

Wege zur Synthese des Cyclopentan-1,3-dions

von der

Technischen Hochschule
der Freien Stadt Danzig

zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hans Sagel
aus Wevelinghoven Rhld.

Referent: Prof. Dr. A. Butenandt.

Korreferent: Prof. Dr. E. Glimm.

Tag der Promotion: 20. August 1936.



Buch- und Kunstdruckerei

Wilh. Postberg, Bottrop i.w.

1936

II 38990



B-ka GPG

D/G-762/57

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Professor Dr. A. Butenandt im Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Danzig in der Zeit von November 1934 bis April 1936 ausgeführt.

Ich danke Herrn Professor Butenandt herzlich für das mir während meines ganzen Studiums bewiesene Wohlwollen, sowie für das allen meinen Arbeiten entgegengebrachte fördernde Interesse.

Herrn Dr. H. A. Weidlich bin ich zu Dank verpflichtet für seine entgegenkommende Hilfsbereitschaft.

Für die Überlassung der Ausgangsmaterialien spreche ich der Schering-Kahlbaum A.-G. Berlin verbindlichen Dank aus.

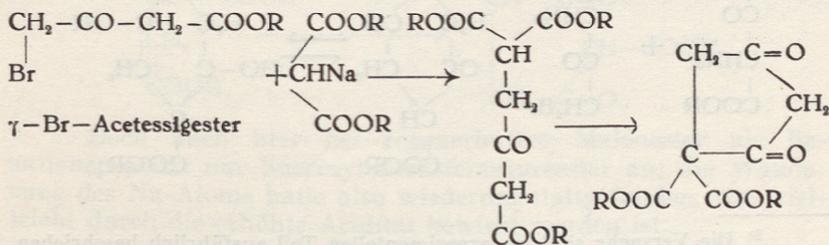
Im Versuchsbereich der Totalsynthese von Keimdrüsenhormonen ist die Darstellung des Cyclopentan-1,3-dions von besonderem Interesse.

Obgleich mehrere Derivate dieses Diketons in der Literatur bekannt geworden sind¹⁾, ist der Grundstoff selbst, das Cyclopentan-1,3-dion, bis heute noch nicht zugänglich geworden und bildet deshalb eine empfindliche Lücke in der Reihe dieser alicyclischen Ketone.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Versuchen zur Synthese dieses Stoffes, wobei von zahlreichen Aufbaumöglichkeiten zwei Wege, die besonders gangbar erscheinen, näher untersucht werden.

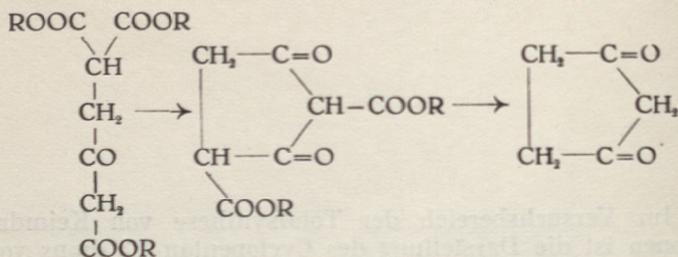
Die beschrittenen Wege bedienen sich beide der Esterkondensation leicht zugänglicher Verbindungen und sind im Nachstehenden näher erörtert.

Der erste Weg, der durch geeignete Esterkondensation direkt zum 1,3-Cyclopentandion führen sollte, war zunächst in folgender Weise gedacht:



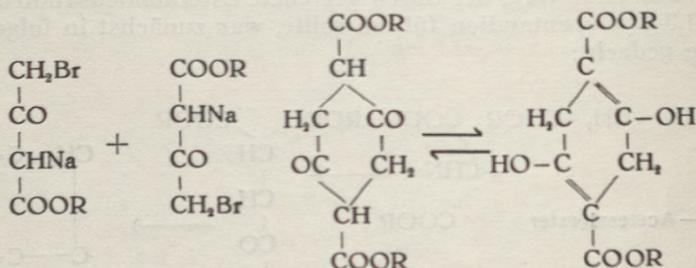
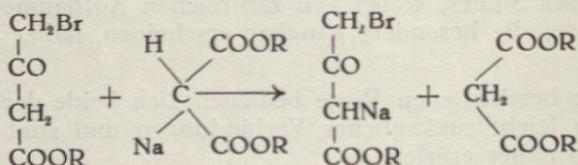
¹⁾ Rothstein u. Jockelyn F. Thorpe, Ch. Soc. (1926) 2011 (1,1-Dimethylcyclopentandion-2,4). Hantzsch, B. **22**, 1260 (1889) (2,2-Dichlorcyclopentandion-1,3). Zinke u. Rhode, A **229**, 378 (1898) (Hexachlorcyclopentandion-1,3). Wolff u. Rüdell, A **294**, 196 (1896) (3, 4, 4, 5-Tetrabromcyclopentandion-1,3).

