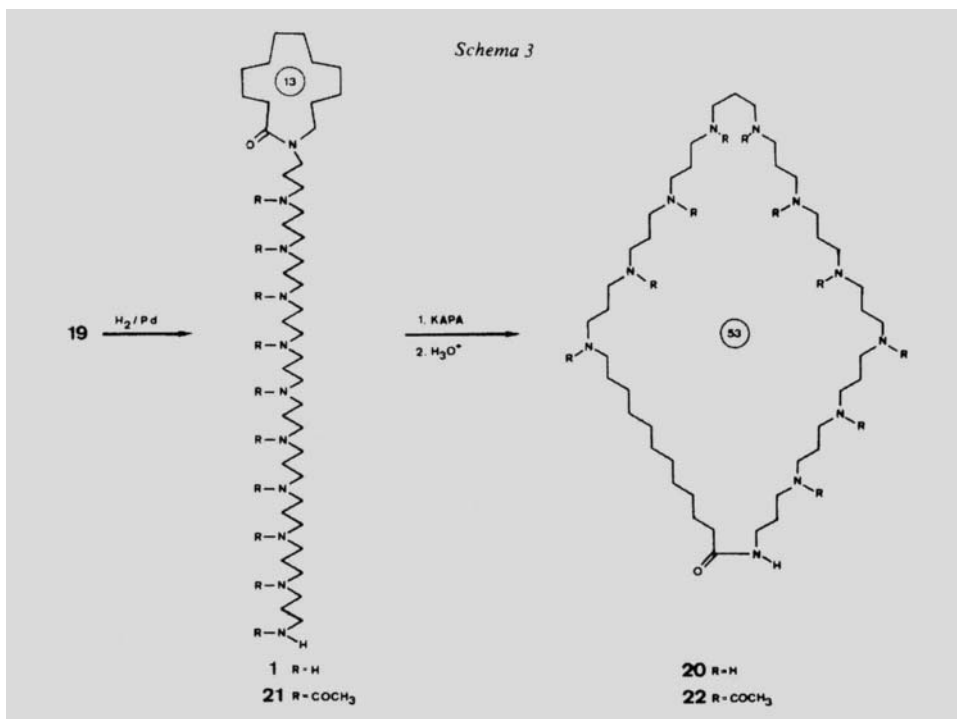
von Urs Kramer†, Armin Guggisberg und Manfred Hesse

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(11. VII. 79)

⁴⁹⁾ Übersichten und weitere Beispiele sind in [129] [134] zu finden. Repetierbare Ringerweiterungsreaktionen wurden von *H. Schmid* und Mitarbeitern auch mit [2,3]- und [3,3]-sigmatropen Umlagerungen im Ringerweiterungsschritt realisiert (vgl. [135] bzw. [136]).

Fig. 41



Die dritte Dekade. – Kaum eine andere physikalische Eigenschaft hat seit eh und je so leitmotivisch auf den Menschen und insbesondere auf den Chemiker gewirkt wie die Farbe. Das gilt auch im Hinblick auf die Färbung gewisser ätherischer Öle, welche besonders in bestimmten Fraktionen eine auffallend blaue Farbe annehmen, *‘ähnlich der einer ammoniakalischen Kupferlösung’*, wie **Friedrich Wilhelm Semmler** 1906 in seinem vierbändigen chemischen Werk über die ätherischen Öle schreibt [138]. Und in bezug auf die ätherischen Öle der *Compositae* fährt er an anderer Stelle fort [139]:

‘Matricaria Chamomilla L. liefert ein ätherisches Öl, welches seit sehr langer Zeit bekannt ist und wegen seiner auffallenden blauen Farbe bereits um die Mitte des fünfzehnten Jahrhunderts erwähnt wird (vgl. auch Saladini Asculi, Compendium aromatarorum. Venetii 1488, Index); auch in den verschiedenen Taxen des sechszehnten Jahrhunderts findet dieses Öl Erwähnung. Die erste chemische Untersuchung dürfte von Zeller aus dem Jahre 1827 (Buchner’s Reper. für die Pharm. 25 [1827], 467) herrühren.’

Den blauen Körper, den **John Hall Gladstone** [140] 1863/64 im Kamillenöl untersucht, aber auch im Wermut- und Schafgarbenöl beobachtet und der in alkoholischer Lösung bei den *Fraunhofer*’schen Linien C und D absorbiert, nennt er ‘Coerulein’. **Septimus Piesse** [141] nennt den gleichen Körper 1863 ‘Azulen’.

Im 9. Jahresband der *HCA* tritt zum ersten Mal der Name ‘Azulene’ in einer grundlegenden Arbeit von *Ruzicka* und *Rudolph* auf (*Fig. 42*) [142], die sich mit dem Chamazulenen und Guajazulenen beschäftigt und erstmals beide Verbindungen absorptionspektroskopisch vergleicht, was den *HCA* die ersten Originalspektrenabbildungen einbringt.

Fig. 42

Höhere Terpenverbindungen XXVII¹⁾. Zur Kenntnis der Azulene
 von **L. Ruzicka** und **E. A. Rudolph**²⁾.
 (29. XII. 25.)

Eine weitere Arbeit ‘Zur Kenntnis der Azulene’ von *Ruzicka* und *Haagen-Smit* erscheint 1931 [143]. Die bahnbrechende Arbeit, die das ‘Rätsel’ der Konstitution der ‘blauen bis violetten Kohlenwasserstoffe’ auflöst (vgl. [144]), erscheint 1936 in den *HCA*. Sie kommt aus dem Laboratorium der Firma *L. Givaudan & Cie. S.A.*, Genf-Vernier, vom Forschungsleiter *A. St. Pfau*⁵⁰⁾ und *Pl. A. Plattner*⁴⁵⁾ (*Fig. 43*) [146]. Ausschlagge-

Fig. 43

106. Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe. IV¹⁾.
Über die Konstitution der Azulene
 von **Alexander St. Pfau** und **Pl. Plattner**.
 (30. V. 36.)

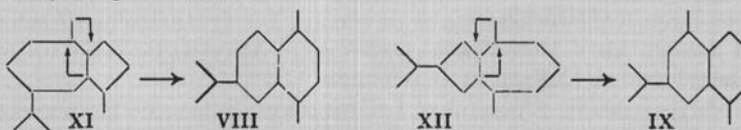
Die in vielen ätherischen Ölen vorkommenden oder durch chemische Umwandlungen aus ihnen entstehenden blauen Kohlenwasserstoffe, die man als Azulene bezeichnet, sind bis in die neueste Zeit in ihrer Konstitution unaufgeklärt geblieben, trotzdem zahlreiche Forscher derartige Öle in den Händen hatten²⁾. Erst den Arbeiten von *Ruzicka* und *Rudolph*³⁾ sowie von *Ruzicka* und *Haagen-Smit*⁴⁾ verdanken wir bedeutende Einblicke.

bend für die Strukturvorschläge für das Guajazulenen und das Vetivazulenen sind dabei u.a. die als Begleitprodukte von ihnen bei Dehydrierungsexperimenten auftretenden isomeren Naphthalin-Derivate. Die strukturellen Schlussfolgerungen der Autoren gibt *Fig. 44* wieder. Das Vorliegen eines annelierten 5/7-Ring-Systems in den Azulenen beweisen *Pfau* und *Plattner* aber auch durch die erstmalige Totalsynthese von drei neuen einfach

⁵⁰⁾ *A. St. Pfau* (vgl. [145]) promovierte, verzögert durch die Kriegereignisse, 1919 in Berlin bei *Joseph Houben*. Er arbeitete für kurze Zeit bei *Karrer* und trat noch 1919 in die Firma *L. Givaudan & Cie. SA* in Genf-Vernier ein, wo er zuerst als Betriebschemiker und später als Forschungsleiter tätig ist. Er stirbt, für alle überraschend, am 14. August 1938 im Alter von 48 Jahren.

Fig. 44

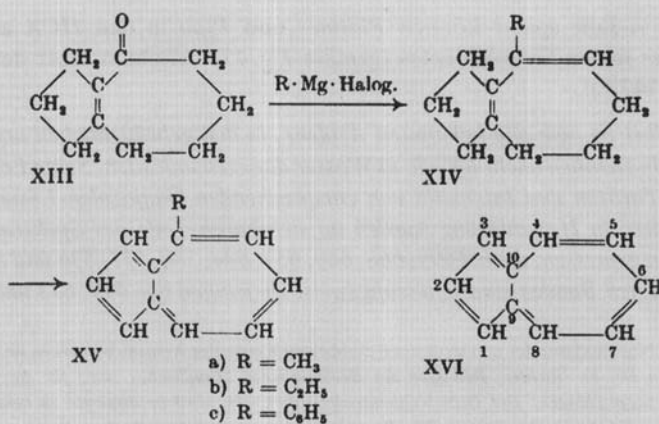
Verknüpft man diese Erkenntnis mit der Konstitution der durch Umlagerung erhaltenen Naphtalin-Kohlenwasserstoffe, so konnten folgende Formeln die Befunde gut erklären; die angenommene Umlagerung würde dann Analogien zu einer Retropinakolin-Umlagerung aufweisen.



Im Falle des Vetivazulens wurde durch Synthese des oben erwähnten Phenols das Skelett XII sichergestellt; für das Guajol ist damit das Skelett XI ausserordentlich wahrscheinlich gemacht.

substituierten Azulenen, ausgehend von dem damals bekannten Bicyclo[5.3.0]dec-1(7)-en-2-on (Fig. 45).

Fig. 45



Die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe mit 5 Doppelbindungen (XV) sind genau wie die natürlichen Azulene intensiv blau gefärbt; der Farbton einer verdünnten Lösung ist von demjenigen einer Lösung von S-Guajazulen äusserlich kaum zu unterscheiden.

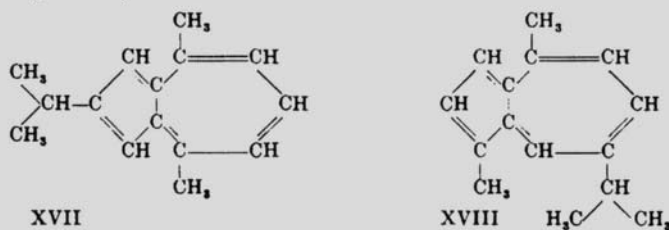
Die zusammengefassten Feststellungen, die auch den ersten Nomenklaturvorschlag enthalten, gibt Fig. 46 wieder.

Fig. 46

Diese Befunde bestätigen also das für die Verbindungen vom Azulen-Typus angenommene neuartige Ringsystem, das in einer o-Verknüpfung eines Fünfringes mit einem Siebenring besteht.

Um eine einheitliche Benennung durchzuführen, bezeichnen wir das Grundskelett XVI vorläufig als Azulen¹⁾ und leiten die Namen der anderen Kohlenwasserstoffe davon ab. Die synthetischen Azulene sind danach als 4-Methyl-azulen (XV a), 4-Äthyl-azulen (XV b) und 4-Phenyl-azulen (XV c) zu bezeichnen.

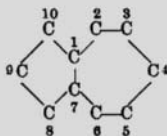
Vetivazulen ist 2-Isopropyl-4,8-dimethyl-azulen (XVII), während für S-Guajazulen die Konstitution eines 1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulens (XVIII) in Betracht kommt.



Ein gutes $\frac{3}{4}$ -Jahr später können *Plattner* und *Pfau* in den *HCA* auch über die Herstellung des reinen Grundkörpers (gemäss *Fig. 45*) berichten, über den sie sich wie folgt äussern [147]⁵¹⁾:

'Azulen selbst ist, wie alle bekannten Azulene, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Seine Lösungen sind in bezug auf Farbton und Intensität von entsprechenden Guajazulen-Lösungen kaum zu unterscheiden. In Hexanlösung wurden im sichtbaren Teile des Spektrums 9 Absorptionsbanden gemessen, die bei 699, 668, 660, 633, 604, 580, 557, 536 und 516 μ liegen. Die intensivsten Banden sind schätzungsweise diejenigen von 699, 633 und 580 μ . Die

⁵¹⁾ Bezüglich der Nomenklatur der nun strukturell etablierten Klasse der Azulene bemerken sie: 'Nach Rücksprache mit Herrn Dr. Fr. Richter, Redaktor des Beilstein'schen Handbuchs, wird für die Azulene folgende Nomenklatur vorgeschlagen: Der Grundkohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ wird in Analogie zu bekannten Beispielen (Fulvene usw.) als Azulen bezeichnet. Die Bezeichnung der natürlichen Azulene durch aus ihrer Herkunft abgeleitete Praefixe soll beibehalten werden. Synthetische Azulene sollen nach der von uns früher angegebenen Bezifferung klassiert werden, die sich an die Bezifferung des Naphthalins und Indens anlehnt. Hydrierte Systeme sind wohl am einfachsten als Hydro-azulene (mit derselben Bezifferung) zu bezeichnen. Wird jedoch die *Baeyer'sche* Nomenklatur (*Bicyclo-[0,3,5]-decan*) verwendet, so muss die Bezifferung wie folgt lauten:



Azulen muss dann als Bicyclo-[0,3,5]-decapentaen(1,3,5,7,9) bezeichnet werden.'

Absorptionskurve im ultravioletten Teile des Spektrums zeigt einen analogen Verlauf wie diejenige des Guajazulens, ist aber im Mittel um ungefähr 20 m μ nach kürzeren Wellenlängen verschoben.

Die Charakterisierung der Azulene durch ihre Absorptionsspektren, die sich wie ein 'blauer Faden' von den ersten Anfängen ihrer systematischen Erforschung an (vgl. [140] [141]) durch alle Berichte zieht, sollte in den folgenden Jahren zum wichtigsten Mittel ihrer Konstitutionsfestlegung werden. Ein schönes Beispiel dafür ist die Arbeit von *Plattner* und *Lemay* [148], in der sie sich 'Über das Kohlenstoff-Gerüst des Guajols und des Guajazulens' auslassen. Es gelingt ihnen, das Guajol unter oxidativer Abspaltung der Isopropyl-Gruppe in ein Dimethylazulen zu überführen, das sie auf unabhängigem Wege nach dem 'Pfau-Plattner'-Verfahren (vgl. [149]), das zur Synthese von Vetivazulen entwickelt worden war [150], durch Umsetzung von 1,4-Dimethylindan und Diazoessigester, gefolgt von Verseifung, Decarboxylierung und Dehydrierung, ebenfalls erhalten hatten [151]. Der spektroskopische Vergleich beider Azulene ist der rigorose Beleg ihrer Identität (Fig. 47) und ein weiterer Beleg für die Struktur des Guajazulens.

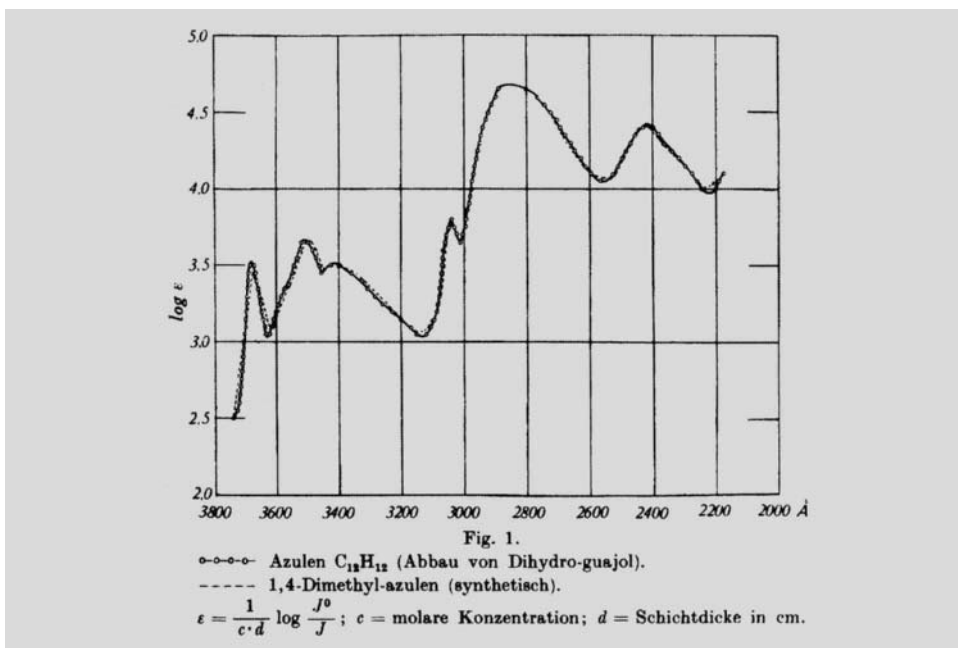
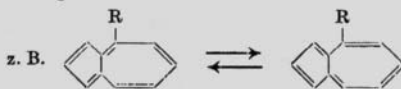


Fig. 47

Die Synthese einer Vielzahl weiterer Azulene durch die Umsetzung von Indanen mit bekannter Substituentenlage mit Diazoessigester und die präzise Vermessungen ihrer Absorptionsspektren durch *Plattner* und Mitarbeiter (vgl. z. B. [152]) sowie die an Gewicht gewinnende quantenmechanische Deutung und Überholung der klassischen Valenz-Theorie (vgl. [153] in bezug auf Azulene) lässt zur Gewissheit werden, was *Pfau* und *Plattner* in ihrer letzten Arbeit [150] noch sehr vorsichtig formulierten (Fig. 48), dass

Fig. 48

Das gesamte Verhalten der Azulene macht es übrigens wahrscheinlich, dass auch unsymmetrische Substitutionsprodukte nur in einer Form beständig sein werden:



Die Verhältnisse liegen hier wohl ähnlich wie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Eine eingehendere Diskussion dieser Fragen muss jedoch einer späteren Arbeit vorbehalten werden.

nämlich in den Azulen-Verbindungen ein neues cyclisch konjugiertes System ähnlich dem der aromatischen Kohlenwasserstoffe, insbesondere dem des Naphthalins, vorliegt. In dem zum 60. Geburtstag von *Gadient Engi*⁵²⁾ erscheinenden Sonderheft der *HCA* fasst *Plattner* in seinem Beitrag 'Konstitution und Farbe der Azulene' die Ergebnisse der Azulen-Forschung zusammen und teilt die Azulene, je nach Substituentenlage und Absorptionsspektrum im Sichtbaren, in drei Spektralgruppen ein (*Fig. 49*) [155].

Fig. 49

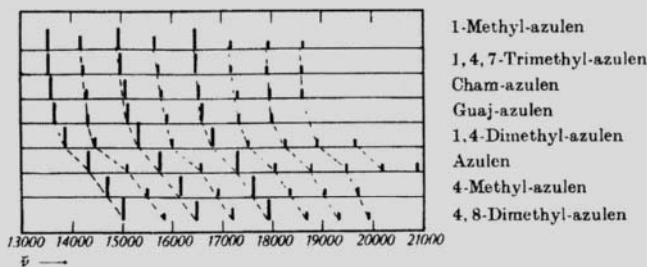


Fig. I.

Absorptionsbanden der Azulene der ersten Gruppe.

Die Wellenzahlen ($\bar{\nu}$) der Banden sind den Tabellen entnommen. Die Höhe der einzelnen Banden entspricht den beobachteten Intensitäten. Die sich entsprechenden Banden sind durch punktierte Linien miteinander verbunden.

In den 40er Jahren publizieren *Plattner* und Mitarbeiter noch weitere Azulen-Synthesen ausgehend von Cycloheptanon bzw. Cycloheptanon-1-carbonsäure-ethylester (vgl. [156] [157]). Später finden *Prelog* und *Schenker*, dass beim Überleiten von 2-Hydroxydecanon über Aluminium-oxid bei 400° ein 'tief blau gefärbtes Öl' erhalten wird, in dem sie 0,2% Azulen nachweisen können⁵³⁾. Systematische Untersuchungen zeigen dann, dass

⁵²⁾ *G. Engi* hatte das Amt des Schatzmeisters der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft seit der Herausgabe von den *HCA* inne (vgl. [154]). Er starb 1945.

