

mit gleichen Teilen salzsaurem Hydroxylamin und geschmolzenem Natriumacetat versetzt und $1\frac{1}{2}$ Stdn. im Destillierkolben mit Rückfluß gekocht.

Der ölige Rückstand wurde nach Entfernung des Alkohols mit Äther aufgenommen und destilliert, wobei eine ölige Flüssigkeit mit dem Sdp. $191-195^\circ$ und einem campherähnlichen Geruch entstand. In die Kältemischungen gebracht, zeigte sie dieselben Eigenschaften wie das Dipropylketoxim von W. Mayer und Warrington¹⁾.

Aus dem Gesagten geht hervor:

1. Durch eine energische Zersetzung mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lassen sich einfache Ketone der aliphatischen Serie in die Enolform überführen.

2. Eine Ausnahme hiervon macht das Aceton, welches, statt sich zu tautomerisieren, in ein Kondensationsprodukt übergeht.

3. Die gemischten Ketone derselben Serie unterwerfen sich dieser Regel nicht.

Die Ursachen, warum sie sich nicht tautomerisieren lassen, müssen noch untersucht werden. Im übrigen werde ich noch darüber weiter forschen und berichten.

158. L. Bouveault: Bemerkungen zur Abhandlung der Hrn. Perkin jun. und O. Wallach.

(Eingegangen am 5. März 1909.)

In einer Reihe von Veröffentlichungen zeigte O. Wallach, daß die Δ_1 -Cyclohexenessigsäure und auch das Δ_1 -Methylcyclohexen bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganat bei 0° in mehrere Produkte verwandelt werden, unter welchen sich ein fünfgliedriges cyclisches Keton, das Δ_1 -Acetylcyclopenten, befindet²⁾. Fast zu gleicher Zeit wurde der Mechanismus dieser Reaktion von W. Harding, W. Haworth und W. Perkin erklärt³⁾, indem diese Autoren auf Δ_1 -cyclohexenessigsäures Äthyl Ozon einwirken ließen und dabei einen acyclischen Aldehydester erhielten, der durch Kochen mit Schwefelsäure in Acetylcyclopenten übergeht. Nun brachten Wallach und Kurt v. Martius die Ergänzung dieser Arbeit, indem sie die

¹⁾ Mayer und Warrington, diese Berichte **20**, 501 [1887].

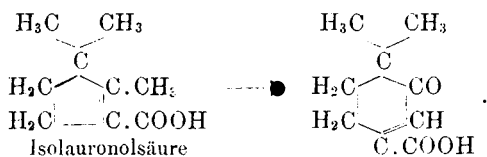
²⁾ Ann. d. Chem. **343**, 53; **353**, 292; **359**, 298, 308.

³⁾ Journ. Chem. Soc. **1908**, 1946.

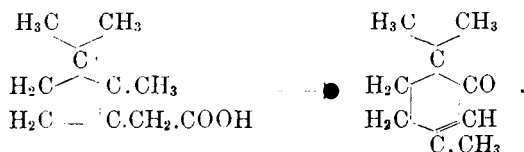
Konstitution des Acetylcyclopentens synthetisch beweisen konnten¹⁾. Endlich wurde vor kurzem eine Zusammenfassung dieser verschiedenen Arbeiten gemeinschaftlich von Perkin und Wallach publiziert²⁾.

Die Ergebnisse dieser Forschungen sind hochinteressant und scheinen auch vollkommen beweisend; doch der letzte Abschnitt veranlaßt mich, gegen die darin enthaltenen Schlüsse einige Einwendungen zu erheben.

1. Die Autoren betrachten es als »höchst unerwartet und überraschend«, daß durch die Einwirkung alkalischen Kaliumpermanganats bei 0° sich ein Derivat des Cyclopentens aus einem Derivat des Cyclohexens bilden kann. Allerdings ist diese Umlagerung neu, aber in keiner Weise kann sie als überraschend angesehen werden, da dem eine schon längst bekannte und gerade umgekehrt verlaufende, unter analogen Bedingungen erfolgende Umlagerung entgegensteht. Es ist nämlich gezeigt worden, daß bei 0° die Isolauronolsäure von Kaliumpermanganat in Isolauronsäure verwandelt wird:



In gleicher Weise entsteht aus β -Campholensäure, die der Δ_1 -Cyclohexenessäure doch so nahe steht, das Isophoron des Camphers:



Die erste dieser Reaktionen wurde von Koenigs und Meyer³⁾ aufgefunden, die zweite verdanken wir Tiemann⁴⁾, der das Isophoron entdeckte und seine Konstitution aufklärte. Die Formulierung der Isolauronol-, Isolauron- und β -Campholensäuren wurde von mir vorgeschlagen⁵⁾, desgleichen die Interpretation für den Mechanismus des Übergangs von Fünfringen in Sechsringe, zu der ich durch die Arbeiten von Hagemann und Knoevenagel angeregt worden bin⁶⁾.

¹⁾ Inaug.-Dissert. Göttingen 1908, S. 50—62.

²⁾ Diese Berichte **42**, 145 [1909]. ³⁾ Diese Berichte **27**, 3467 [1894].

⁴⁾ Diese Berichte **30**, 248 [1897].

⁵⁾ Bull. soc. chim. [3] **19**, 463, 567. ⁶⁾ Diese Berichte **26**, 876 [1893].

Das Auftreten dieser Umlagerung ist aber in einer Reihe schöner Abhandlungen von G. Blanc in unanfechtbarer Weise bewiesen worden¹⁾, und es hat mich sehr gewundert, daß Hr. Perkin das Beispiel der Isolauronolsäure nicht erwähnt, da er sich doch auch mit dieser Frage sehr eifrig beschäftigt hat²⁾.

2. Der zweite Punkt bezieht sich auf das relative Vertrauen, welches man der Permanganat-Oxydation bei Konstitutionsermittlungen zuerteilen kann. Im Gegensatz zu der Meinung der HHrn. Perkin und Wallach glaube ich, daß das Vertrauen vollkommen berechtigt ist, wenn es sich um Kohlenwasserstoffe des Methyleyclohexen-Typus handelt. Es muß nämlich darauf aufmerksam gemacht werden, daß bei dessen Oxydation Wallach nur 1% Keton erhielt, während das saure, normale Oxydationsprodukt in reichlicher Menge entsteht. Ich selbst habe eine solche regelmäßige Oxydation kennen gelernt, es ist die eines ungesättigten pentagonalen Kohlenwasserstoffs: des Apophenens. Dieser wurde von mir entdeckt, und sein synthetischer Aufbau ist eine sichere Garantie seiner Konstitution. Umlagerungen sind erst dann zu beobachten, wenn es sich um Permanganat-Oxydation von cyclischen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen handelt, die negative Gruppierungen in der Nähe der doppelten Bindung enthalten. Durch die Anwesenheit solcher negativen Gruppen wird die Tendenz zur Kondensation der Diketone und der Ketoaldehyde, welche entstehen, erheblich erhöht. A. v. Baeyer hat gezeigt, wie leicht solche Reaktionen bei den Dialdehyden eintreten, bei Diketonen werden sie schwieriger. Aber im Gegensatz hierzu werden diese Kondensationsreaktionen zur Hauptreaktion, wenn in diesen Diketonen eine Carboxylgruppe in α - oder β -Stellung zur Carbonylgruppe sich befindet, wie dies auch tatsächlich der Fall ist bei allen oben zitierten Umlagerungen.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 19, 282; 21, 842, 856; 23, 273.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 83, 796.