oder:



Bei der Ausführung dieser Kondensation wurden in mehreren Versuchen²⁾ neben Malonester hauptsächlich zwei Kristallisate gewonnen, die durch Analyse, Schmelzpunkt und im sonstigen Verhalten als Succinylobernsteinsäureester³⁾ bzw. dessen tautomere Form⁴⁾ identifiziert wurden⁵⁾.

Dieser Befund ließ den stattgefundenen Reaktionsverlauf in folgender Weise annehmen:



²⁾ Die Versuche sind im experimentellen Teil ausführlich beschrieben.

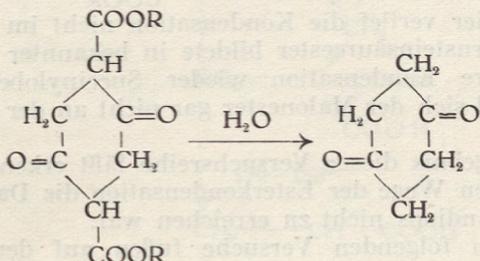
³⁾ Herrmann, A 211, 307 (1882).

⁴⁾ Bayer, B 19, 428 (1886). Hantzsch, B 48, 773 (1915). Gibbs u. Brill C 1915, 2, 392.

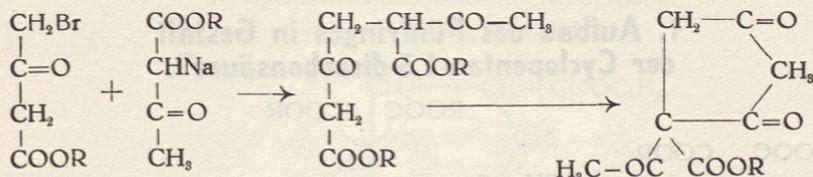
⁵⁾ Bei höherer Temperatur wurde unter Zersetzung ein weiteres Kristallisat in kleiner Menge erhalten, dessen Eigenschaften und Analyse mit dem in der Literatur beschriebenen p-Dioxythephtalsäureester im Einklang stehen. Herrmann (l. c.); Bayer (l. c.).

Gestützt wird diese Annahme durch eine Beobachtung von Duisberg⁶⁾, der bei der Einwirkung von Na und Äthyljodid auf γ -Bromacetessigester zum gleichen Produkt gelangte.

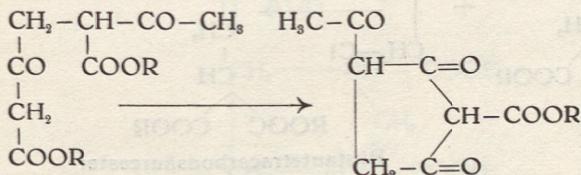
Die Verseifung und Decarboxylierung beider Kristallisate führte zum gleichen 1,4-Cyclohexandion⁷⁾:



Um dem Abwandern des Na-Atoms an einer reaktionsfähigeren Stelle zu begegnen, wurde nun folgender Kondensationsweg experimentell untersucht:



oder:

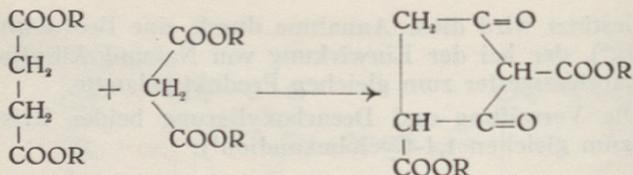


Doch auch hier fiel regeneriertem Malonester als Reaktionsprodukt nur Succinylbernsteinsäureester an; die Wanderung des Na-Atoms hatte also wiederum stattgefunden, was vielleicht durch die erhöhte Acidität bewirkt worden ist.

In einem weiteren Kondensationsversuch, bei dem unter Ausschaltung des halogenierten Acetessigesters molare Mengen Bernsteinsäureester und Acetessigester zur Anwendung kamen, war der Reaktionsverlauf folgendermaßen denkbar:

⁶⁾ Duisberg, A 213, 133 (1882); B 16, 133 (1883).