⁵³⁾ *Plattner* und *Pfau* weisen in ihrer Arbeit zur Azulen-Synthese [147] darauf hin, dass schon 1893 *Johannes Wislicenus* und *W. Hentzschel* unreines Azulen in den Händen gehabt haben müssen. Bei der Herstellung von 'Adipinketon' durch trockene Destillation von entwässertem adipinsäurem Calcium erhielten nämlich *Hentzschel* und *Wislicenus* neben dem Keton ein 'im Vacuum bei 30 mm Quecksilberhöhe zwischen 135 und 145° ohne wesentliche Zersetzung siedende Flüssigkeit, die sich in der Vorlage 'als ein bläuliches, in der Färbung an Römisch-Camillenöl erinnerndes Öl' sammelte.

die Menge an Azulen bis auf etwa 20% neben etwa 5% Naphthalin gesteigert werden kann [158]. Sie schreiben dazu:

‘Die Ausbeuten ... haben eine präparative Bedeutung, und die Dehydrierung von Cyclo-decan stellt eines der einfachsten und ergiebigsten Verfahren zur Herstellung von Azulen dar. Dieses kann aus den Reaktionsgemischen, in welchen es zusammen mit Naphthalin vorkommt, leicht durch Ausschütteln mit Phosphorsäure entfernt werden.’

Die Bildung von Naphthalinen neben Azulen war immer wieder bei Dehydrierungsreaktionen beobachtet worden (vgl. [146]). Die Frage nach dem Energieunterschied des Azulen- und Naphthalin-Systems drängte sich also auf. *Perrottet, Taub* und *Briner* veröffentlichten 1940 in den *HCA* die ersten Bestimmungen der Verbrennungswärmen von Guajazulen und Cadalen als einem seiner Naphthalin-Isomeren (*Fig. 50*) [159]. Der

Guajazulène. — C₁₅H₁₈; poids moléculaire = 198,13.

	1)	2)
Poids de la substance . .	0,8770 gr.	1,1247 gr.
Elévation de température corrigée	2°, 610	3°, 340
Cal. dégagées par la combustion	2,610 × 3,440 = 8978,4 cal.	3,340 × 3,440 = 11489,6 cal.
Correction pour fil de nickel et form. de HNO ₃	— 16,0	— 16,0
	<u>8962,4</u>	<u>11473,6</u>
Chaleur de comb. par gr. subst.	10219 cal.	10201 cal.
Chaleur de comb. par mol. gr.	2024,7 Cal.	2021,1 Cal.

Cadalène. — C₁₅H₁₈; poids moléculaire 198,13.

	1)	2)
Poids de la substance . .	0,6598 gr.	0,5800 gr.
Elévation de température corrigée	1°, 933	1°, 702
Cal. dégagées par la combustion	1,933 × 3440 = 6649,12 cal.	1,702 × 3440 = 5854,9 cal.
Correction pour fil de nickel et form. de HNO ₃	— 16,0	— 15,2
	<u>6633,12</u>	<u>5839,7</u>
Chaleur de comb. par gr. subst.	10056 cal.	10069 cal.
Chaleur de comb. par mol. gr.	1992,4 Cal.	1994,4 Cal.

Fig. 50

gefundene Wert von $\Delta Q_v = 29,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist ein erster Richtwert für die grössere Stabilität des Naphthalin-Systems. Auf der Basis dieser Werte berechnen *Edgar Heilbronner* und *K. Wieland* sieben Jahre später die Resonanz-Energie des Azulens und vergleichen sie mit einer Reihe weiterer π -Systeme (*Fig. 51*) [160]. Sie weisen auch nach,

Fig. 51

Molekel	Resonanzenergie
Benzol	41 kcal/Mol
Naphtalin	77 kcal/Mol
Azulen	46 kcal/Mol
Anthracen	116 kcal/Mol
Cycloheptatrien	7 kcal/Mol
Cyclopentadien	3 kcal/Mol
Inden	39 kcal/Mol
Indan	37 kcal/Mol

dass sich Azulen beim Erhitzen auf 330° in Naphthalin umlagert [160] (vgl. auch [161]). Kurze Zeit zuvor hatten *Plattner* und Mitarbeiter [162] bei der versuchten Synthese des 1-Phenylazulens nur sein 2-Phenyl-Isomeres erhalten als Folge einer – wie wir heute wissen – (Azulen-Azulen)-Umlagerung⁵⁴). Die Autoren interpretieren sie noch als Wanderung des Ph-Kerns am intakten Azulen-Gerüst (*Fig. 52*).

Fig. 52

207. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.
(71. Mitteilung¹).
**2-Phenyl-azulen. Beobachtungen über die Wanderung
von Substituenten am Azulen-Kern**
von **Pl. A. Plattner, R. Sandrin und J. Wyss²**.
(30. VIII. 46.)

Kaum ein anderer Autor der HCA der 30er und 40er Jahre hat zu so vielen verschiedenen Forschungsgebieten der Chemie Beiträge veröffentlicht wie *Hans Erlenmeyer*⁵⁵). Von der Vielzahl seiner Veröffentlichungen, die organischen Themen gewidmet sind, erwähnen wir seine 'Studien zu einer dynamischen Stereochemie', die Versuche zu einer asymmetrischen topochemischen Synthese enthalten [168], seine 'Vergleichenden Studien mit Benzol, Thiophen und Furan' [169] und isosterer Partialstrukturen [170], in denen es um die Erweiterung des Isosterie-Begriffes geht, und die durch Arbeiten über 'Beziehungen zwischen der Struktur der Antigene und der Spezifität der Antikörper' [171] angeregt wurden. Arbeiten, die bis in die 50er Jahre hineinreichen, beschäftigen sich mit Fragen der Chemotherapie, u.a. mit dem 'Einfluss primärer Amine auf das Wachstum von Tuberkelbazillen' [172]. Sehr intensiv widmet sich *Erlenmeyer* auch der Synthese deuterierter Verbindungen

⁵⁴) Die wesentlichen Mechanismen der thermischen (Azulen-Azulen)- und (Azulen-Naphthalin)-Umlagerungen wurden erst in den 80er Jahren durch entsprechende ¹³C-Skelettmarkierungen der Azulene aufgedeckt (vgl. hierzu z. B. [163] [164] sowie auch [165]; bzgl. der thermischen Umlagerung von 1- in 2-Phenylazulen vgl. auch [166]).

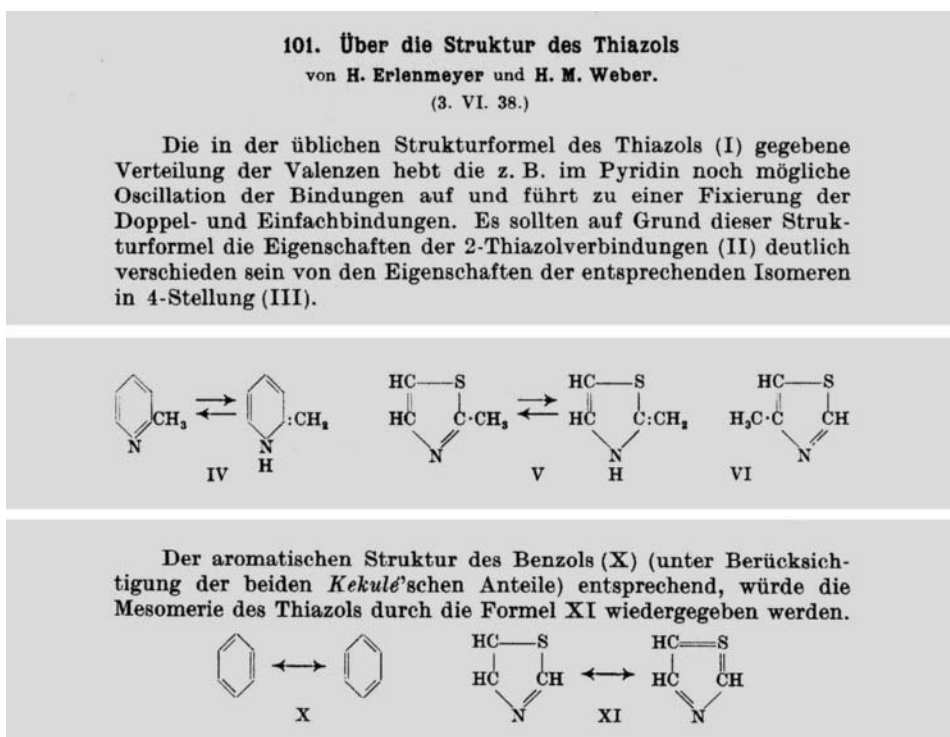
⁵⁵) *H. Erlenmeyer*, Nachfahre berühmter Chemiker, habilitierte sich 1927 an der Anstalt für Anorganische Chemie der Universität Basel und wurde dort 1933 zum Extraordinarius ernannt. Nach dem Rücktritt von *Fr. Fichter* erfolgte 1941 seine Ernennung zum Ordinarius und Vorsteher des Instituts für Anorganische Chemie (vgl. [167]).

dungen (vgl. [173] und dort zit. Lit.)⁵⁶. Von Interesse im Zusammenhang mit strukturchemischen Fragen sind seine H/D-Austauschversuche an methylierten Thiazolen (Fig. 53) [174a]. Die Tatsache, dass sowohl Me-Gruppen in 2- als auch in 4-Stellung des Thiazol-Ringes ihre H-Atome bei der Behandlung mit NaOD/D₂O bei 20° leicht gegen D austauschen, wertet *Erlenmeyer* als Ausdruck des aromatischen Charakters der Thiazole, was er durch Valenzformeln des Thiazols mit vierbindigem Schwefel zum Ausdruck bringt [174a]. Er sagt dazu:

‘Mit dieser Formulierung findet sowohl die Bindung zwischen C₄ und C₅, als aromatische Bindung ihren Ausdruck, und es erhält auch der aromatische Schwefel seine symbolische Darstellung. Das Verhalten dieses aromatischen Schwefels entspricht, worauf bereits Bamberger und auch Jacobsen hingewiesen haben, ja durchaus nicht einem Schwefel in der Bindung R–S–R.’

Durch H/D-Austauschversuche zeigt *Erlenmeyer*, dass Acetoxim bei Raumtemperatur in wässriger Lösung nicht mit seiner *N*-Hydroxyenamin-Form im Gleichgewicht steht [175]. Beim [²H₃]Acetanilid findet er, dass dessen Behandlung mit AcCl bei 140° zu einem Ac-Austausch führt [176], womit er frühere Versuche von *Amé Pictet* (vgl. [177]), der mit verschiedenen Acyl-Resten diese Austausch-Reaktion entdeckt hatte [178], bestätigt.

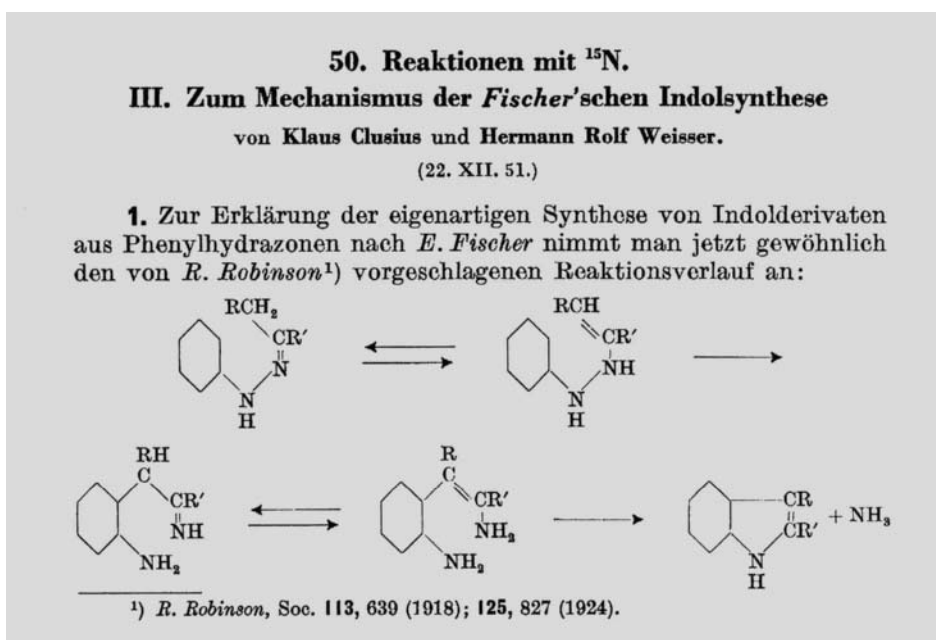
Fig. 53



⁵⁶ *H. Erlenmeyer* war einer der ersten Chemiker, der die durch H/D-Substitution hervorgerufene Asymmetrie des C-Atoms experimentell nachzuweisen versuchte. Leider führte keines seiner Experimente zum Erfolg (vgl. die in [173] zit. Lit.). Günstiger verliefen seine Versuche zur Synthese bekannter optisch aktiver Verbindungen, bei der H-Stellungen durch D-Atome besetzt sind. Ein schönes Beispiel dafür ist die Synthese von racemischer [2,3-²H₂]Weinsäure, die über ihr Natrium-Ammonium-Salz nach dem *Pasteur*'schen Verfahren der Konglomerat-Bildung in die Antipoden aufgespalten wird [173].

Die vierte Dekade. – Mit dem Nachweis des Deuteriums im Atomspektrum des Wasserstoffs Anfang der 30er Jahre durch *H. C. Urey* und die erstmalige Gewinnung von schwerem Wasser zwei Jahre darauf, war eine neue Ära der Chemie der stabilen Isotope eingeleitet worden, die sich als besonders wichtig für die mechanistische organische Chemie erweisen sollte. Eine ganz besondere weitere Förderung erhielt diese Isotopenchemie durch *Klaus Clusius*⁵⁷⁾, der 1947 an die Universität Zürich berufen wurde. Mit dem von ihm und *Gerhard Dickel* 1938 entwickelten ‘Trennröhrverfahren’ gelang *Clusius* und seinen Mitarbeitern die Anreicherung und Reinherstellung einer ganzen Reihe von stabilen Isotopen (vgl. [180]), von denen für mechanistische Untersuchungen das ¹⁵N- und ¹³C-Isotop eine besondere Bedeutung haben. Schon in einer seiner ersten Arbeiten in Zürich untersucht *Clusius* zusammen mit *H. R. Weisser* den von *Robert Robinson* vorgeschlagenen Mechanismus der *Fischer*’schen Indol-Synthese (Fig. 54) [181].

Fig. 54

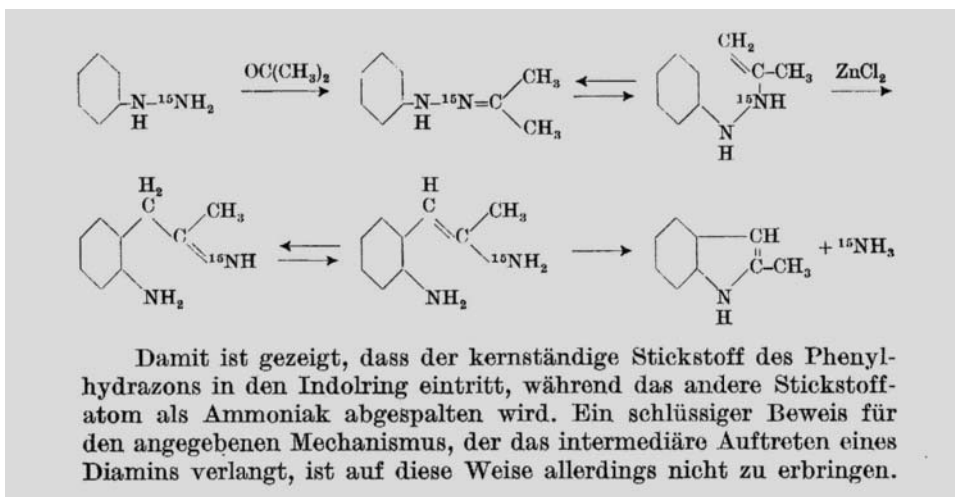


Durch Einsatz von 1-Phenyl[2-¹⁵N]hydrazin können die Autoren zeigen, dass tatsächlich das an die Ph-Gruppe gebundene N-Atom im Indol-Ring wiedergefunden wird (Fig. 55)⁵⁸⁾. In gleicher Weise können sie durch ¹⁵N-Markierung zeigen, dass auch die

⁵⁷⁾ *K. Clusius* (vgl. [179]) promovierte 1928 an der Technischen Hochschule Breslau bei *Arnold Eucken*, war als *Rockefeller Fellow* bei *C. N. Hinshelwood* in Oxford tätig und habilitierte sich 1930 an der Universität Göttingen. 1934 wurde er auf ein Extraordinariat an die Universität Würzburg berufen, dem 1936 das Ordinariat an der Universität München folgte. Als Nachfolger von *Hans v. Halban* kam *K. Clusius* 1947 an das Physikalisch-chemische Institut der Universität Zürich.

⁵⁸⁾ Den Nachweis, dass bei der *Fischer*’schen Indol-Synthese in der Tat Enhydrazine auftreten, die unter den Bedingungen der Säure-Katalyse seine ladungsinduzierte [3,3]-sigmatrope Umlagerung eingehen, bringen später *Peter Schiess* und Mitarbeiter von der Universität Basel (vgl. [182]); bezüglich weiterer mechanistischer Arbeiten zur *Fischer*’schen Indol-Synthese, s. [183].

Fig. 55



säurekatalysierte Umlagerung von 1-Phenylthiosemicarbazid in 2-Aminobenzothiazol unter Einbau des an die Ph-Gruppe gebundenen N-Atoms in den Thiazol-Ring erfolgt [181]. Für die durch Einwirkung von Anilinium-hydrochlorid erfolgende Umlagerung von Diazoaminobenzol in *p*-Aminoazobenzol können dieselben Autoren durch Verwendung von spezifisch ^{15}N -markiertem Ausgangsmaterial zeigen, dass sich auch der Grundkörper nach einem Dissoziations-/Assoziationsmechanismus in das Produkt umlagert [184].

Eine der schönsten und vom strukturechemischen Standpunkt aus wichtigsten Arbeiten von *Chusius* und Mitarbeitern ist sicher die der Untersuchung der Umsetzung von spezifisch ^{15}N -markierten Phenyl diazonium-Ionen mit Azid-Ionen in salzsaurer Lösung, bei der Phenyl-azid und N_2 gebildet wird (Fig. 56) [185a]. Die Isotopenanalyse der Produkte zeigt eindeutig, dass kein klassischer Verlauf im Sinne einer *Sandmeyer*-Reaktion vorliegt, sondern dass zur Hauptsache ein Diazonium-azid durchlaufen werden muss. Für den Nebenreaktionsweg zum Phenyl-azid war ein Pentazol-Zwischenprodukt in Betracht zu ziehen. Dieser Nebenreaktionsweg wird, wie ausführliche Versuche zeigen, durch Elektronendonoren-Substituenten am Ph-Kern gefördert und weitgehend bzw. ganz durch starke Elektronenakzeptor-Substituenten unterdrückt (Fig. 57) [185a].

In einer nachfolgenden Veröffentlichung mit *Rolf Huisgen* und *Ivar Ugi*, die aufgrund einer spontanen und verzögerten Freisetzung von N_2 bei der Reaktion von Phenyl diazonium-Ionen mit Azid-Ionen ebenfalls einen Haupt- und Nebenreaktionsweg postulieren mussten, konnte das Auftreten von Phenylpentazolen wahrscheinlich gemacht werden [186]⁵⁹).

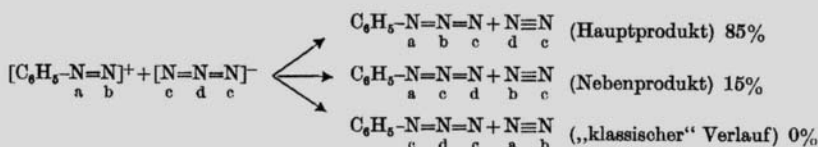
⁵⁹) Damit war ein über ein halbes Jahrhundert alter Traum von *A. Hantzsch*, über Diazonium-azide zu Pentazolen zu gelangen, Wirklichkeit geworden [187]. Die Versuche bildeten die Basis für die Herstellung kristallisierter Ph-substituierter Pentazole (vgl. [188]). Von ihrem stabilsten Derivat, dem *p*-(Dimethylamino)phenylpentazol, wurde 1983 von *Jack D. Dunitz* und *John D. Wallis* eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt [189]. Der direkte Strukturnachweis für das Pentazol-System in Lösung wurde von *Wolfgang von Philipsborn* und Mitarbeitern mittels ^{15}N -NMR-Spektroskopie geliefert [190].

176. Reaktionen mit ^{15}N .XXIII. Bildungsmechanismus der Arylazide durch die Diazoreaktion¹⁾

von Klaus Clusius und Max Vecchi.

(20. VI. 56.)

1. Vor 2 Jahren haben wir gezeigt, dass die Bildung von Phenylazid aus Diazoniumsalz und Azid-Ion ganz anders verläuft, als man auf Grund von Analogieschlüssen erwartet hätte²⁾. Durch Markierung mit ^{15}N wurde nämlich bewiesen, dass es sich um eine gegabelte Reaktion³⁾ handelt und dass folgende Verteilung auf die Reaktionswege zu einem Gemisch isotopisomerer Phenylazide führt:



Die in der letzten Zeile angegebene Gruppierung der N-Atome entspricht dem klassischen Verlauf der Diazoreaktion nach *Griess & Sandmeyer*. Dabei wird der Diazostickstoff eliminiert und das Anion setzt sich an seine Stelle. Diese Reaktion tritt aber im vorliegenden Falle überhaupt nicht ein.

Statt dessen entsteht vornehmlich ein Produkt, das offenbar mit dem Auftreten eines labilen, linearen Pentazenderivates I verknüpft ist, aus dem es durch Abspaltung von Stickstoff an der gestrichelten Stelle hervorgeht. Unsere neuen Versuche haben nichts beigebracht, was dieser Auffassung widerspricht. Wir behalten daher der Kürze halber den Ausdruck „Hauptprodukt“ für das so gebildete Isomere bei.



¹⁾ XXII: Chem. Ber. **89**, 681 (1956).

²⁾ K. Clusius & H. Hürzeler, Helv. **37**, 798 (1954).

³⁾ Gegabelte Reaktionen s. K. Clusius, Z. Elektrochem. **58**, 586 (1954).

Weitere reaktionsmechanistische Arbeiten von *Clusius* beschäftigen sich mit der thermischen Zersetzung ^{15}N -markierter Hydrazine [191] sowie der Bildung und Struktur von Aryl-aziden [192] und Diazoessigester [193].

1931 erscheint in den *HCA* von *Ruzicka* und *J.B. Bujijs*, aufbauend auf einer früheren Untersuchung von *P. Petrenko-Kritschenko* und *W. Kantscheff* [194], eine Arbeit, die der

Fig. 57

Tabelle 9.
Anteil des Hauptprodukts Ar-N=¹⁵N=N bei der Diazoreaktion in %

$$[\text{Ar}-\text{N}=\text{N}]^+ + [\text{N}=\text{N}=\text{N}]^- \begin{cases} \rightarrow \text{N}\equiv\text{N} + \text{Ar}-\text{N}=\text{N}=\text{N} \text{ (Hauptprodukt)} \\ \rightarrow \text{N}\equiv\text{N} + \text{Ar}-\text{N}=\text{N}=\text{N} \text{ (Nebenprodukt)} \end{cases}$$

(Ar-N= ¹⁵ N)	Berechnet aus			Mittel % Hauptprodukt
	Stickstoff (4+5)	Ammoniak (2)	Stickstoff (2+3)	
p-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄ -	73,9	72,5	—	73,2
p-H ₃ C-C ₆ H ₄ -	82,1	80,1	—	81,1
C ₆ H ₅ -	82,7	84,5	82,7	83,3
p-Br-C ₆ H ₄ -	85,5	85,5	—	85,5
m-O ₂ N-C ₆ H ₄ -	90,4	—	90,0	90,2
m-Cl-C ₆ H ₄ -	93,1	—	92,1	92,6
p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -	95,3	—	96,0*	95,7
2,4,6-Br ₃ -C ₆ H ₂ -	98,0	—	97,5	97,8
o-O ₂ N-C ₆ H ₄ -	100,0	—	99,7	99,8
2,4-(O ₂ N) ₂ -C ₆ H ₃ -	100,0	—	—	100,0
*) berechnet aus Stickstoff ($\frac{1}{2}(1+3)+2$) nach				
$\frac{2\% \text{ } ^{15}\text{N}_{\text{gef.}} - 0,37}{\% \text{ } ^{15}\text{N}_{\text{m}}}$	$\frac{\% \text{ } ^{15}\text{N}_{\text{m}} - 2\% \text{ } ^{15}\text{N}_{\text{gef.}} + 0,37}{\% \text{ } ^{15}\text{N}_{\text{m}} - 0,37}$	$\frac{\% \text{ } ^{15}\text{N}_{\text{gef.}} - 0,37}{\% \text{ } ^{15}\text{N}_{\text{m}} - 0,37}$	$\frac{2\% \text{ } ^{15}\text{N}_{\text{gef.}} - 0,37}{\% \text{ } ^{15}\text{N}_{\text{m}} - 0,37}$	
$= \frac{2\% \text{ } ^{15}\text{N}_{\text{gef.}} - 0,37}{3,28}$	$= \frac{3,65 - 2\% \text{ } ^{15}\text{N}_{\text{gef.}}}{2,91}$	$= \frac{\% \text{ } ^{15}\text{N}_{\text{gef.}} - 0,37}{2,91}$	$= \frac{\% \text{ } ^{15}\text{N}_{\text{gef.}} - 0,37}{1,455}$	

Oxim-Bildung offener und cyclischer Ring-Systeme gewidmet ist (Fig. 58) [195]. In einer vergleichenden kinetischen Untersuchung zeigen sie, dass die Oxim-Bildung bei dem ersten Vertreter der mittleren Ring-Systeme deutlich langsamer verläuft als bei den kleinen und grossen Ring-Systemen, als deren Vertreter Cyclodecapentanon gewählt

Fig. 58

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XVIII¹⁾.
Über den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit cyclischer und analoger aliphatischer Ketone mit Hydroxylamin
von L. Ruzicka und J. B. Bujs.
(21. XI. 31.)

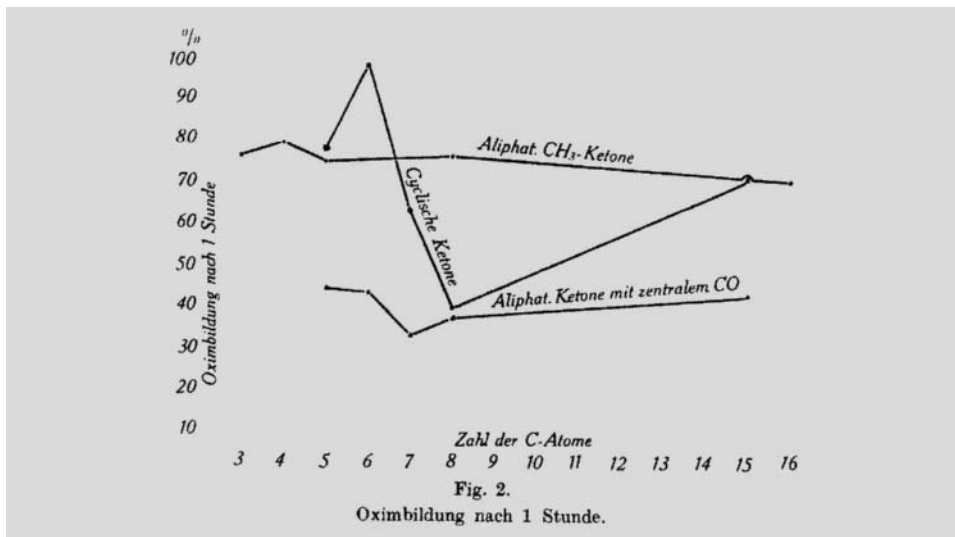
wird. Ruzicka und Bujs fassen die Resultate in einer graphischen Darstellung zusammen, die die besondere Stellung der mittleren Ring-Systeme im Vergleich zu den beiden Reihen der offenkettigen Ketone zum Ausdruck bringt (Fig. 59).

Der letzte Satz der Arbeit lautet⁶⁰⁾:

‘Da starke Maxima und Minima im Verhalten der cyclischen Verbindungen, im Gegensatz zu dem mehr kontinuierlichen Verlaufe der Eigenschaften bei den aliphatischen Analoga, schon in einer Reihe von Fällen beobachtet wurde, wird uns die Kurve der Oximbildung der cyclischen Ketone veranlassen, auch noch andere Vertreter der hochgliedrigen Ringsysteme, sowohl Ketone wie auch Alkohole, in ihrer Reaktionsfähigkeit messend zu verfolgen.’

⁶⁰⁾ Vgl. hierzu die Zusammenfassung der Arbeiten bis 1949, die Prelog gibt [196].

Fig. 59



Gut 20 Jahre später erscheint in den *HCA* in der Reihe 'Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes' als 61. Mitteilung eine Arbeit von *Prelog* und *Schenker* (Fig. 60) [197],

Fig. 60

257. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.
61. Mitteilung¹⁾.
**Über die Oxydation von Cyclodecenen zu Cyclodecandiolen-(1,6),
eine transannulare Reaktion**
von **V. Prelog** und **K. Schenker**.
(27. VIII. 52.)

die die Besonderheit der mittleren Ring-Systeme in ihrem Reaktionsverhalten in ganz neuer Art zum Ausdruck bringt. Bei der Oxidation von *cis*- und *trans*-Cyclodecen mit Perameisensäure werden Produkte erhalten, wie die stereoisomeren Cyclodecan-1,6-diole, deren Bildung nur mit einer transannularen 1,5-Hydrid-Verschiebung erklärt werden kann (Fig. 61).

Zur gleichen Zeit veröffentlichen *Arthur C. Cope* und Mitarbeiter⁶¹⁾ in USA ihre Ergebnisse der Formolyse von *cis*-Cycloocten-oxid, bei der neben dem erwarteten *trans*-Cyclooctan-1,2-diol vor allem Cyclooctan-1,4-diol erhalten wird [199]. Die Bildung des letzten Produktes kann wiederum nur durch eine transannulare Hydrid-Verschiebung

⁶¹⁾ In seiner Autobiographie bemerkt *Prelog* dazu [198]: 'I met Cope in 1951 after the ACS Diamond Meeting in New York, and exchanged information. We agreed that he would study transannular reactions with eight-membered ring compounds, and we would investigate larger rings. He was not too happy about this arrangement, and the relationship was rather cool'.

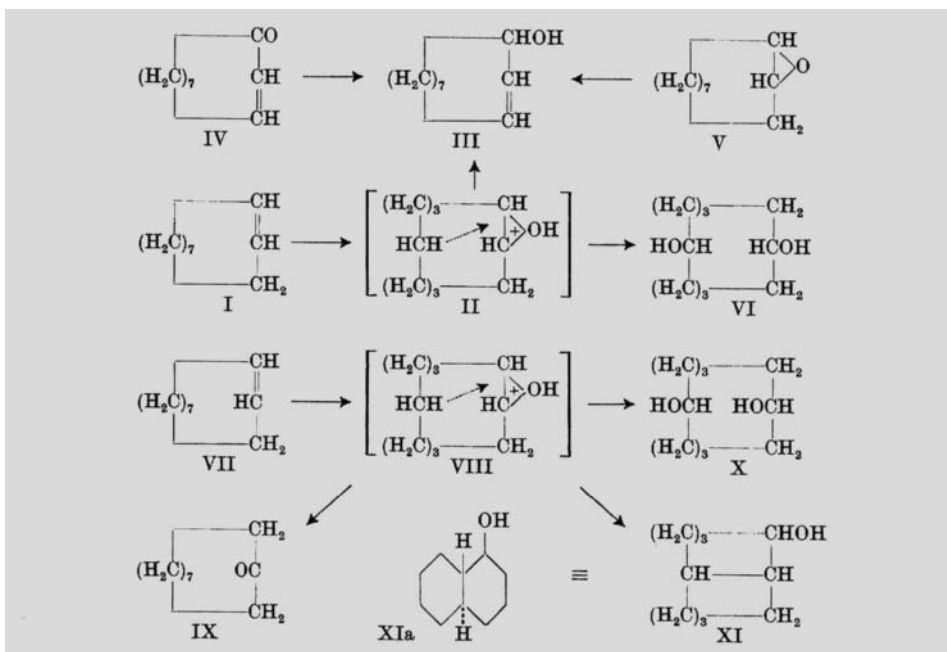


Fig. 61

erklärt werden. Damit war die Ära der transannularen Wechselwirkungen bei den 8- bis 11gliedrigen Ring-Systemen eröffnet⁶²). In den darauffolgenden Arbeiten in den *HCA* weist *Prelog* mit seinen Mitarbeitern transannulare Hydrid-Verschiebungen auch bei der Oxidation ('transannulare Oxidation') der stereoisomeren Cyclononene und Cycloundecene nach [201]. Bei der Oxidation der Cyclododecene werden keine transannularen Hydrid-Verschiebungen mehr beobachtet [202].

Bei der Behandlung von 1-Methylcyclodecan-1,6-diol mit 84proz. Phosphorsäure bei Raumtemperatur beobachten *Prelog* und *Küng* die Bildung von 6-Methylcyclodecanon und eines bicyclischen Kohlenwasserstoffs [203]. Durch Markierung der 6-Stellung mit Deuterium können die Autoren zeigen, dass die transannulare Disproportionierung unter 1,6-Hydrid- bzw. -Deuterid-Verschiebung erfolgt (*Fig. 62*). Eine der transannularen Disproportionierung entsprechende transannulare (Pinakol → Pinakolin)-Umlagerung wird bei den stereoisomeren 1,6-Dimethylcyclodecan-1,6-diolen nicht beobachtet [203].

Um auch bei einfach substituierten Derivaten der mittleren Ringe transannulare Reaktionen nachweisen zu können, synthetisieren *Prelog* und Mitarbeiter isotopensubstituierte Verbindungen (vgl. [200]). Von einer ganzen Reihe von Untersuchungen greifen wir die Acetolyse von [1-²H]Cyclodecyl-tosylat heraus (*Fig. 63*) [204], die ein Gemisch von deuteriertem *trans*- und *cis*-Cyclodecen liefert. Die aus dem Abbau des *trans*-Cyclodecens erhaltene D-Verteilung belegt sehr eindrücklich, dass 1,5- bzw. 1,6-Hydrid-Verschie-

⁶²) Die Forschungsergebnisse der Zeit bis 1962 fasst *Prelog* zusammen in [200].

Fig. 62

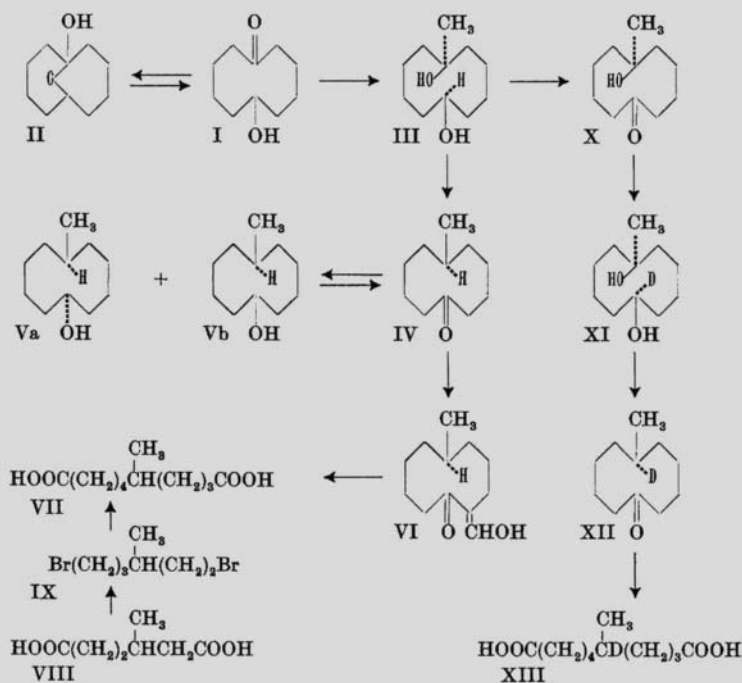


Fig. 63

24. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

75. Mitteilung¹⁾.

Über den nichtklassischen Verlauf der Acetolyse von Cyclodecyl-[1-D]-p-toluolsulfonat

von V. Prelog und S. Borčić.

(14. XII. 57.)

In einer früheren Mitteilung dieser Reihe²⁾ wurde durch Markierung mit ¹⁴C gezeigt, dass die Acetolyse des Cyclodecyl-p-toluolsulfonates, welche als Hauptprodukt ein Gemisch der beiden stereoisomeren Cyclodecene liefert, zum grossen Teil unter transanularen Hydrid-Verschiebungen verläuft. Es schien uns interessant, den transanularen Verlauf der Eliminierungsreaktion in diesem wichtigen Fall noch durch eine andersartige Markierung zu bestätigen.

Fig. 64

Deuterium-Verteilung im *trans*-Cyclodecen.

	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$
C-Atom-Paar	$\alpha + \beta$	γ	$\delta + \epsilon$
Atom-D	0,81 + 0,03	0,00	0,16

bungen stattgefunden haben müssen (Fig. 64). Die Resultate werden 1962 durch die Untersuchung der Acetolyse von $[1-^2\text{H}, 1, 2-^{14}\text{C}]$ Cyclodecyl-tosylat bestätigt und verfeinert [205].

Anfang der 50er Jahre beginnt *H. Schmid*⁶³⁾ mit seinen Mitarbeitern in exemplarischer Weise den Mechanismus der aromatischen *ortho*- und *para*-Claisen-Umlagerung durch den Einsatz spezifisch ^{14}C -markierter Allyl-phenyl-ether zu studieren⁶³⁾. In der ersten Arbeit (Fig. 65) [207] zeigen *H. Schmid* und *K. Schmid* durch die thermische

Fig. 65

235. Zur Kenntnis der Claisen-Umlagerung I.

(Versuche mit ^{14}C , 2. Mitteilung¹⁾)

von *H. Schmid* und *K. Schmid*.

(14. VIII. 52.)

Die heute allgemein angenommene Theorie über den Reaktionsverlauf der Umlagerung von Phenol- oder Enol-allyläthern zu *ortho*-C-Allylverbindungen, bekannt unter dem Namen „Claisen-Umlagerung“, basiert im wesentlichen auf folgenden Beobachtungen und Ansichten²⁾:

1. Die Umlagerungsaktion verläuft intra- und nicht intermolekular.

2. Zumindest in der Reihe der Aryl-allyläther ist die Umlagerung stets von einer Allylverschiebung der wandernden Allylgruppe begleitet, d. h. dasjenige Kohlenstoffatom, das im Äther mit dem Sauer-

stoffatom verbunden war, findet sich nach der Umlagerung in γ -Stellung des C-Allylrestes.

3. Die Claisen-Umlagerung stellt eine Reaktion erster Ordnung dar.

Umlagerung von γ - ^{14}C -markiertem Allyl-(4-methylphenyl)-ether (Fig. 66), dass auch der nicht substituierte Allyl-Rest die Wanderung in die *ortho*-Stellung intramolekular, unter Inversion der C-Atom-Abfolge eingeht⁶⁴⁾. Fig. 66 gibt einen Eindruck von dem experimentellen Aufwand, der mit jedem ^{14}C -Experiment durch die Synthese, dem Kontroll-Abbau und dem Produkt-Abbau verbunden war⁶⁵⁾.

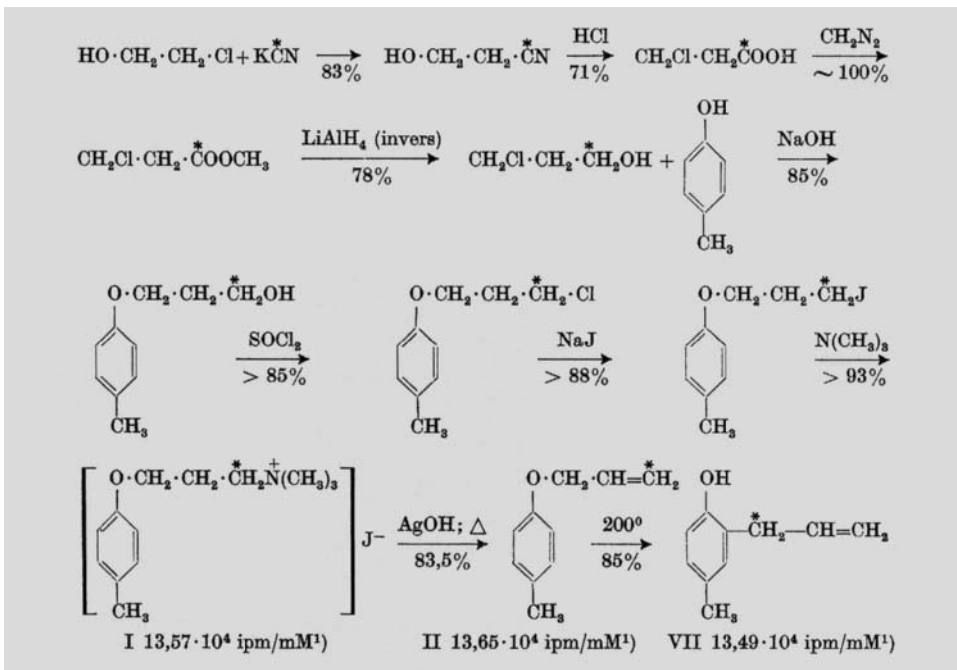
In gleicher Weise wird durch die thermische Umlagerung des γ - ^{14}C -markierten Allyl-(2,6-dimethylphenyl)-ethers – auch im Kreuz-Experiment – gezeigt [209], dass der für die

⁶³⁾ Bezüglich des Standes der Forschung auf dem Gebiet der Claisen-Umlagerung Mitte der 40er Jahre vgl. [206].