⁷⁾ Meerwein, A 398, 248 (1913).

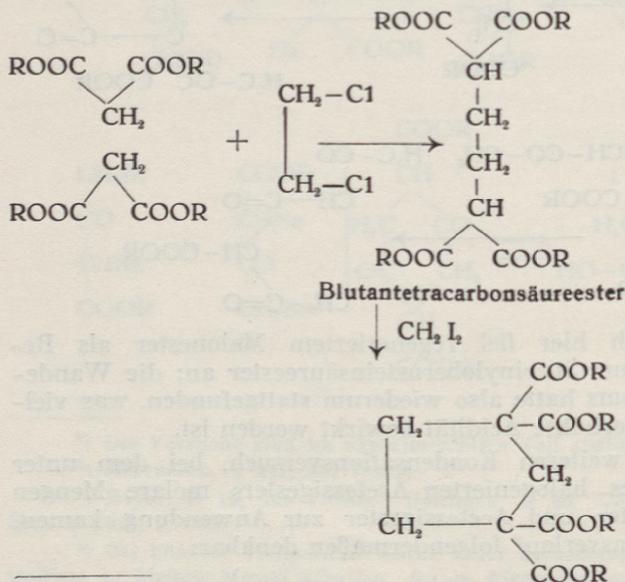


Auch hier verlief die Kondensation nicht im gewünschten Sinne, der Bernsteinsäureester bildete in bekannter Weise durch intramolekulare Kondensation wieder Succinylobernsteinsäureester, während sich der Malonester gar nicht an der Reaktion beteiligt hatte.

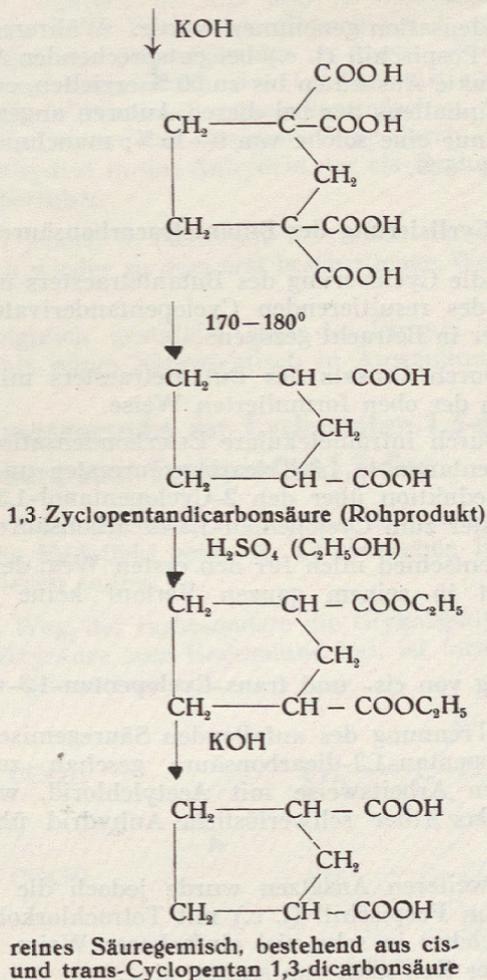
Das Ergebnis dieser Versuchsreihe läßt erkennen, daß auf diesem direkten Wege der Esterkondensation die Darstellung des 1,3-Cyclopentandions nicht zu erreichen war.

Die nun folgenden Versuche fußen auf dem Gedanken, durch Esterkondensation auf bekannten Wegen den Fünfring in geeigneter Form aufzubauen, um ihn dann weiter durch verschiedene Reaktionsstufen hindurch zum 1,3-Cyclopentandion abzuwandeln.

1. Aufbau des Fünfringes in Gestalt der Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure⁸⁾.



⁸⁾ Perkin, Ch. Soc. **65**, 578 (1894). Perkin u. Scarborough, Ch. Soc. **119**, 1404 (1921). Pospischill, B **31**, 1951 (1898).



Darstellung des Butantetracarbonsäureäthylesters.