⁶⁴⁾ Vergleichbare Experimente werden im selben Jahr im *J. Am. Chem. Soc.* von *Ryan* und *O'Connor* publiziert [208].

⁶⁵⁾ *H. Schmid* erzählte seinen Mitarbeitern in späteren Jahren, dass er viele der ^{14}C -Experimente in den 50er Jahren selbst ausgeführt hatte, und in der Handhabung der kostbaren Proben so eingeübt war, dass ein Dewar-Gefäss neben ihm oder unter seinen Händen implodieren konnte, ohne dass er seine Probe fallen gelassen hätte.

Fig. 66

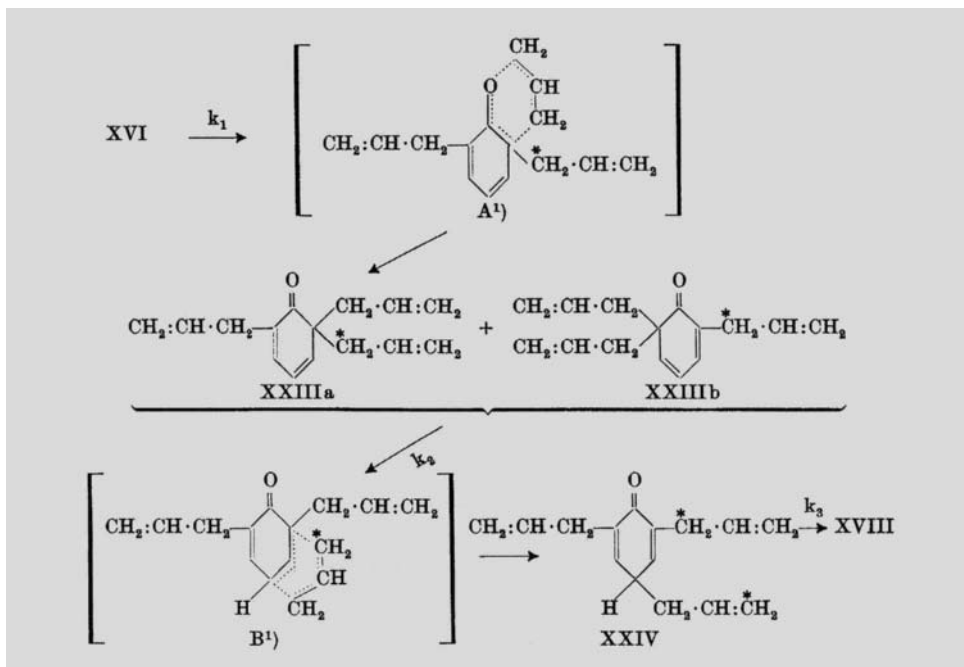


para-Umlagerung von Hurd und Pollack [210] postulierte 'doppelte, quasi-cyclische' Mechanismus, wonach der Allyl-Rest unter Inversion der C-Atom-Abfolge zuerst in die *ortho*-Stellung und von dort nochmals unter Inversion in die *para*-Stellung wandert, auch für den unsubstituierten Allyl-Rest zutreffen muss⁶⁶). Es blieb allerdings noch die Möglichkeit, dass der Allyl-Rest nach einem noch unbekanntem Mechanismus unter Retention seiner C-Atom-Abfolge in die *para*-Stellung wandern könnte. Dies führte zu dem wohl elegantesten Experiment mit einem ¹⁴C-markierten Allyl-phenyl-ether zum eindeutigen Nachweis der zweimaligen Inversion der Allyl-Kette im Verlauf der *para*-Claisen-Umlagerung [213]⁶⁷). Die Umlagerung von γ -¹⁴C-markierten Allyl-phenyl-ether, gefolgt von erneuter *O*-Allylierung und thermischer Umlagerung, führte zu einem 2,6-Diallylphenol, dessen einer Allyl-Substituent α -¹⁴C-markiert ist. Die erneute *O*-Allylierung dieses Phenols lieferte den ¹⁴C-markierten Ether (XVI in Fig. 67) für das entscheidende Umlagerungsexperiment zum ¹⁴C-markierten 2,4,6-Triallylphenol (XVIII in Fig. 67).

⁶⁶) Mit demselben ¹⁴C-markierten Allyl-(2,6-dimethylphenyl)-ether zeigten K. Schmid und H. Schmid erstmals [211], dass bei der photochemisch ausgelösten *para*-Claisen-Umlagerung eine nahezu Gleichverteilung der ¹⁴C-Markierung auf die α - und γ -C-Atome des Allyl-Restes erfolgt, was für einen radikalischen Verlauf dieser Reaktion sprach. Spätere, ausführliche Untersuchungen zur photochemischen *ortho*- und *para*-Claisen-Umlagerung, die auch CIDNP-Experimente einschlossen, zeigten, dass auch *meta*-allylierte Phenole dabei gebildet werden, und bestätigten die früheren Resultate (vgl. [212]).

⁶⁷) Wir erinnern daran, dass die gezielte *ortho*-Allylierung von 2,6-Dimethylphenol zum 2-Allyl-2,6-dimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on, dem ersten synthetisierten *ortho*-Allyl-dienon, Curtin und Crawford erst 1957 gelang [214]. Im Temperaturbereich von 75–100° lagert es sich zu ca. 75% in das entsprechende *para*-Phenol und zu ca. 25% in Allyl-(2,6-dimethylphenyl)-ether um.

Fig. 67



Beim Durchlaufen der postulierten *ortho*-Dienone **XXIIIa** und **XXIIIb** müssen sich 25% der ^{14}C -Markierung in der γ -Stellung der 4-ständigen Allyl-Gruppe befinden, was durch gezielte Abbau-Experimente bestätigt wird. Damit war erstmals der eindeutige, direkte Nachweis einer konzertiert unter Inversion der Allyl-Kette verlaufenden (*ortho* \rightarrow *para*)-Claisen-Umlagerung, auf deren nahe Verwandtschaft zur Cope-Umlagerung die Autoren hinweisen, geliefert worden.

Mit ähnlich angelegten ^{14}C -Markierungsexperimenten wird von *H. Schmid* und Mitarbeitern auch die Reversibilität der *para*-Claisen-Umlagerung dokumentiert [215]. Die Kinetik der *ortho*- und *para*-Claisen-Umlagerung wird mit ^{14}C -markierten Ethern in sehr eleganter Weise bestimmt [216].

Ebenfalls mit ^{14}C -markierten Materialien belegen *H. Schmid* und *Banholzer* durch Kreuz-Experimente die intramolekulare Natur der Baker-Venkataraman-Umlagerung [217]. Für die säurekatalysierte Decarboxylierung von Benzoylameisensäure in 97–98proz. H_2SO_4 wie auch für die thermische von Oxalessigester in Ph_2O bei $176,5^\circ$ weisen die Autoren nach, dass in beiden Fällen das gebildete CO aus der an die jeweilige Carbonyl-Gruppe gebundene Carboxy-Gruppe stammt [218].

Anfang bis Mitte der 50er Jahre klärt sich durch entsprechende Versuche von *John D. Roberts* und von *R. Huisgen* das Bild der nukleophilen Substitutionsreaktion an einfachen Halogeno-aromaten mit starken Basen wie NaNH_2 und PhLi , indem Arin-Zwischenstufen durch entsprechend substituierte oder markierte Chloro- und Fluoroaromaten nachgewiesen werden können. Ein sehr schönes Beispiel dazu ist im 38. Jahressband von den *HCA* zu finden. *Jenny* und *Roberts* berichten darin über die Wiederholung früherer Experimente von *Georg Wittig* und Mitarbeitern mit Fluoroben-

Fig. 68

143. Über den Mechanismus der Bildung von Diphenyl aus Fluorbenzol und Phenyllithium²⁾³⁾

von Erwin F. Jenny⁴⁾ und John D. Roberts.

(21. I. 55.)

Isotopenstudien haben gezeigt, dass Chlorbenzol und Kaliumamid unter Umlagerung miteinander reagieren⁵⁾. Chlorbenzol-1-¹⁴C lieferte Anilin-1-¹⁴C (III) und Anilin-2-¹⁴C (IV) in gleichen Mengen. Die äquivalente Verteilung des isotopen Kohlenstoffs in der Anilinkomplex lässt auf ein symmetrisches Zwischenprodukt schliessen. Im ersten Schritt wird Chlorwasserstoff aus I eliminiert, und Ammoniak lagert sich dann an das symmetrische „Benzyn“⁶⁾ (II) an, was die gefundene Verteilung der Radioaktivität erklärt:

zol und PhLi, die bei der Reaktion Diphenyl ergeben, mit [1-¹⁴C]Fluorbenzol (Fig. 68) [219]. Der Arin-Mechanismus erfordert die Bildung gleicher Anteile 1- und 2-¹⁴C-markierten Diphenyls, was durch entsprechend eindeutig verlaufende Abbaureaktionen nachgewiesen wird. Die Schlussworte der Autoren mit einer ersten MO-Darstellung des Arins gibt Fig. 69 wieder.

Fig. 69

Diese Tatsachen machen die Existenz von „Benzyn“ als Zwischenprodukt höchst wahrscheinlich. Wie das Modell der Elektronenstruktur (Fig. 1) zeigt, ist die Ringspannung nicht übermässig gross und kann mit derjenigen im bekannten Cyclopropenring verglichen werden.

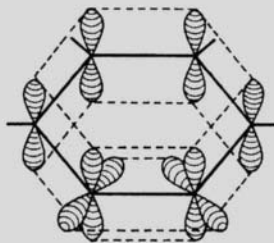


Fig. 1.

Auch der Mechanismus der Chromsäure-Oxidation sekundärer, alicyclischer Alkohole erfährt im gleichen Jahr durch eine eingehende Studie der relativen Umsetzungsgeschwindigkeit stereoisomerer Steroidalkohole eine vertiefte Deutung (Fig. 70) [220]. J. Schreiber und Albert Eschenmoser stellen fest, dass bei der Serie der epimeren 1-, 2-, 3-, 4-, 6- und 7-Hydroxycholestane sowie zwei weiteren 11-epimeren Steroidalkoholen die beobachtete Sequenz der relativen Oxidationsgeschwindigkeit *in keiner Weise mit derjenigen übereinstimmt, welche man gemäss Abschätzung der relativen 'sterischen Hinderung' der entsprechenden äquatorialen Wasserstoffatome erwarten würde; sie entspricht hingegen*

183. Über die relative Geschwindigkeit der Chromosäureoxydation sekundärer, alicyclischer Alkohole¹.)

Vorläufige Mitteilung

von J. Schreiber und A. Eschenmoser.

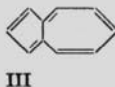
(27. VIII. 55.)

Fig. 70

völlig der Annahme, dass der Abbau an nichtklassischer Spannung in der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe der Reaktion einen dominierenden Einfluss auf die Oxydationsgeschwindigkeit ausübt'.

Wir kommen noch einmal auf jene faszinierende Klasse blauer Verbindungen zurück, die Piesse 'Azulen' nannte, und über die Plattner 1941 in den *HCA* schreibt [221]:

'Man darf es wohl als äusserst überraschend bezeichnen, dass eine Verbindung der Formel (III) eine tiefblaue Farbe besitzt. Die von Witt begründete klassische Theorie der organischen Farbstoffe, welche die Farbigekeit auf chromophore und auxochrome Gruppen zurückführt, konnte diese Erscheinung weder voraussehen noch erklären. Auch in ihrer Weiterentwicklung durch Pfeiffer, Dilthey und Witzinger gibt diese Theorie keine Deutung für die äusserst langwellige Absorption des Azulens.'



Und einige Zeilen später fährt er fort:

'Die vorstehenden Überlegungen zeigen, dass auf Grund des bekannten Vergleichsmaterials die Farbe des Azulens aus einer Formel nicht herausgelesen werden kann. Es ist aber verständlich, dass solche Ableitungen, die das Wesen des Absorptionsvorganges ausser Betracht lassen, nur innerhalb der einzelnen homologen Reihen Rückschlüsse auf die Absorption einer neuen Verbindung gestatten. Im Azulen liegt ein in chemischer und physikalischer Hinsicht durchaus neuartiges System vor, sodass reine Analogie-Schlüsse vollständig versagen müssen.'

Als nichtalternierender Kohlenwasserstoff barg das Azulen und seine Derivate noch weitere, für die Entwicklung unserer theoretischen Anschauungen wichtige Eigenschaften wie seine Löslichkeit in Mineralsäuren, z. B. in 50proz. Phosphorsäure, aus denen es sich beim Verdünnen unverändert abscheidet – ein Prozedere, das immer wieder zur Vorreinigung natürlicher und synthetischer Azulene angewendet wurde.

Im 35. Jahresband der *HCA* erscheint eine Folge von drei Arbeiten über die Basizität der Azulene in der Reihe 'Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene', von denen der 'Teil II' die 100. Mitteilung darstellt, von der wir den Titel abbilden (Fig. 71) [222]. Die Arbeiten sind der Stützung eines postulierten Protonierungsgleichgewichtes gewidmet,

Fig. 71

131. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.
 100. Mitteilung¹⁾.
Die basischen Eigenschaften der Azulene (Teil II)
 von E. Heilbronner und M. Simonetta.
 (14. III. 52.)

das wie in Fig. 72 dargestellt verstanden wird [222a]. Die dramatische Änderung des UV-Absorptionsspektrums, die mit der Protonierung einhergeht (Fig. 72), beschreiben Plattner, Heilbronner und Weber wie folgt:

‘Während Azulen im sichtbaren Spektralbereich ein Absorptionsmaximum bei 580 $\mu\mu$ besitzt ($E_{1cm}^{1m} = 349$), das für die blaue Farbe dieser Verbindung verantwortlich ist, weist das entsprechende Ion keine Absorptionsmaxima im sichtbaren Gebiet mehr auf. Die gelbe Farbe rührt von dem Ausläufer der langwelligsten Bande des Ions her, die ihr Maximum bei 352 $\mu\mu$ ($\log E_{1cm}^{1m} = 4,35$) besitzt. Es ist also, in gewissem Sinn, eine hypsochrome Verschiebung des Spektrums um 228 $\mu\mu$ eingetreten. Im Gegensatz hierzu ist beim Lösen anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Mineralsäuren fast immer eine Verschiebung nach längeren Wellenlängen beobachtet worden, wobei allerdings nie eine solch drastische Änderung des Spektrums stattfindet.’

Fig. 72

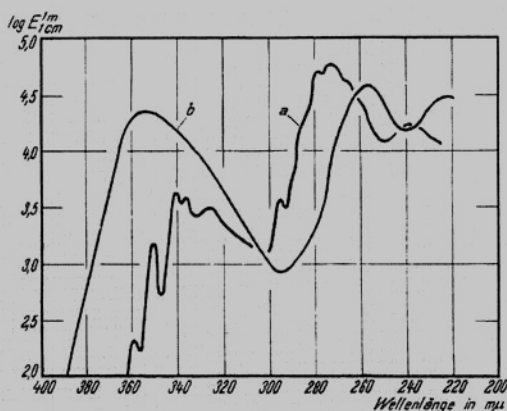
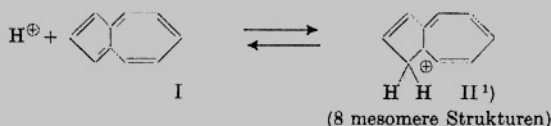


Fig. 1.

UV.-Absorptionsspektrum des Azulens.

a) in Petroläther. b) in 50-proz. Schwefelsäure.

Ein Vergleich der Umschlagsintervalle von Azulen und Guajazulen mit jenen von *o*- und *p*-Nitranilin in dem System HCOOH/Et₂O weist den beiden Azulen-Körpern eine

und *Massimo Simonetta* zeigen aufgrund einer MO-Rechnung nach dem LCAO-Näherungsverfahren – was den *HCA* die erste Säkular-determinanten-Darstellung einbringt (vgl. *Fig. 74*) –, dass unter den möglichen Azulenium-Ionen I–VI das Ion I die grösste Resonanz-Energie besitzt und dass die Verschiebung der längstwelligsten Bande nach kürzeren Wellenlängen, die beim Übergang des Azulens in das Azulenium-Ion beobachtet wird, nur durch das Ion I erklärt werden kann. Auch die grosse Basizität der Azulene wird auf der Basis der Differenzen zwischen den Resonanz-Energien der freien Kohlenwasserstoffe und ihrer konjugierten Ionen erklärt. Das Vinyltropylium-Ion war damit geboren, so dass zwei Jahre später, als *W. von E. Doering* und *R. H. Knox* über die Synthese und Eigenschaften des Cycloheptatrienyl-Ions berichten [223] und sein UV-Absorptionsspektrum beschreiben, schon auf die Arbeiten in den *HCA* zum Vergleich hingewiesen werden kann.

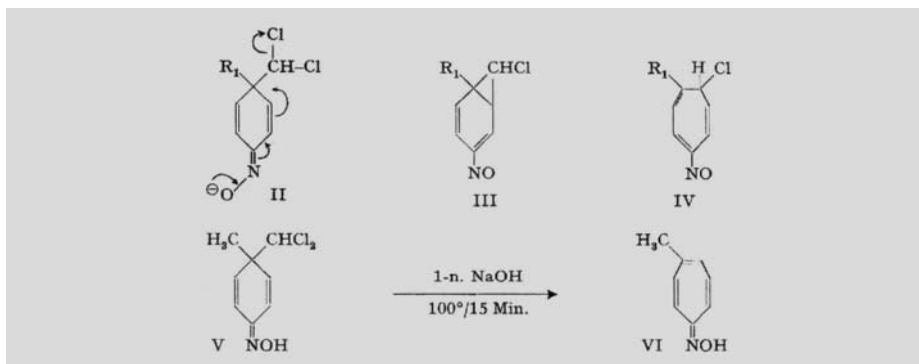
Später zeigen *Alfred Bauder* und *Hans H. Günthard*, dass Azulen, in 80proz. $^2\text{H}_3\text{PO}_4$ bei Raumtemperatur gelöst und nach 20 min mit $^2\text{H}_2\text{O}$ wieder ausgeschieden, $[1,3-^2\text{H}_2]\text{Azulen}$ bildet (*Fig. 75*) [224]. Drei Jahre danach beschreiben *van Tets* und *Günthard* in den *HCA* die Kinetik des H/D-Austausches zwischen $^2\text{H}_2\text{O}$ und Azulen in der Gas-Phase bei 140° , der ebenfalls bis zum $[1,3-^2\text{H}_2]\text{Azulen}$ führt [225].

Fig. 75

104. Deuterierte Azulene.
I. Herstellung und spektroskopische Eigenschaften
von Azulen- d_2 -(1,3)¹
 von **A. Bauder** und **Hs. H. Günthard**.
 (I. III. 58.)

Die Beschäftigung mit Azulenium-Ionen als Vinyltropylium-Systeme führte dazu, sich auch näher mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Benzotropylium-Ionen zu befassen⁶⁸). Wir bilden hier den Titel der ersten und der elften Arbeit dieser Reihe mit den jeweiligen einleitenden Worten ab (*Fig. 76*) [228] [229], die zusammenge-

⁶⁸) Der chemische Impetus war durch die Colchicin-Synthese von *Eschenmoser* und Mitarbeitern gegeben, die 1961 in den *HCA* publiziert wird [226]. In diesen Rahmen fällt auch die mechanistisch interessante, basenkatalysierte Ring-Erweiterung von Oximen der 'Reimer-Tiemann'-Dienone zu Troponoximen, über die *Eschenmoser* und Mitarbeiter 1958 in den *HCA* berichten [227]:



225. Untersuchungen in der Benzotropylium-Reihe.**I. Das 2', 3', 4', 4'-Tetramethoxy-benzotropylium-Kation**von **W. H. Schaeppi¹⁾**, **R. W. Schmid**, **E. Heilbronner** und **A. Eschenmoser**.

(13. X. 55.)

Im Cycloheptatrienylum-(= Tropylium)-Kation,



dem Stammkörper der Troponverbindungen, liegt ein nichtalternerendes, aromatisches System vor. Dieser Klasse von Aromaten kommt vom theoretischen Standpunkt aus ein besonderes Interesse zu, da in ihnen, bedingt durch das Fehlen gewisser kombinatorischer Symmetrien in den beschreibenden MO's, gegenüber den benzenoiden Aromaten ein allgemeinerer Fall eines π -Elektronensystems vorliegt.

44. Untersuchungen in der Benzotropylium-Reihe**XI¹⁾. Über den Einfluss von Alkylgruppen auf Spektrum und Basizität des Benzotropylium-Kations**von **Doris Meuche**, **W. Simon** und **E. Heilbronner**

(23. I. 59)

Ausgedehnte spektroskopische Untersuchungen an alkylsubstituierten Azulenen²⁾ zeigen, dass der Einfluss von Alkylgruppen auf die langwelligste Bande dieser Verbindungen von der Grösse und von dem Verzweigungsgrad des Alkylsubstituenten unabhängig ist. Diese Beobachtung ist innerhalb der bestehenden Theorien über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Absorptions-Spektrum in nicht alternierenden Verbindungen³⁾ gleichbedeutend mit der Behauptung, dass der spektroskopisch beobachtbare, induktiv bedingte Effekt für alle untersuchten Alkylgruppen den gleichen Wert aufweist, und dass die Hyperkonjugation nur eine untergeordnete Rolle spielt.

nommen die Zielrichtung dieser Forschungen erkennen lassen, nämlich die aus den LCAO-MO-Modellen gewonnenen theoretischen Vorhersagen über nichtalternierende π -Systeme experimentell zu überprüfen⁶⁹⁾.

Die fünfte Dekade. – Dies ist der Zeitraum, in dem **Cyril A. Grob** von der Universität Basel durch eine Fülle von Veröffentlichungen in den *HCA* die mechanistische Basis zum Verständnis der heterolytischen Fragmentierung als fundamentalem Reaktionstypus der organischen Chemie legt⁷⁰⁾. Das Grundkonzept wird schon 1955 in einer Arbeit mit *W.*

⁶⁹⁾ In die geschilderte Reihe fallen auch polarographische Reduktionen der Benzotropone [230].

⁷⁰⁾ *Grob* hat über diesen Reaktionstypus, dessen Mechanismus und stereochemischen Verlauf zusammenfassend, berichtet [231].

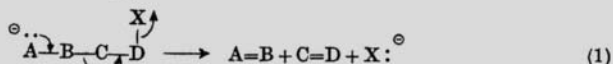
Fig. 77

72. Die 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung

von C. A. Grob und W. Baumann.

(26. II. 55.)

Eine beträchtliche Zahl scheinbar verschiedenartiger Reaktionen der organischen Chemie entspricht bei näherer Betrachtung dem folgenden mechanistischen Typus:

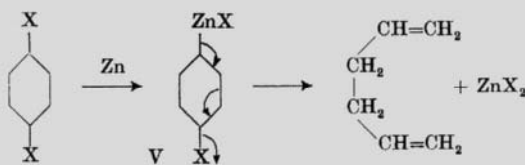


Bei diesem Vorgang wird ein vorhandenes oder während der Reaktion gebildetes anionisches Zentrum am Atom A unter heterolytischer Spaltung der Bindung zwischen B und C entladen, wobei die negative Ladung auf das Atom X übertragen wird¹⁾. Zwischen den Atomen A und B sowie C und D bilden sich, zumindest vorübergehend, Doppelbindungen aus. Von besonderer Bedeutung ist, dass die Übertra-

gung der Ladung von A auf X mit einer Fragmentierung des Atomgerüsts verbunden ist.

Baumann in den *HCA* dargelegt und an einem Modellfall studiert (Fig. 77) [232]⁷¹⁾. Der Modellfall ist die Fragmentierung von 1,4-Dibromocyclohexan, bei dessen Reduktion mit Na in Isoamyl-ether schon früher Bisallyl als Fragmentierungsprodukt beobachtet worden war. Die Synthese und Untersuchung der reinen *trans*- und *cis*-1,4-Dibromo- und 1,4-Diiodocyclohexane zeigt, dass sie in der Tat bei der Behandlung mit Zn-Staub in siedendem Dioxan in bis zu 70 bzw. 90% Ausbeute unter Fragmentierung in Bisallyl übergehen (Fig. 78).

Fig. 78



Die eigentlichen Publikationen zu Fragmentierungsreaktionen werden 1962 in den *HCA* mit einer Arbeit über die Solvolyse von γ -Aminoalkyl-halogeniden aufgenommen (Fig. 79) [234], der in kurzen Abständen zwei weitere Arbeiten folgen [235]⁷²⁾.

⁷¹⁾ Auf eine frühere, wichtige mechanistische Arbeit von Grob und Saul Winstein, dem grossen Entwickler der Carbeniumionen-Chemie, zum Mechanismus der Mutarotation von *trans*-5,6-Dibromocholestan kann hier nur hingewiesen werden [233].

⁷²⁾ Die stereoelektronischen Anforderungen der solvolytischen Fragmentierung von γ -Aminoalkyl-halogeniden werden später von Grob und Schwarz [236] an den sterisch fixierten 1-Amino-3-bromoadamantanen untersucht, die leicht zu Iminium-Ionen des 7-Methylenbicyclo[3.3.1]nonan-3-ons geöffnet werden.

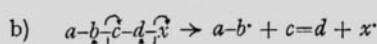
132. Fragmentierungs-Reaktionen

1. Mitteilung

Einleitung. Solvolyse von γ -Aminoalkylhalogenidenvon **C. A. Grob** und **F. Ostermayer**

(19. III. 62)

Reaktionen, bei welchen Molekeln der allgemeinen Struktur $a-b-c-d-x$ in die Bruchstücke $a-b$, $c=d$ und x zerfallen, sind als Fragmentierungen bezeichnet worden^{1) 2)}. Die Symbole a bis d stellen eine Folge von Atomen dar, welche zur Ausbildung von Doppelbindungen befähigt sind, wie Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Je nach Art der Zuordnung der Elektronen der gelösten Bindungen können a) heterolytische bzw. ionische und b) homolytische bzw. radikalische Fragmentierungen unterschieden werden.



Weitere Veröffentlichungen sind der leicht erfolgenden Fragmentierung von α -Aminoketoximen gewidmet, die bei gewissen Ketoximen schon lange bekannt waren (*Beckmann*-Reaktionen zweiter Art, *Fig. 80*) [237] (vgl. auch [238]). Durch kinetische Messungen an bicyclischen Ketoximen zeigen *Grob et al.* [239], dass die α -Aminoketoxime etwa 10^4 bis 10^8 mal rascher solvolysieren als ihre 'homomorphen' Carbavarianten (frangomerer Effekt). Die stereoelektronischen Gegebenheiten bei Fragmentierungsreaktionen wer-

287. Die Fragmentierung von α -Aminoketoximen.**BECKMANN-Reaktionen zweiter Art. I. Teil.****Fragmentierungs-Reaktionen.**4. Mitteilung¹⁾von **H. P. Fischer**, **C. A. Grob** und **E. Renk**

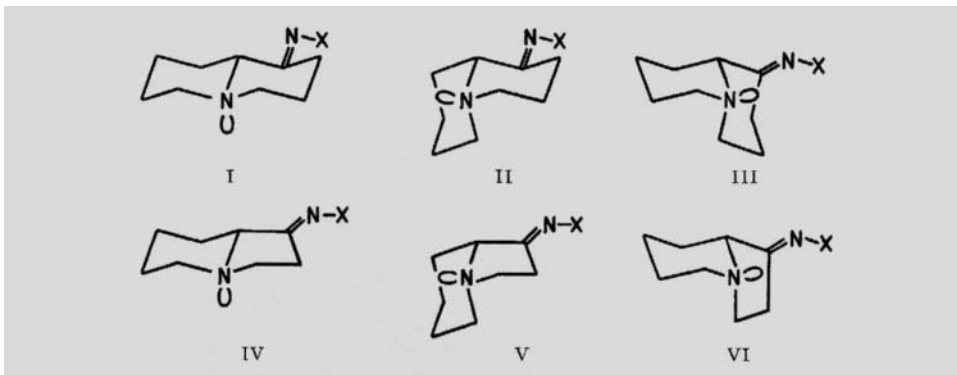
(5. X. 62)

den am Beispiel der Ketoxime von 1-Azabicyclo[5.5.0]- und 1-Azabicyclo[5.4.0]-Systemen in den *HCA* erstmals ausführlich erörtert (*Fig. 81*)⁷³⁾.

Um die für eine synchrone Fragmentierung notwendigen stereoelektronischen Anforderungen genauer abzuklären, werden die stereoisomeren 3-Chlorotropane und -nor-

⁷³⁾ Der Einfluss sterischer Faktoren sowie das Durchlaufen energiereicher Zwischenstufen bei der Fragmentierung von α -Aminoketoximen werden ebenfalls studiert [240]. Die Umlagerung von optisch aktiven Ketoximatosylaten wird von *H. P. Fischer* untersucht [241].

Fig. 81



tropane [242], 3-Aminocyclohexyl-tosylate [243], wie auch die stereoisomeren 4-, 5- und 7-Decahydrochinolyl-tosylate [244] in 80proz. EtOH solvolysiert und mit analogen C-Systemen verglichen. Fragmentierungen werden immer nur dann beobachtet, wenn eine antiperiplanare Anordnung der (C–X)-Bindung (X = Cl, OTs) zum freien Elektronenpaar des N-Atoms in den Verbindungen gewährleistet ist⁷⁴⁾.

Beim Abbau stereoisomerer 1,6-Bis(dimethylamino)cyclodecane in Form ihrer N-Oxide oder quaternärer Ammonium-Salze beobachten *Grob* und *Schiess* u. a. die Bildung von *trans,trans*-Cyclodeca-1,5-dien, dessen thermisch leicht erfolgende *Cope*-Umlagerung sie feststellen (Fig. 82) [246]. Damit wird ein neuer Reaktionsbegriff eingeführt, den sie wie folgt erläutern:

*‘Für solche in einer Richtung verlaufenden und nur auf Umgruppierung von π - und σ -Elektronen beruhenden Strukturwechsel haben wir die Bezeichnung Valenzisomerisierung vorgeschlagen. Treibende Kraft der Umwandlung von *trans/trans*-Cyclodeca-1,5-dien (7a) in *trans*-1,2-Divinylcyclohexan (8) ist zweifellos die bei ihrem Ablauf eintretende Abnahme der sterischen Spannung.’*

Fig. 82

51. Valenzisomerisierung von Cyclodeca-1,5-dien

Cyclodecapolyene, 2. Mitteilung¹⁾

von C. A. Grob, H. Link und P. W. Schiess

(14. I. 63)

Der Begriff der Valenzisomerisierung setzt sich in der Folge in der chemischen Literatur durch und verdrängt den älteren Begriff der ‘Valenztautomerisierung’ fast ganz⁷⁵⁾. Die Autoren lassen es offen, ob es sich bei der von ihnen beobachteten Valenziso-

⁷⁴⁾ Die Solvolyse der 4-Decahydrochinolyl-tosylate offenbarte erst später, dass die Fragmentierung sowohl unter Bruch der lateralen als auch der zentralen C,C-Bindung eintritt. Die gebildeten Azoniadecadiene erliegen unter den Solvolysebedingungen allerdings einer raschen 2-Azonia-*Cope*-Umlagerung (vgl. [245] für eine Diskussion dieser Problematik).

⁷⁵⁾ Der Begriff wurde von *J. W. Baker* geprägt [247].

merisierung um eine synchron oder um eine über ein 1,4-Biradikal verlaufende *Cope*-Umlagerung handelt (Fig. 83), deren zweiter Schritt eine homolytische Fragmentierung darstellen würde⁷⁶).

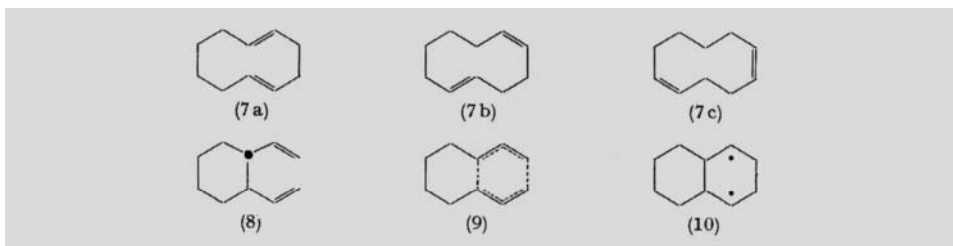


Fig. 83

Über Vinyl-Kationen war bis Anfang der 60er Jahre nur sehr wenig bekannt (vgl. [250]). In einer Arbeit über die Solvolyse *para*-substituierter α -Bromostyrole, die 1964 in den *HCA* erscheint, zeigen *Grob* und *Cseh*, dass die enorme Beschleunigung, die mit π -Donor-Substituenten in *para*-Stellung beobachtet wird, nur mit dem Auftreten diagonal-konfigurierter Vinyl-Kationen vereinbar ist (Fig. 84) [251], was in vielen anderen Forschungsgruppen zu einer intensiven Beschäftigung mit der Frage nach der Generierung und der Stabilität von Vinyl-Kationen führt (vgl. [250]).

Eine weitere besondere Spezies von Carbenium-Ionen sind auch Homoallyl-Kationen, die leicht in Cyclopropylmethyl-Kationen übergehen können, wobei der Übergang eines Homoallyl- in ein Cyclopropylmethyl-System bei Solvolyse-Reaktionen auch konzentriert erfolgen kann. Erste Beispiele dazu in der Steroid-Reihe wurden von *Walter Stoll* beobachtet [252]. In den *HCA* berichten *Ruzicka* und Mitarbeiter [253] über solche Umlagerungen bei pentacyclischen Triterpenen und entsprechenden Modell-Verbindungen (Fig. 85). Über multiple Homoallyl-Umlagerungen berichten *Grob* und *Hostynek* 1963 in den *HCA* [254].

Ende der 50er und Anfang der 60er Jahre wird sehr intensiv die Alkylierung ambidenter Ionen und der Einfluss des Reaktionsmilieus auf diese Reaktionen untersucht. Besonders interessante ambidente Anionen stellen Phenolat-Ionen dar, die drei differenzierbare Angriffsorte für Elektrophile besitzen. Es zeigt sich dabei, dass die Reaktion mit reaktiven Alkyl-halogeniden wie Allyl- und Benzyl-bromid in polarem, aprotischem Milieu

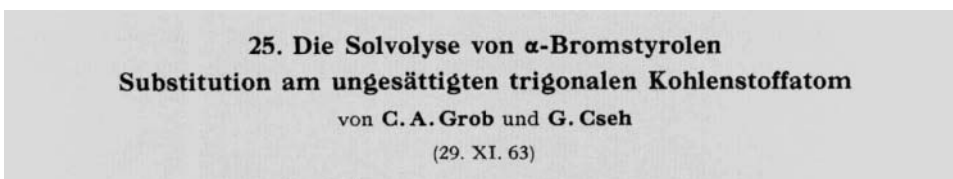


Fig. 84

⁷⁶) In Anbetracht der Leichtigkeit, mit der die *Wharton*-Umlagerung in (all-*trans*)-Bicyclo[8.4.0]tetradeca-2,8-dienen eintritt [248], ist die *Cope*-Umlagerung in solchen Systemen als synchron verlaufend zu betrachten. Dennoch kann der 1,4-biradikalische Weg durch radikalstabilisierende Substituenten an den potentiellen Radikal-Stellen begünstigt werden (vgl. [249]).

Fig. 84
(Forts.)

Die Resultate der kinetischen Messungen und die daraus abgeleiteten Aktivierungsparameter sind in der Tabelle zusammengefasst.

RG-Konstanten erster Ordnung von 0,01 M α -Bromstyrolen p-R-C₆H₄C(Br)=CH₂ in 80% Äthanol mit 0,01 M (bzw. 0,05 M)^{a)} Triäthylamin

R	Temp.	k(s ⁻¹)	k _{rel} ^{100°}	E* kcal/Mol	S _{100°} [*]
NH ₂ -	0,00	9,57 (9,49) ^{a)} · 10 ⁻⁵	5,5 · 10 ⁸	20,5	- 4,3
	16,12	7,02 (7,12) · 10 ⁻⁴			
	25,20	2,40 (2,19) · 10 ⁻³			
	100,00 ^{b)}	2,3			
CH ₃ O-	100,10	3,60 (3,60) · 10 ⁻⁵ c)	8,5 · 10 ⁸	27,8	- 6,7
	110,25	1,02 (1,02) · 10 ⁻⁴			
	120,00	2,40 (2,40) · 10 ⁻⁴			
CH ₃ CONH-	100,00 ^{b)}	9,3 · 10 ⁻⁶	2,2 · 10 ⁸	26,7	- 12,3
	115,20	3,80 (3,92) · 10 ⁻⁵			
	126,00	9,70 (10,40) · 10 ⁻⁵			
	135,40	2,10 (2,30) · 10 ⁻⁴			
H-	100,00 ^{b)}	4,2 · 10 ⁻⁹	1	34,1	- 7,8
	170,00	6,00 (6,80) · 10 ⁻⁶ d)			
	180,00	1,50 · 10 ⁻⁵			
	190,00	3,20 (3,50) · 10 ⁻⁵			
NO ₂ -	190,00	e)			

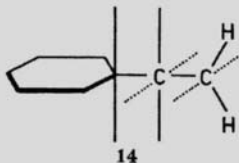
a) Die Werte in Klammern mit 0,05 M Triäthylamin.

b) Extrapoliert.

c) Ohne und mit 0,05 M Triäthylamin anfänglich 3,53 · 10⁻⁵.

d) Anfängliche RG-Konstanten.

e) In Abwesenheit von Triäthylamin unmessbar langsam.



vorzugsweise *O*-Alkylierung, in polarem, protischem Milieu *ortho*- und *para*-*C*-Alkylierung und in apolarem Milieu zur Hauptsache *ortho*-*C*-Alkylierung ergeben. H. Schmid und Mitarbeiter zeigen, dass sich *para*-alkylierte Phenole unter protischen Bedingungen

Fig. 85

I. Solvolyserversuche bei Verbindungen vom Typus des $\Delta^{1,9}$ -10-Hydroxymethyl-octalins

von J. W. Rowe¹⁾, A. Melera, D. Arigoni, O. Jeger und L. Ruzicka.

Herrn Prof. Dr. A. Stoll zum 70. Geburtstag gewidmet²⁾.

(12. X. 56.)

in guten Ausbeuten zu *para*-Dienonen umsetzen lassen [255], was auch für Steroid-phenole gilt⁷⁷).

Für die durch BCl_3 katalysierte *Claisen*-Umlagerung wird gefunden, dass sie bei Allyl-(2,6-dialkylphenyl)-ethern nicht nur zum erwarteten 4-allylierten Phenol, sondern als Folge einer BCl_3 -katalysierten (Dienon \rightarrow Phenol)-Umlagerung auch zu 3-allylierten Phenolen führt [257]. Im Falle der BCl_3 -katalysierten Umlagerung von Allyl-mesityl-ether wird 3-Allylmesitol als einziges Produkt gebildet (Fig. 86) [257]⁷⁸).

**56. Einwirkung von Bortrichlorid auf Aryl-allyl-äther;
meta-Umlagerung von Mesityl-allyl-äther**

von P. Fahrni, A. Habich und H. Schmid

(10. XII. 59)

Fig. 86

Aber nicht nur die BCl_3 -katalysierten *Claisen*-Umlagerungen führten zu neuen Resultaten. Auch bei der thermischen *Claisen*-Umlagerung ergeben sich neue Einsichten als γ -Methylallyl-(3,5-dialkylphenyl)-ether thermisch in *N,N*-Diethylanilin als Lösungsmittel umgelagert werden. Erstaunlicherweise werden trotz unbesetzter *ortho*-Stellungen auch *para*-(γ -Methylallyl)phenole gebildet, deren Menge abhängig von der Art der Substituenten und des verwendeten Lösungsmittels ist (Fig. 87) [259]. Die Zugabe stärkerer Basen zum Lösungsmittel unterdrückt die Bildung der *para*-Produkte nahezu vollständig. Spätere Untersuchungen zeigen, dass bei der *ortho-Claisen*-Umlagerung stereoselektiv über einen sesselartigen Übergangszustand *erythro*- bzw. *threo*-konfigurierte *ortho*-Dienone gebildet werden, deren Enolisierung aufgrund des *meta*-Substituenten je nach relativer Konfiguration erleichtert oder erschwert erfolgt [260].

271. Neue Umlagerungen von Aryl-allyl-äthern und Allylphenolen

(Vorläufige Mitteilung)

von J. Borgulya, H.-J. Hansen, R. Barner und H. Schmid

(4. IX. 63)

Fig. 87

Tabelle II. Thermische Umlagerung bei 186,5° während 16 Std. in *N,N*-Diethylanilin

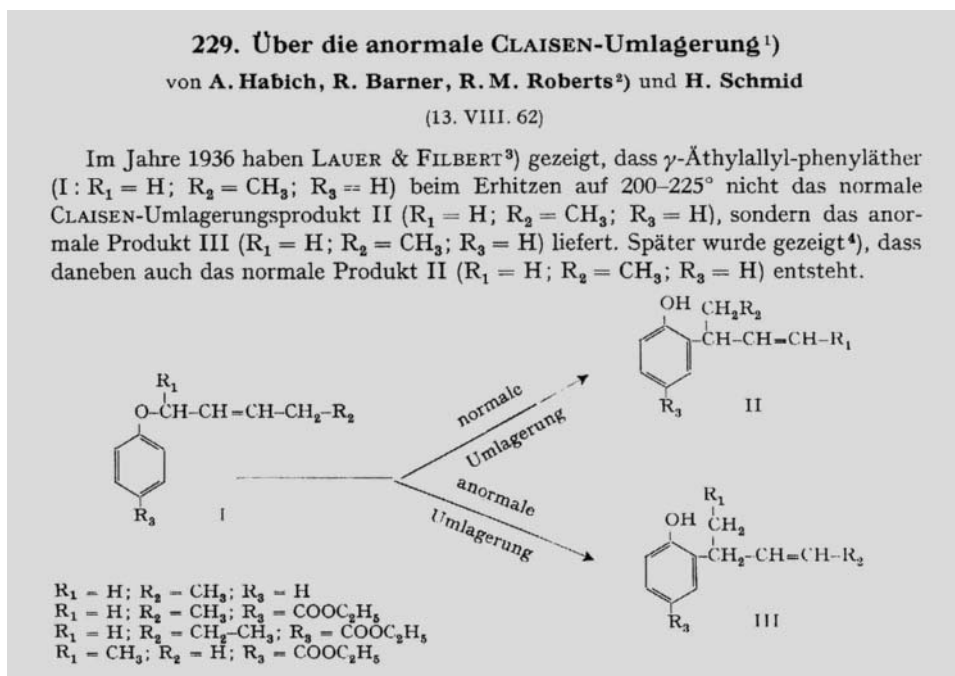
Äther	<i>o</i> -allyliertes Phenol %	<i>p</i> -allyliertes Phenol %
3,5-Diäthylphenyl- γ -methylallyl-äther	71	29
3,5-Dimethoxyphenyl- γ -methylallyl-äther	83	17
3,5-Dimethylphenyl- γ -phenylallyl-äther	11,5	88,5

⁷⁷) Mit Steroid-dienonen wird später die Geometrie des Übergangszustandes der (*para* \rightarrow *ortho*)-*Claisen*-Umlagerung untersucht [256].

⁷⁸) In einer späteren Arbeit über die BCl_3 -katalysierte Umlagerung von Allyl-phenyl-ethern und *ortho*- und *para*-Allyl-dienonen wird gezeigt, dass die *meta*-allylierten Phenole nicht nur über [1,2]- sondern auch über [3,4]-sigmatrope Umlagerungen der Allyl-Reste gebildet werden können [258].

Ein anderes mechanistisches Problem der thermischen aromatischen *Claisen*-Umlagerung wird zu dieser Zeit ebenfalls gelöst. *Lauer* und *Filbert* hatten 1936 bei der Umlagerung von γ -Ethylallyl-phenyl-ether nicht das erwartete 2-(α -Ethylallyl)phenol, sondern vielmehr 2-(α,γ -Dimethylallyl)phenol erhalten (*Fig. 88*) [261]. Durch spezifische ^{14}C -Markierung von γ -Methylallyl-*p*-tolyläther und dessen BCl_3 -katalysierte Umlagerung zum entsprechenden 4-Methyl-2-(α -methylallyl)phenol, das die spezifische ^{14}C -Markierung in

Fig. 88



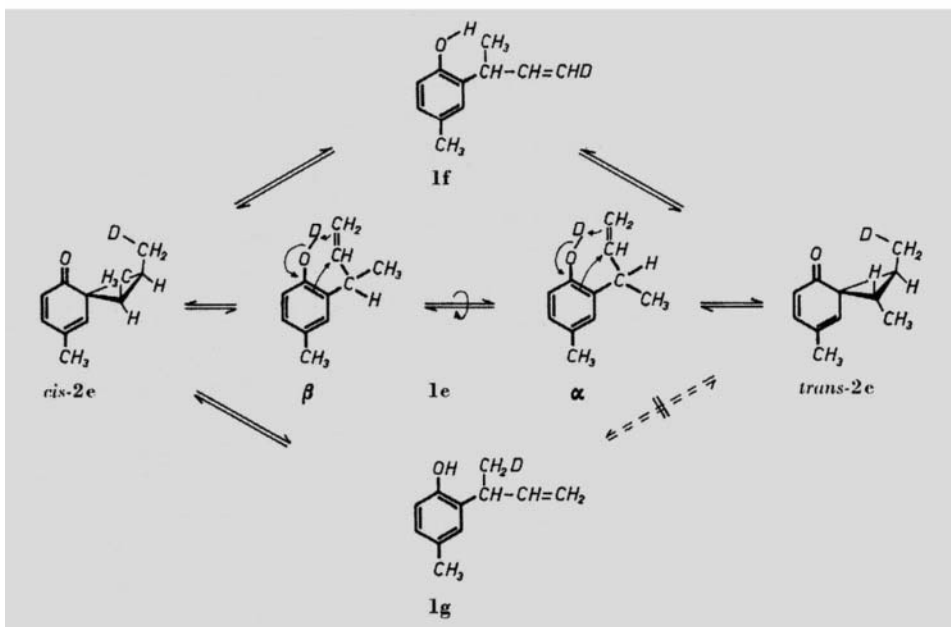
der α -Me-Gruppe trägt, können *H. Schmid* und Mitarbeiter zeigen, dass die katalysierte *Claisen*-Umlagerung normal verläuft. Die thermische Umlagerung liefert hingegen ein Phenol mit Verteilung der ^{14}C -Markierung zwischen der α -Me-Gruppe und dem γ -C-Atom der Alkyl-Kette, die auch erhalten wird, wenn das Phenol der BCl_3 -katalysierten Umlagerung nachträglich erhitzt wird. Die anormale *Claisen*-Umlagerung stellt sich also als eine thermische Folgereaktion des normal gebildeten 2-allylierten Phenols heraus. *Marvell et al.* machen unabhängig die gleiche Beobachtung in den USA [262]. Verantwortlich für dieses thermische Verhalten von 2-Allylphenolen sind aromatische homosigmatrope [1,5]-H-Verschiebungen (vgl. [263]), die zu Spiro-dienonen führen, deren thermische Rückreaktion zu in der Allyl-Seitenkette umgelagerten Phenolen führen kann (*Fig. 89*) [264]. Durch exemplarische Markierungsexperimente mit $^2\text{H}_2\text{O}$ kann dieser Verlauf der Isomerisierungsreaktion nachgewiesen werden.

142. Über die sogenannte anomale CLAISEN-Umlagerung¹⁾

2. Mitteilung [2]

von A. Habich, R. Barner, W. von Philipsborn und H. Schmid

(12. VI. 65)

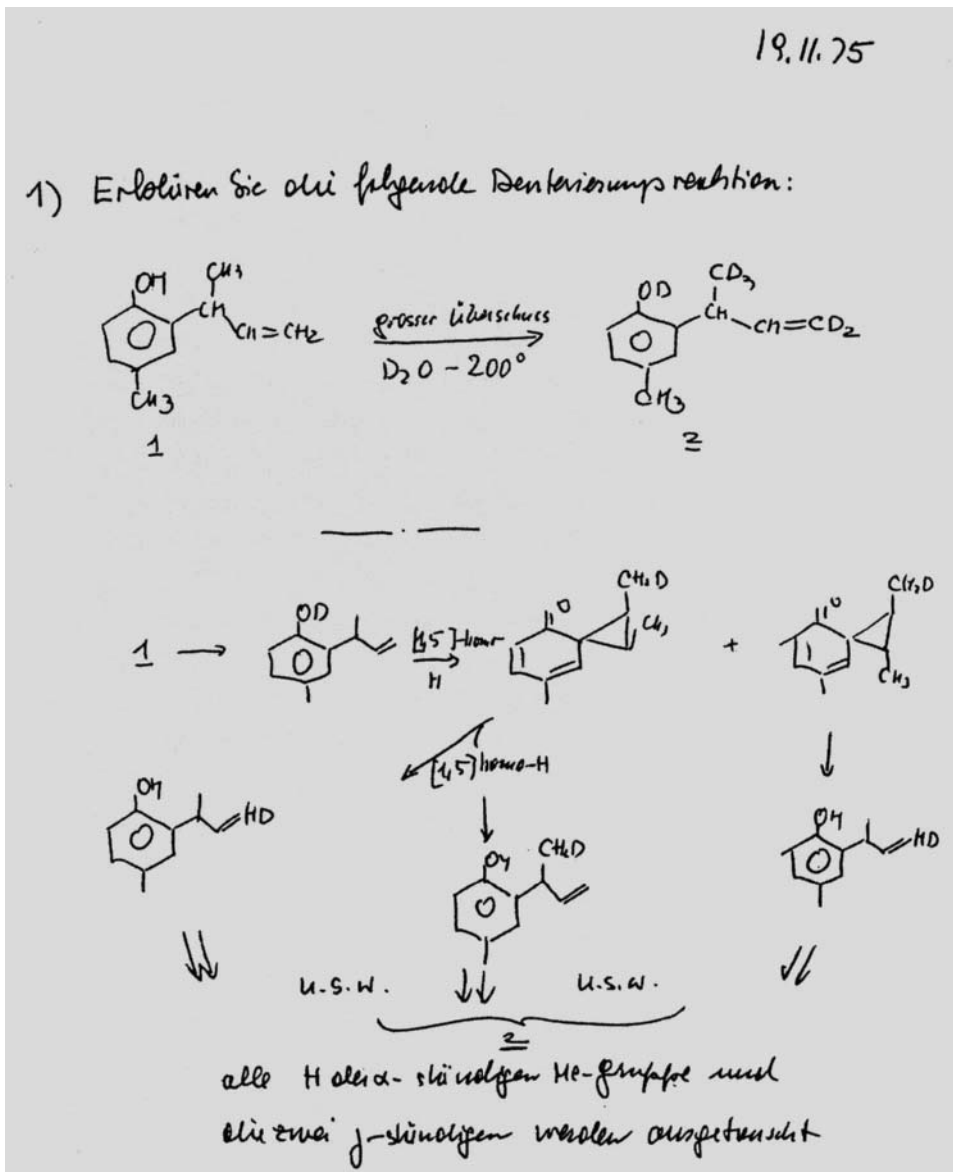


Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der anomalen *Claisen*-Umlagerung hat *H. Schmid* in den Jahren danach immer wieder als Diplomprüfungsfrage formuliert oder als Übungsaufgabe in seinem am Organisch-chemischen Institut in Zürich berühmten Montagsseminar (um 17.15 Uhr) in mechanistischer organischer Chemie gestellt. *Fig. 90* zeigt die Aufgabe mit der Lösung in seiner Handschrift.

In die Periode, über die wir hier berichten, fällt ganz allgemein eine verstärkte Beschäftigung mit molekularen Umlagerungsreaktionen aus anwendungsorientierter wie auch aus theoretischer Sicht. Über neue *Claisen*-Umlagerungen wird mehrfach in diesem Zeitraum in den *HCA* berichtet⁷⁹⁾. *Otto Isler* und Mitarbeiter wie auch *G. Saucy* und *R.*

⁷⁹⁾ Bezüglich einer Übersicht über diesen Zeitraum s. [265].

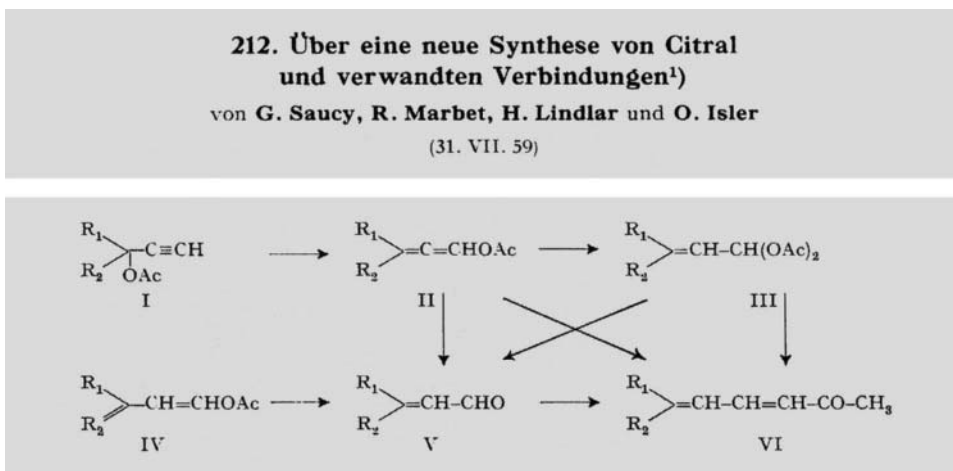
Fig. 90



Marbet berichten aus der *F. Hoffmann-La Roche AG*, gleich mehrfach über neue Varianten der *Claisen*-Umlagerung. Die Umlagerung von Acetylen-carbinol-acetaten in ihre entsprechenden Allenol-acetate gelingt in Gegenwart von Ag^+ - oder Cu^+ -Ionen in AcOH beim Erwärmen (Fig. 91) [266]⁸⁰).

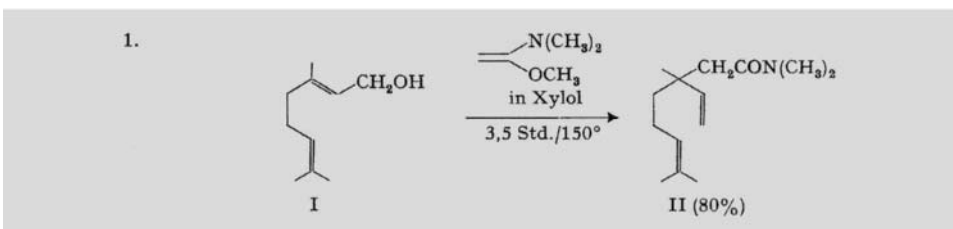
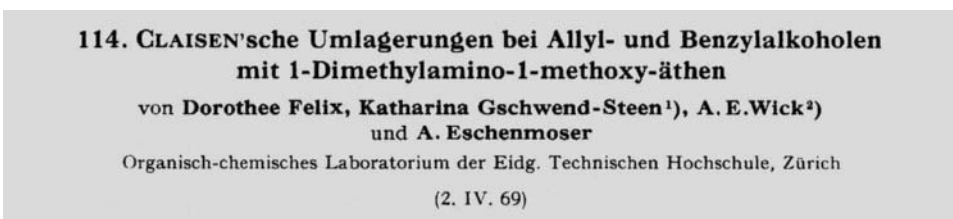
⁸⁰) Dieser Umlagerungstyp, der als Prototyp vieler, später realisierter Metallionen-katalysierter *Cope*- und *Claisen*-Umlagerungen angesehen werden kann (vgl. [267]), wird in der Gruppe von *H. Schmid* und Mitarbeitern eingehend untersucht [268] und auch bei Propargyl-phenyl-ethern gefunden [269].

Fig. 91



Eschenmoser und Mitarbeiter berichten fünf Jahre später in den *HCA* über eine präparativ leicht zu realisierende *Claisen*-Umlagerung von Allyl-alkoholen mit Amid-acetalen bzw. den ihnen entsprechenden Ketenamino-acetalen, die weitere fünf Jahre später in ihrer endgültigen Form vorliegt (*Fig. 92*) [270].

Fig. 92



Saucy und *Marbet* gelingt schliesslich 1967 die *Claisen*-Umlagerung von tertiären Acetylen- und Vinyl-carbinolen mit Isopropenyl- und Vinyl-ethern zu entsprechenden γ,δ -ungesättigten Ketonen und Aldehyden (*Fig. 93*) [271].

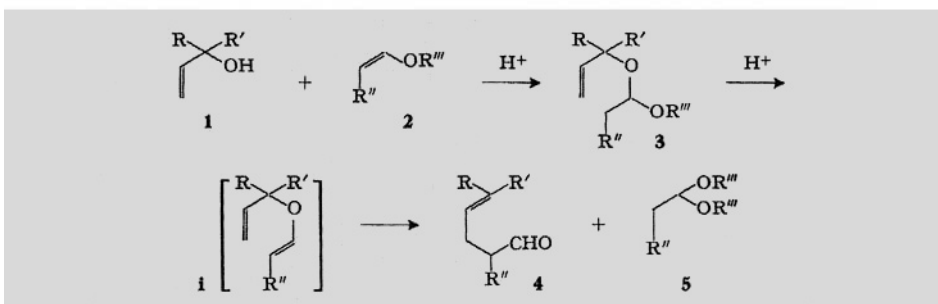
Fig. 93

219. Über die Reaktion von tertiären Vinylcarbinolen mit Vinyläthern

Eine neue Methode zur Herstellung von γ,δ -ungesättigten Aldehyden¹⁾

von R. Marbet und G. Saucy²⁾

(23. IX. 67)



Für die *Claisen*-Umlagerung war bis zu dieser Zeit angenommen worden, dass sie abgesehen von den Ausnahmefällen bei aromatischen *ortho*-Allyl-dienonen, die die Rückumlagerung zum Ether eingehen können, irreversibel vom Allyl-vinyl-ether zum γ,δ -ungesättigten Aldehyd bzw. Keton führt.

André S. Dreiding und **M. Rey** berichten 1967 erstmals über eine reversibel und rasch verlaufende *Claisen*-Umlagerung in einem Bicycloalken-carbaldehyd (Fig. 94) [272] (vgl. hierzu auch [273]).

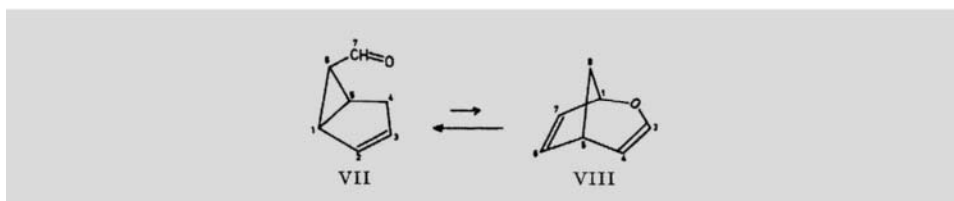
Fig. 94

214. Reversible Umlagerung eines *cis*-2-Vinyl-cyclopropyl-formaldehydes zu einem Dihydrooxepin

Vorläufige Mitteilung

von Max Rey und André S. Dreiding

(12. XI. 65)



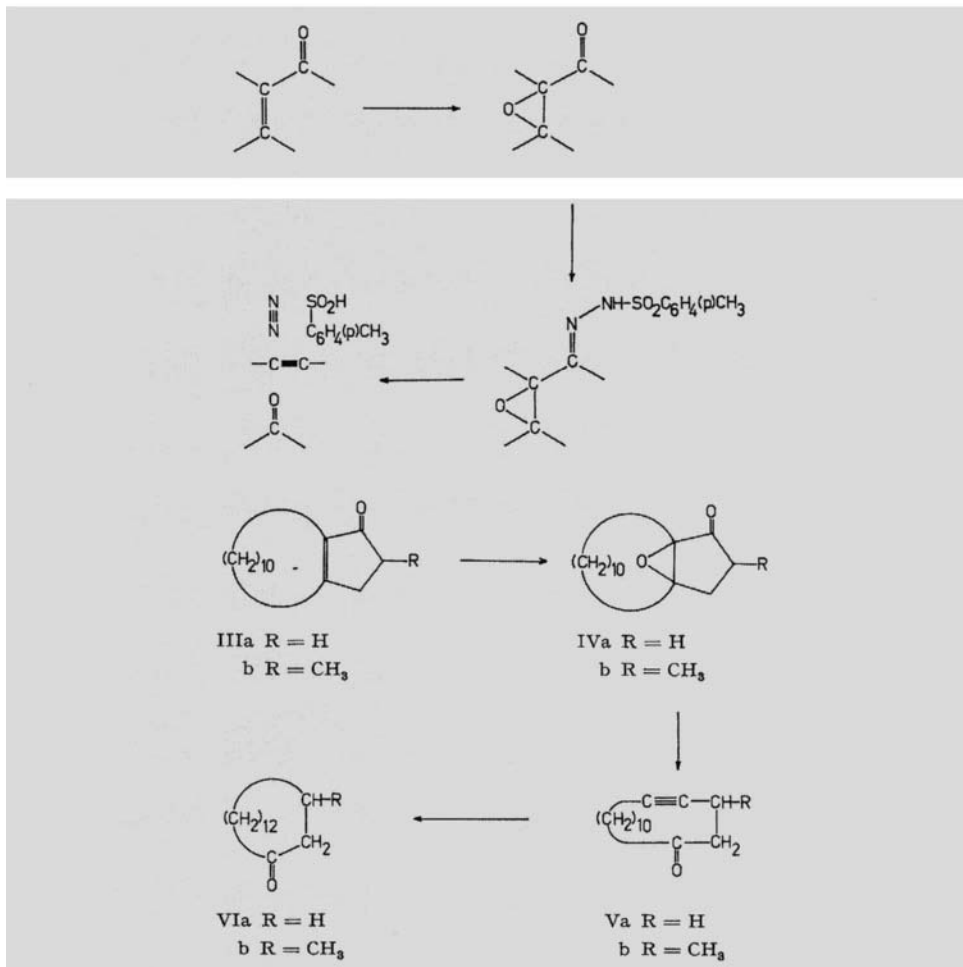
Neues tut sich aber nicht nur auf dem Gebiet konzertiert verlaufender Umlagerungsreaktionen, sondern auch auf dem konzertiert verlaufender Fragmentierungen. Ein besonders eindruckliches Beispiel hierfür ist die von *Eschenmoser* entwickelte Fragmentierung cyclischer α,β -ungesättigter Carbonyl-Systeme, über die erstmals 1967 in den *HCA* berichtet wird (Fig. 95) [274]. Sie gestattet die Öffnung von Ring-Systemen, wenn von

71. Eine neuartige Fragmentierung cyclischer α, β -ungesättigter Carbonylsysteme; Synthese von Exalton und *rac*-Muscon aus Cyclododecanon

Vorläufige Mitteilung

von **A. Eschenmoser**¹⁾, **Dorothee Felix**¹⁾ und **G. Ohloff**²⁾

(8. II. 67)



cyclischen α, β -ungesättigten Ketonen ausgegangen wird. Aus bicyclischen α, β -ungesättigten Ketonen mit zentraler Lage der Doppelbindung können so unter Ring-Erweiterung Makrocyclen erhalten werden⁸¹⁾.

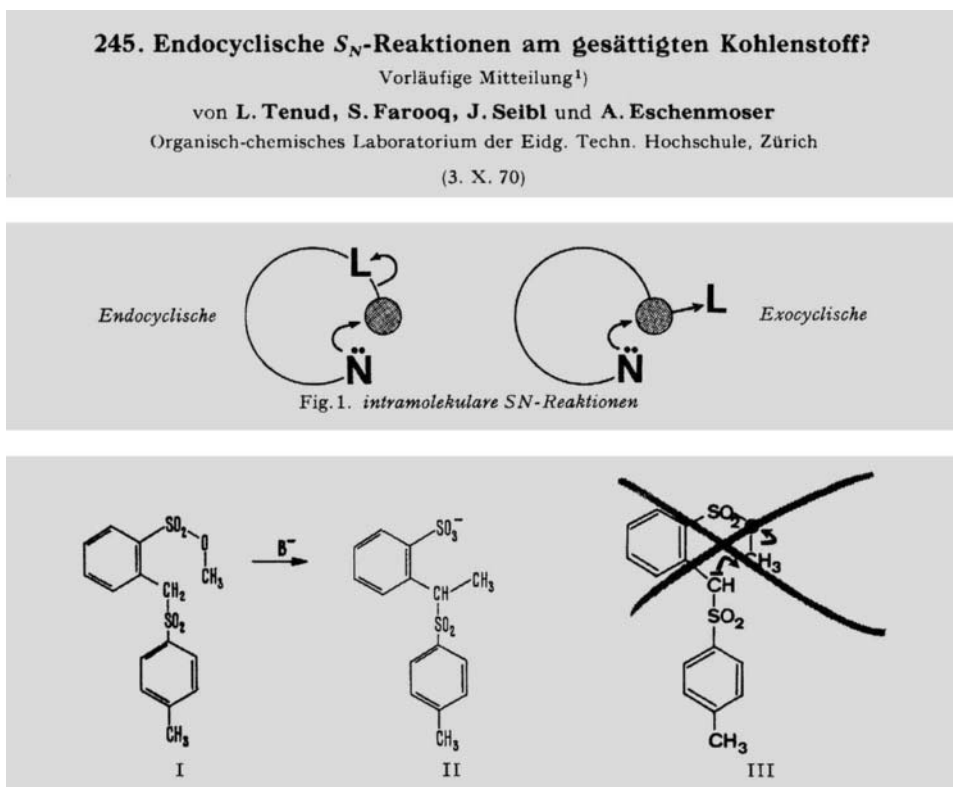
⁸¹⁾ In der *Firmenich SA*, Genf, wurde die Reaktion zur Synthese von Exalton und Muscon im 400-kg-Maßstab ausgeführt, wobei *A. E.* selbst an den Reaktionskesseln gestanden haben soll. (Private Mitteilung von *Dr. G. Ohloff*.)

Wir beenden unseren Bericht mit dem Hinweis auf eine rein mechanistische Arbeit, in der *Eschenmoser* und Mitarbeiter zeigen, dass intramolekulare S_N -Reaktionen am sp^3 -C-Atom mit endocyclischer Anordnung und kleiner Ringgliederzahl im Übergangszustand nicht eintreten können (Fig. 96) [275]. Die Autoren bemerken dazu:

'Allerdings finden sich in der Literatur – auch in der neueren – zahlreiche Arbeiten präparativer und physikalisch-organischer Zielrichtung, in welchen endocyclische S_N -Reaktionsabläufe zwar leichthin postuliert, dabei jedoch die hinter einer solchen Formulierung liegenden Konsequenzen ignoriert werden. Unseres Wissens scheint es bislang kein authentifiziertes Beispiel einer endocyclischen S_N -Reaktion am sp^3 -Kohlenstoff mit der Intermediär-Ringgliederzahl 4 bis 6 zu geben.'

Da die Worte und die Zeichnung III eindeutig sind, fügen wir keine weiteren Erklärungen hinzu.

Fig. 96



In diese letzte Dekade, die wir hier beschliessen, fallen mehrere Ereignisse der mechanistischen Chemie, die ihre Entwicklung in ganz besonderer Weise geprägt haben. Wir zählen hierzu das Erscheinen des von *Paul de Mayo* herausgegebenen epochalen zweibändigen Werkes 'Molecular Rearrangements' [200], in dem u. a. *Sara J. Rhoads* ein von *W. von E. Doering* aus Scherz, Satire, Ironie und tieferer Bedeutung geprägtes Bonmot von

den 'Rearrangements Proceeding Through No Mechanism Pathways' zum Titel ihres Beitrages wählt [276] und jene berühmte Arbeit von *W. von E. Doering* und *W. R. Roth* über 'Thermische Umlagerungsreaktionen' [277], in der zum ersten Mal ein komplexeres Strukturbild des Grundzustandes auf den Übergangszustand konzentriert verlaufender Reaktionen übertragen wird. Und am Ende dieser fünften Dekade der *HCA* erscheinen in rascher Folge in *J. Am. Chem. Soc.* jene knapp und prägnant formulierten Beiträge von **Robert Burns Woodward** und **Roald Hoffmann**, die das Bild der mechanistischen organischen Chemie nachhaltig beeinflussen sollten. Schliesslich erinnern wir an die Arbeit von **Lionel Salem** und **Colin Rowland** über die elektronischen Eigenschaften von Biradikalen [278], die etwas später erscheint, und die unsere Vorstellungen über Reaktionsabläufe in Grundzuständen und elektronisch angeregten Zuständen entscheidend geprägt hat.

Aber am Beginn dieser Dekade steht auch ein verlegerisches Ereignis besonderer Art, denn 1959 erscheint der erste Jahresband von *Tetrahedron Letters*, die eine neue und raschere Art des Publizierens und authentischen Kommunizierens erlauben. Der Jahrgang 1969 umfasst schon 5356 Seiten im Gross-Oktav-Format. Auf S. 2885 findet sich ein Beitrag [279], der eine ganz neue Ära strukturchemischen Denkens einleiten sollte, und dessen erste Literaturreferenz auf einen Artikel in *Helvetica Chimica Acta* von 1967 verweist.

Was ist der Gewinn einer solchen festtäglichen Rückschau, wenn wir einmal von einem gewissen Stolz absehen, der sich bei der Fülle des Gesichteten einstellt? Nun, wir glauben, dass diese Antwort schon vor über 100 Jahren **Albert Ladenburg** in seiner ersten Vorlesung zur Entwicklungsgeschichte der Chemie gegeben hat [280], wenn er sagt:

'Wir lernen aus einer historischen Darstellung, dass unsere Naturgesetze nicht unumstössliche Wahrheiten, nicht Offenbarungen sind, sondern dass sie nur als der zeitliche Ausdruck einer gewissen Reihe von Thatsachen betrachtet werden können, welche auf diese Weise in der für uns zweckmässigsten Art zusammengefasst und, wie wir sagen, erklärt worden sind. Wir erkennen, dass diese Gesetze nicht wie Minerva in dem Haupte Jupiter's, in dem Kopfe eines Einzelnen plötzlich entstehen: nur langsam reifen die denselben zu Grunde liegenden Ideen, werden die erforderlichen Thatsachen durch die Arbeit Vieler ermittelt, bis endlich das ihnen gemeinsame Gesetz von Einem, manchmal auch gleichzeitig von Mehreren, ausgesprochen wird. Es wird ferner durch das Studium der Geschichte unser Autoritätsglaube vermindert, der dadurch schädlich wirkt, dass er einer originellen Entwicklung des Individuums hindernd in den Weg tritt.'

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 'Edvard Immanuel Hjelt (1855–1921)', O. Aschan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, 55, A 163.
- [2] 'Geschichte der Organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart', E. Hjelt, Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1916.
- [3] S. [2], Vorwort, S. VIII.
- [4] 'Geschichte der Organischen Chemie seit 1880', zweiter Band zu 'C. Graebe: Geschichte der Organischen Chemie', P. Walden, Verlag J. Springer, Berlin, 1941.
- [5] *Leopold Ruzicka (1887–1976)*, V. Prelog, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 1307.
- [6] *Helv. Chim. Acta* **1918**, 1, 110.

- [7] H. Meerwein, K. van Emster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, 55, 2500.
- [8] 'Hans Meerweins wissenschaftliches Werk', R. Criegee, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 347.
- [9] 'The Life and Work of Otto Wallach', L. Ruzicka, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1582.
- [10] H. Meerwein, K. van Emster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, 53, 1815.
- [11] 'Paul Karrer (1889–1971)', A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 313; 'Paul Karrer, 17. April 1889–18. Juni 1971', Otto Isler, *Biograph. Mem. Fellows Royal Soc.* **1978**, 24, 244.
- [12] *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 436.
- [13] 'Optische Umkehrerscheinungen (Walden'sche Umkehrung)', P. Walden, Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1919.
- [14] 'Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden von P. Walden' (*Ber.* **1896**, 29, 133), W. Ostwald, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **1896**, 21, 189.
- [15] A. Werner, *Helv. Chim. Acta* **1918**, 1, 5.
- [16] I. Bernal, G. B. Kauffmann, *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 604.
- [17] G. W. Clough, *Helv. Chim. Acta* **1920**, 3, 233.
- [18] P. Karrer, W. Kaase, *Helv. Chim. Acta* **1920**, 3, 244.
- [19] 'Arbeits Erinnerungen', H. Staudinger, A. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1968; 'Hermann Staudinger (1881–1965)', H. Hopff, *Chem. Ber.* **1969**, 102, XLI.
- [20] 'Die Ketene', H. Staudinger, Verlag F. Enke, Stuttgart, 1912.
- [21] J. Thiele, *Liebigs Ann. Chem.* **1899**, 306, 87; Fussnote 2, S. 88.
- [22] J. W. Brühl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 1153.
- [23] *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 554.
- [24] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 608.
- [25] F. Tiemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, 24, 4162.
- [26] 'Nitrenes', Ed. W. Lwowski, Interscience Publ., New York, 1970, W. Lwowski, S. 2.
- [27] D. R. Boyd, R. M. Campbell, P. B. Coulter, J. Grimshaw, D. C. Neill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 849.
- [28] H. Staudinger, *Helv. Chim. Acta* **1922**, 5, 87.
- [29] *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 619; vgl. H. Staudinger, G. Lüscher, *ibid.* **1922**, 5, 75.
- [30] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635.
- [31] H. Staudinger, *Helv. Chim. Acta* **1922**, 5, 103.
- [32] 'Traugott Sandmeyer's Forschungen und Erfindungen', H. Hagenbach, *Helv. Chim. Acta* **1923**, 6, 134.
- [33] T. Sandmeyer, *Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie* **1903**, 2, 129.
- [34] 'Paul Ruggli (1884–1945)', H. Rupe, *Helv. Chim. Acta* **1946**, 29, 796.
- [35] T. Sandmeyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 234.
- [36] 'Hans Rupe (1866–1951)', H. Dahn, T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 1.
- [37] 'Todesnachricht Philippe-Auguste Guye', *Helv. Chim. Acta* **1922**, 5, 265.
- [38] 'Ph.-A. Guye', E. Briner *et al.*, *Helv. Chim. Acta* **1922**, 5, 411.
- [39] Ph.-A. Guye, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1890**, 110, 714 und **1892**, 114, 473; Pouvoir rotatoire, 2e Supplément au Dictionnaire de Chimie Pure et Appliquée, par Ad. Wurtz, Hachette et Cie, Paris 1907, Band 7, S. 1.
- [40] 'Rudolf Nietzki (1847–1917)', E. Noelting, *Helv. Chim. Acta* **1918**, 1, 343; 'Rudolf Nietzki', H. Rupe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1919**, 52, A1.
- [41] H. Rupe, F. Häfliger, *Helv. Chim. Acta* **1940**, 23, 53.
- [42] *Helv. Chim. Acta* **1918**, 1, 309.
- [43] *Helv. Chim. Acta* **1926**, 9, 672.
- [44] F. G. Fischer, K. Löwenberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 475, 183.
- [45] *Helv. Chim. Acta* **1931**, 14, 701.
- [46] *Helv. Chim. Acta* **1931**, 14, 708.
- [47] P. Ruggli, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, 392, 92; vgl. a. *ibid.* **1913**, 399, 174 und **1916**, 412, 1.
- [48] *Helv. Chim. Acta* **1920**, 3, 559.
- [49] H. G. Viehe, M. Reinstein, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 537; S. Y. Delavarenne, H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1209.
- [50] *Helv. Chim. Acta* **1928**, 11, 180.
- [51] S. [4], S. 12.
- [52] 'Eugen Bamberger (1857–1932)', L. Blangey, *Helv. Chim. Acta* **1933**, 16, 644.
- [53] R. Willstätter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, 60, A 165; R. Willstätter, 'Aus meinem Leben' (herausgegeben von A. Stoll), Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1949, S. 155.

- [54] E. Georganakis, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 234; Th. Doppler, H. Schmid, H.-J. Hansen, *ibid.* **1979**, *62*, 271; *ibid.* **1979**, *62*, 304.
- [55] *Helv. Chim. Acta* **1923**, *6*, 935.
- [56] 'Christian Friedrich Schönbein (1799–1868), ein Blatt zur Geschichte des 19. Jahrhunderts', G. W. A. Kahlbaum, Ed. Schaer, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1900(?).
- [57] 'Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen', C. D. Harries, Verlag Julius Springer, Berlin, 1916.
- [58] 'Ozonization in Organic Chemistry', Vol. I, Olefinic Compounds, P. S. Bailey, Academic Press, New York, 1978.
- [59] 'Emile Briner (10 février 1879 – 11 avril 1965)', B. Susz, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1041.
- [60] E. Briner, G.-P. Rossetti, S. Fliszàr, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1076.
- [61] *Helv. Chim. Acta* **1924**, *7*, 62.
- [62] 'Richard Kuhn zum Gedächtnis', O. Westphal, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 501.
- [63] L. P. Hammett, *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 125.
- [64] *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 3.
- [65] *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 50.
- [66] P. F. Sommer, C. Pascual, V. P. Arya, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 1734; C. Pascual, W. Simon, *ibid.* **1964**, *47*, 683.
- [67] A. Wassermann, *Helv. Chim. Acta* **1930**, *13*, 207; *ibid.* **1930**, *13*, 223.
- [68] *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 87.
- [69] R. Kuhn, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 703.
- [70] R. Kuhn, A. Winterstein, *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 427.
- [71] R. Kuhn, A. Winterstein, W. Wiegand, *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 716.
- [72] R. Kuhn, A. Winterstein, *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 123.
- [73] *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 281; vgl. a. Fr. Ebel, E. Bretscher, *ibid.* **1929**, *12*, 443.
- [74] A. Wassermann, *Helv. Chim. Acta* **1930**, *13*, 113.
- [75] K. W. Egger, A. T. Cocks, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1516; *ibid.* **1973**, *56*, 1537.
- [76] 'Thermochemical Kinetics', S. W. Benson, John Wiley & Sons, New York, 1968.
- [77] *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 977.
- [78] R. Kuhn, S. Ishikawa, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2347.
- [79] 'Reaktionen der organischen Chemie', H. Krauch, W. Kunz, 5. Aufl. (bearb. von W. Kunz und E. Nonnenmacher), Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1976, S. 748.
- [80] G. Bacharach, F. Brogan, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 3333.
- [81] K. H. Meyer, *Liebigs. Ann. Chem.* **1913**, *398*, 49.
- [82] P. Kalnin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, *69*, 2843.
- [83] 'Carl Naegeli', P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **1943**, *26*, 730.
- [84] C. K. Ingold, *Chem. Rev.* **1934**, *15*, 225.
- [85] C. Naegeli, A. Tyabji, L. Conrad, F. Litwan, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 1100; vgl. a. C. Naegeli, A. Tyabji, L. Conrad, *ibid.* **1938**, *21*, 1127.
- [86] *Helv. Chim. Acta* **1932**, *15*, 60; vgl. a. C. Naegeli, G. Stefanovitsch, *ibid.* **1928**, *11*, 609; C. Naegeli, P. Lendorff, *ibid.* **1929**, *12*, 894.
- [87] *Helv. Chim. Acta* **1930**, *13*, 437; vgl. a. A. Berthoud, *ibid.* **1930**, *13*, 385.
- [88] 'Notice sur la vie et les travaux d'Otto Billeter (1851–1927)', H. Rivier, *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 700.
- [89] 'Alfred Berthoud (1874–1939)', E. Briner, *Helv. Chim. Acta* **1939**, *22*, 1227.
- [90] 'Fritz Fichter (1869–1952)', H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **1953**, *36*, 753.
- [91] 'Zum Abschluss des 25. Jahrganges', Fr. Fichter, *Helv. Chim. Acta* **1943**, *26*, 1; 'En témoignage de gratitude au Professeur Fr. Fichter', *ibid.* **1943**, *26*, 8.
- [92] '75 Years *Helvetica Chimica Acta*', E. Heilbronner, M. V. Kisakürek, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1.
- [93] a) H. Stenzl, Fr. Fichter, *Helv. Chim. Acta* **1934**, *17*, 669; b) H. Stenzl, Fr. Fichter, H. Arni, *ibid.* **1936**, *19*, 392; c) *Helv. Chim. Acta* **1937**, *20*, 846.
- [94] D. Seebach, P. Renaud, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2342.
- [95] Fr. Fichter, A. Schnider, *Helv. Chim. Acta* **1930**, *13*, 103; Fr. Fichter, H. Stenzl, *ibid.* **1939**, *22*, 970; Fr. Fichter, K. Kestenholz, *ibid.* **1942**, *25*, 785.
- [96] Fr. Fichter, O. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1935**, *18*, 831.
- [97] G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, in Vorbereitung.
- [98] *Helv. Chim. Acta* **1926**, *9*, 230.
- [99] L. Ruzicka, M. Stoll, H. Schinz, *Helv. Chim. Acta* **1926**, *9*, 249, insbesondere S. 251 unten.

- [100] S. [79], S. 531.
- [101] L. Ruzicka, M. Stoll, H. W. Huysen, H. A. Boekenoogen, *Helv. Chim. Acta* **1930**, *13*, 1152; vgl. a. M. Stoll, G. Stoll-Comte, *ibid.* **1930**, *13*, 1185.
- [102] K. Ziegler, H. Eberle, H. Ohlinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1933**, *504*, 94.
- [103] L. Ruzicka, M. Stoll, *Helv. Chim. Acta* **1933**, *16*, 493.
- [104] L. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz, M. Stoll, *Helv. Chim. Acta* **1926**, *9*, 499.
- [105] H. Freundlich, G. Salomon, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, *66*, 355.
- [106] G. Salomon, *Helv. Chim. Acta* **1933**, *16*, 1361; *ibid.* **1934**, *17*, 851; vgl. a. *ibid.* **1933**, *16*, 1354.
- [107] *Helv. Chim. Acta* **1936**, *19*, 743.
- [108] M. Stoll, *Chimia* **1948**, *2*, 217.
- [109] *Helv. Chim. Acta* **1934**, *17*, 1283.
- [110] M. Stoll, A. Rouvé, G. Stoll-Comte, *Helv. Chim. Acta* **1934**, *17*, 1289.
- [111] M. Stoll, A. Rouvé, *Helv. Chim. Acta* **1936**, *19*, 253; vgl. a. *ibid.* **1935**, *18*, 1087; *ibid.* **1936**, *19*, 1079.
- [112] M. Stoll, A. Rouvé, *Helv. Chim. Acta* **1944**, *27*, 1570.
- [113] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795; C. O. Dietrich-Buchecker, C. Hemmett, A.-K. Khémis, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8002.
- [114] 'My 132 Semesters of Chemistry Studies', V. Prelog, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1991.
- [115] *Helv. Chim. Acta* **1947**, *30*, 1741.
- [116] *Helv. Chim. Acta* **1947**, *30*, 1815; vgl. a. M. Stoll, A. Rouvé, *ibid.* **1947**, *30*, 1822.
- [117] S. [79], S. 37.
- [118] a) K. Rühlmann, *Synthesis* **1971**, 236; b) J. J. Bloomfield, D. C. Owsley, J. M. Nelke, *Org. React.* **1976**, *23*, 259.
- [119] L. Ruzicka, W. Brugger, *Helv. Chim. Acta* **1926**, *9*, 399.
- [120] L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, H. Wild, *Helv. Chim. Acta* **1943**, *26*, 1631.
- [121] M. Tiffeneau, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 404.
- [122] C. W. Shoppee, D. A. Prins, *Helv. Chim. Acta* **1943**, *26*, 185; vgl. a. C. W. Shoppee, *ibid.* **1944**, *27*, 8.
- [123] 'Placidus Andreas Plattner (1. Mai 1904–8. Mai 1975)', A. Fürst, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2109.
- [124] W. Hüchel, A. Gercke, A. Gross, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, *66*, 563.
- [125] *Helv. Chim. Acta* **1944**, *27*, 801; vgl. a. Pl. A. Plattner, J. Hulstkamp, *ibid.* **1944**, *27*, 211; vgl. a. C. A. Grob, P. Schiess, *ibid.* **1960**, *43*, 1546.
- [126] *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 705.
- [127] V. Prelog, L. Ruzicka, O. Metzler, *Helv. Chim. Acta* **1947**, *30*, 1883.
- [128] B. Milenkov, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1323.
- [129] 'Ring Enlargement in Organic Chemistry', M. Hesse, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.
- [130] 'Hans Schmid (24.3.1917–19.12.1976)', H.-J. Hansen, M. Hesse, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1.
- [131] *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 414.
- [132] *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1050.
- [133] 'The Name Game, Modern Coined Terms and their Origins', A. Nickon, E. F. Silversmith, Pergamon Press, New York, 1987, S. 257.
- [134] H. Heimgartner, *Chimia* **1980**, *34*, 333.
- [135] R. Schmid, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1361.
- [136] J. Bruhn, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2630.
- [137] *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2317.
- [138] 'Die Ätherischen Öle', F. W. Semmler, Verlag von Veit & Comp., Leipzig, 1906, Dritter Band, S. 260.
- [139] S. [138], S. 264.
- [140] J. H. Gladstone, *J. Chem. Soc.* **1863**, *2*, 1.
- [141] S. Piesse, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1863**, *57*, 1016.
- [142] *Helv. Chim. Acta* **1926**, *9*, 118.
- [143] L. Ruzicka, A. J. Haagen-Smit, *Helv. Chim. Acta* **1931**, *14*, 1104.
- [144] 'Chemistry of Carbon Compounds', Ed. by E. N. Rodd, Vol. III; Part B, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1956; 4. Azulenes, E. H. Rodd, J. van Alphen, S. 1350.
- [145] 'Alexander Stanislas Pfau (1889–1938)', Y. R. Naves, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 1562.
- [146] *Helv. Chim. Acta* **1936**, *19*, 858.
- [147] Pl. A. Plattner, A. St. Pfau, *Helv. Chim. Acta* **1937**, *20*, 224.
- [148] Pl. A. Plattner, L. Lemay, *Helv. Chim. Acta* **1940**, *23*, 897.

- [149] S. [79], S. 466.
- [150] A. St. Pfau, Pl. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **1939**, *22*, 202.
- [151] Pl. A. Plattner, J. Wyss, *Helv. Chim. Acta* **1940**, *23*, 907.
- [152] Pl. A. Plattner, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1948**, *31*, 804; vgl. a. B. Susz, A. St. Pfau, Pl. A. Plattner, *ibid.* **1937**, *20*, 469; Pl. A. Plattner, A. Fürst, H. Schmid, *ibid.* **1945**, *28*, 1647.
- [153] A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 669.
- [154] 'Die Schweizerische Chemische Gesellschaft in den Jahren 1901–1941', H. Rupe, *Helv. Chim. Acta* **1944**, *27*, 1225, insbesondere S. 1249; 'Dr. Dr. h. c. Gradient Engi', M. Isler, *ibid.* **1945**, *28*, 897; 'Die wissenschaftlichen Arbeiten Dr. Engi's', R. Tobler, *ibid.* **1945**, *28*, 901.
- [155] Pl. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **1941**, *24*, 283E; vgl. hierzu a. F. Gerson, E. Heilbronner, *ibid.* **1959**, *42*, 1877.
- [156] Pl. A. Plattner, G. Büchi, *Helv. Chim. Acta* **1946**, *29*, 1608.
- [157] Pl. A. Plattner, A. Fürst, K. Jirasek, *Helv. Chim. Acta* **1946**, *29*, 740.
- [158] V. Prelog, K. Schenker, *Helv. Chim. Acta* **1953**, *36*, 1181.
- [159] E. Perrottet, W. Taub, E. Briner, *Helv. Chim. Acta* **1940**, *23*, 1260.
- [160] E. Heilbronner, K. Wieland, *Helv. Chim. Acta* **1947**, *30*, 947.
- [161] E. Heilbronner, Pl. A. Plattner, K. Wieland, *Experientia* **1947**, *3*, 70.
- [162] *Helv. Chim. Acta* **1946**, *29*, 1604.
- [163] L. T. Scott, M. A. Kirms, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5875.
- [164] M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5142.
- [165] 'Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)', H. Kropf, Bd. V/2c, 'Carbocyclische π -Elektronen-Systeme', G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, K.-P. Zeller, Azulene, S. 397 ff. sowie 413 ff.
- [166] A. Wetzel, K.-P. Zeller, *Z. Naturforsch.*, *B* **1987**, *42*, 903.
- [167] 'Hans Erlenmeyer 60jährig', *Chimia* **1960**, *14*, 87; 'Zum Hinschied von Prof. Hans Erlenmeyer', *ibid.* **1967**, *21*, 405; *Chymia Basiliensis*, B. Prijs, S. Karger, Basel, 1983, S. 115.
- [168] H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **1930**, *13*, 731.
- [169] H. Erlenmeyer, M. Leo, *Helv. Chim. Acta* **1933**, *16*, 1381; H. Erlenmeyer, A. Kleiber, A. Loebenstein, *ibid.* **1938**, *21*, 1010; H. Erlenmeyer, *ibid.* **1938**, *21*, 1013.
- [170] H. Erlenmeyer, H. von Meyenburg, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 108.
- [171] H. Erlenmeyer, E. Berger, M. Leo, *Helv. Chim. Acta* **1933**, *16*, 733.
- [172] H. Erlenmeyer, C. Becker, E. Sorkin, H. Bloch, E. Suter, *Helv. Chim. Acta* **1947**, *30*, 2058; H. Erlenmeyer, M. E. Blumer, E. Sorkin, H. Bloch, E. Suter, *ibid.* **1947**, *30*, 2063.
- [173] a) H. Erlenmeyer, O. Bitterlin, H. M. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1939**, *22*, 701; b) H. Erlenmeyer, O. Bitterlin, *ibid.* **1940**, *23*, 207.
- [174] a) *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 863; b) H. Erlenmeyer, H. M. Weber, P. Wiessmer, *ibid.* **1938**, *21*, 1017.
- [175] H. Erlenmeyer, H. M. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 614.
- [176] H. Erlenmeyer, H. Schenkel, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 706.
- [177] 'Amé Pictet (1857–1937)', E. Cherbuliez, *Helv. Chim. Acta* **1937**, *20*, 828.
- [178] A. Pictet, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3011.
- [179] 'Klaus Clusius (1903–1963)', K. Schleich, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 234.
- [180] S. [179], S. 241.
- [181] *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 400.
- [182] P. Schiess, A. Grieder, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2643; P. Schiess, E. Sendi, *ibid.* **1978**, *61*, 1364.
- [183] 'Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 2', H. Böhme, H. G. Viehe, Eds., J. Wiley & Sons, New York, 1979, '3,3-Rearrangements of Iminium Salts, H. Heimgartner, H.-J. Hansen, H. Schmid, S. 655–731.
- [184] K. Clusius, H. R. Weisser, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 1524.
- [185] a) *Helv. Chim. Acta* **1956**, *39*, 1469; b) K. Clusius, H. Hürzeler, *ibid.* **1954**, *37*, 798.
- [186] I. Ugi, R. Huisgen, K. Clusius, M. Vecchi, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 753.
- [187] A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2056.
- [188] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2324.
- [189] J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 910.
- [190] R. Müller, J. D. Wallis, W. von Philipsborn, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 515.
- [191] K. Clusius, M. Hoch, *Helv. Chim. Acta* **1950**, *33*, 2122; K. Clusius, M. Vecchi, *ibid.* **1953**, *36*, 933.
- [192] K. Clusius, H. R. Weisser, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 1548; K. Clusius, H. Hürzeler, *ibid.* **1954**, *37*, 383; K. Clusius, H. Craubner, *ibid.* **1955**, *38*, 1060.
- [193] K. Clusius, U. Lüthi, *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 445.

- [194] P. Petrenko-Kritschenko, W. Kantscheff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 1452.
- [195] *Helv. Chim. Acta* **1932**, 15, 8.
- [196] V. Prelog, *J. Chem. Soc.* **1950**, 420.
- [197] *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 2044.
- [198] S. [114], S. 59.
- [199] A. C. Cope, S. W. Fenton, C. F. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5884.
- [200] 'Molecular Rearrangements', P. de Mayo, Ed., Interscience Publishers, New York, 1963, Vol. 1, 'Transannular Hydride Shifts', V. Prelog, J. G. Traynham, S. 593; vgl. a. V. Prelog, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 145.
- [201] V. Prelog, K. Schenker, W. Küng, *Helv. Chim. Acta* **1953**, 36, 471; V. Prelog, V. Boarland, *ibid.* **1955**, 38, 1776.
- [202] V. Prelog, M. Speck, *Helv. Chim. Acta* **1955**, 38, 1786.
- [203] V. Prelog, W. Küng, *Helv. Chim. Acta* **1956**, 39, 1394.
- [204] *Helv. Chim. Acta* **1958**, 41, 199.
- [205] V. Prelog, W. Küng, T. Tomljenović, *Helv. Chim. Acta* **1962**, 45, 1352; vgl. a. V. Prelog, H. H. Kägi, E. H. White, *ibid.* **1962**, 45, 1658.
- [206] D. S. Tarbell, *Org. React.* **1944**, 2, 1.
- [207] *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 1879.
- [208] J. P. Ryan, P. R. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5866.
- [209] H. Schmid, K. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1953**, 36, 489.
- [210] C. D. Hurd, M. A. Pollack, *J. Org. Chem.* **1939**, 3, 550.
- [211] K. Schmid, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1953**, 36, 687.
- [212] H.-R. Waespe, H. Heimgartner, H. Schmid, H.-J. Hansen, H. Paul, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 401.
- [213] K. Schmid, W. Haegele, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1954**, 37, 1080.
- [214] D. Y. Curtin, R. J. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3156.
- [215] F. Kalberer, K. Schmid, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1956**, 39, 555.
- [216] F. Kalberer, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1957**, 40, 13; W. Haegele, H. Schmid, *ibid.* **1958**, 41, 657; vgl. a. P. Fahrni, H. Schmid, *ibid.* **1959**, 42, 1102.
- [217] H. Schmid, K. Banholzer, *Helv. Chim. Acta* **1954**, 37, 1706.
- [218] a) K. Banholzer, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1956**, 39, 548; b) *ibid.* **1959**, 42, 2584.
- [219] *Helv. Chim. Acta* **1955**, 38, 1248.
- [220] *Helv. Chim. Acta* **1955**, 38, 1529; vgl. a. J. Roček, F. H. Westheimer, A. Eschenmoser, L. Moldoványi, J. Schreiber, *ibid.* **1962**, 45, 2554.
- [221] S. [155], S. 285 bzw. 286.
- [222] *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 1036; *ibid.* **1952**, 35, 2049; L. H. Chopard-dit-Jean, E. Heilbronner, *ibid.* **1952**, 35, 2170. Für eine spätere Arbeit s. W. Meier, D. Meuche, E. Heilbronner, *ibid.* **1962**, 45, 2628.
- [223] W. von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3203; vgl. a. W. von E. Doering, H. Krauch, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 661.
- [224] *Helv. Chim. Acta* **1958**, 41, 889.
- [225] A. van Tets, Hs. H. Günthardt, *Helv. Chim. Acta* **1961**, 44, 692.
- [226] J. Schreiber, W. Leimgruber, M. Pesaro, P. Schudel, T. Threlfall, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1961**, 44, 540.
- [227] J. Schreiber, M. Pesaro, W. Leimgruber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1958**, 41, 2103.
- [228] *Helv. Chim. Acta* **1955**, 38, 1874.
- [229] *Helv. Chim. Acta* **1959**, 42, 452.
- [230] R. W. Schmid, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1957**, 40, 950.
- [231] C. A. Grob, P. W. Schiess, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 1; C. A. Grob, *ibid.* **1969**, 81, 543.
- [232] *Helv. Chim. Acta* **1955**, 38, 594.
- [233] C. A. Grob, S. Winstein, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 782.
- [234] *Helv. Chim. Acta* **1962**, 45, 1119.
- [235] C. A. Grob, F. Ostermayer, W. Raudenbusch, *Helv. Chim. Acta* **1962**, 45, 1672; C. A. Grob, R. M. Hoegerle, M. Ohta, *ibid.* **1962**, 45, 1823.
- [236] C. A. Grob, W. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1964**, 47, 1870.
- [237] *Helv. Chim. Acta* **1962**, 45, 2539.
- [238] S. [79], S. 580.

- [239] C. A. Grob, H. P. Fischer, H. Link, E. Renk, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 1190; vgl. a. H. P. Fischer, C. A. Grob, *ibid.* **1963**, *46*, 936.
- [240] C. A. Grob, A. Sieber, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2520; *ibid.* **1967**, *50*, 2531.
- [241] H. P. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1279.
- [242] A. T. Bottini, C. A. Grob, E. Schumacher, J. Zergenyi, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 2516.
- [243] U. Burckhardt, C. A. Grob, H. R. Kiefer, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 231.
- [244] C. A. Grob, H. R. Kiefer, H. J. Lutz, H. J. Wilkens, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 416.
- [245] S. [183], S. 700.
- [246] *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 483; vgl. a. C. A. Grob, P. W. Schiess, *ibid.* **1964**, *47*, 558.
- [247] 'Tautomerism', J. W. Baker, George Routledge and Sons, London, 1934, S. 201.
- [248] P. S. Wharton, R. A. Kretschmer, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4258.
- [249] R. Wehrli, H. Schmid, D. Belluš, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1325.
- [250] M. Hanack, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 209.
- [251] *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 194; vgl. a. C. A. Grob, J. Csapilla, G. Cseh, *ibid.* **1964**, *47*, 1590.
- [252] W. Stoll, *Z. Physiol. Chem.* **1932**, *207*, 147.
- [253] *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 1; vgl. a. A. Zürcher, O. Jeger, L. Ruzicka, *ibid.* **1954**, *37*, 2145.
- [254] C. A. Grob, J. Hostynek, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2209.
- [225] R. Barner, A. Boller, J. Borgulya, E. G. Herzog, W. von Philipsborn, C. von Planta, A. Fürst, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 94; vgl. a. R. Barner, H. Schmid, *ibid.* **1960**, *43*, 1393.
- [256] A. Wunderli, J. Zsindely, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 989.
- [257] *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 448.
- [258] J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid, R. Barner, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 14.
- [259] *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2444.
- [260] Gy. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 335.
- [261] *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 1943.
- [262] E. N. Marvell, D. R. Anderson, J. Ong, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1109.
- [263] 'Mechanisms of Molecular Migrations', Vol. 3, B. S. Thyagarajan, Ed., Wiley Interscience, New York, 1971, 'Abnormal Claisen Rearrangement and Related Sigmatropic Rearrangements', H.-J. Hansen, S. 177.
- [264] *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1297.
- [265] F. E. Ziegler, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 227.
- [266] *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 1945.
- [267] R. P. Lutz, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 205.
- [268] H. Schlossarczyk, W. Sieber, M. Hesse, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 875.
- [269] U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2981.
- [270] *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1030; vgl. a. A. E. Wick, D. Felix, K. Steen, A. Eschenmoser, *ibid.* **1964**, *47*, 2425.
- [271] *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2095; G. Saucy, R. Marbet, *ibid.* **1967**, *50*, 2091; G. Saucy, R. Marbet, *ibid.* **1967**, *50*, 1158.
- [272] *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1985.
- [273] S. J. Rhoads, R. D. Cockroft, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2815; vgl. a. S. J. Rhoads, N. R. Raulins, *Org. React.* **1975**, *22*, 1.
- [274] *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 708; J. Schreiber, D. Felix, A. Eschenmoser, M. Winter, F. Gautschi, K. H. Schulte-Elte, E. Sundt, G. Ohloff, J. Kalvoda, H. Kaufmann, P. Wieland, G. Anner, *ibid.* **1967**, *50*, 2101; vgl. a. P. Wieland, H. Kaufmann, A. Eschenmoser, *ibid.* **1967**, *50*, 2108.
- [275] *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 2059.
- [276] S. [200], 'Rearrangements Proceeding through «No Mechanism» Pathways: The Claisen, Cope, and Related Rearrangements', S. J. Rhoads, S. 655.
- [277] W. von E. Doering, W. R. Roth, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 27.
- [278] L. Salem und C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86.
- [279] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2885.
- [280] 'Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren', A. Ladenburg, Zweite Auflage, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1887.