Um den oben skizzierten Reaktionsweg experimentell durchzuführen, war es notwendig, die Darstellung dieses Esters, wegen überraschend schlechter Ausbeuten, in mehr als 30 Ansätzen vorzunehmen. Nach manchem erfolglosen Abändern der Reaktionsbedingungen konnte ich als bestes Ergebnis eine Ausbeute in Höhe von 22 % verzeichnen, als die angewendete Äthylenchloridmenge um ein Drittel erhöht, und regenerierter Malonester wieder mit

in die Kondensation genommen wurde. Während Bone und Perkin⁹⁾ bzw. Pospischill (l. c.) bei entsprechender Aufarbeitung der Nebenprodukte Ausbeuten bis zu 50 % erzielen, erreichte ich trotz genauen Einhaltens der bei diesen Autoren angegebenen Arbeitsvorschrift nur eine solche von 9–15 %; manchmal betrug sie jedoch nur 3–5 %.

Cyclisierung des Butantetracarbonsäureesters.

Für die Cyclisierung des Butantetraesters und weitere Verarbeitung des resultierenden Cyclopentanderivates wurden zwei Wege näher in Betracht gezogen:

1. Durch Umsatz des Butantetraesters mit Methylenjodid in der oben formulierten Weise.
2. Durch intramolekulare Esterkondensation zum 2-Cyclopentanon-1, 1,3-Tricarbonsäureester und anschließende Reduktion über den 2-Cyclopentanol-1,3-dicarbonsäureester zum Cyclopenten-1,3-dicarbonsäureester¹⁰⁾.

Ich entschied mich für den ersten Weg, der dann auch im Experiment in seinem ganzen Verlauf keine Schwierigkeiten bereitete.

Trennung von cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure.

Die Trennung des anfallenden Säuregemisches in cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure geschah zuerst nach der Perkin'schen Arbeitsweise mit Acetylchlorid, welches die cis-Form in das Äther schwerlösliche Anhydrid überzuführen gestattet.

Bei weiteren Ansätzen wurde jedoch die Trennung nach Angaben von Pospischill (l. c.) mit Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt, welches in sehr viel einfacherer Weise und in wesentlich kürzerer Zeit glatt von statten ging.

Es ist bemerkenswert, daß im vorliegenden Falle die im allgemeinen energie-reichere cis-Form höher schmilzt, als die trans-Form.

Perkin und Scarborough (l. c.) führen einige Beispiele an, wo sich diese Annahme auch bei anderen cyclischen 1,3-Dicar-

⁹⁾ Bone u. Perkin, Ch. Soc. **65**, 578 (1894).

¹⁰⁾ Birendra Lal Nandi, J. Indian Ch. Soc. **11**, 271 (1934).

bonsäuren findet, während bei 1,2- und 1,4-Dicarbonensäuren die Schmelzpunkte der trans-Form, der allgemeinen Regel entsprechend, höher liegen, als diejenigen der cis-Form. Dieser bisher begangene Weg zur Darstellung der Cyclopentan-1,3-dicarbonensäure läßt sich nach Pospichill etwas vereinfachen, wenn man die roh anfallende Disäure auf direktem Wege durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonensäure überführt.

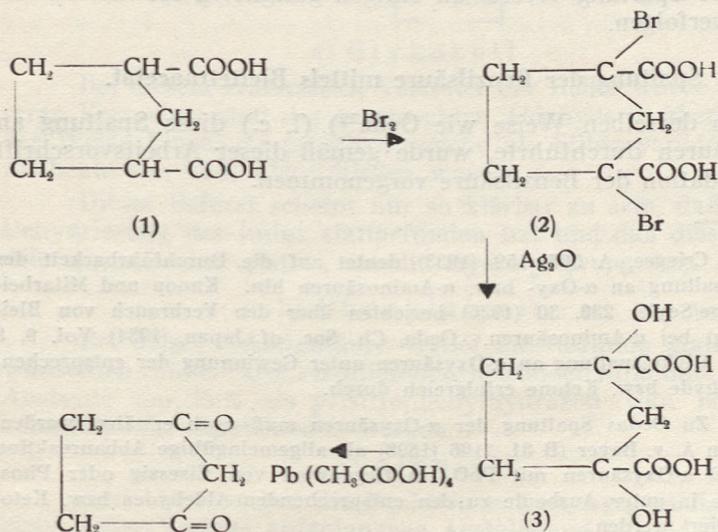
Ich erhielt jedoch in mehreren Versuchen derart schlechte Resultate, daß ich wieder zu dem erst beschrittenen Wege zurückkehrte.

Sehr erfolgreich gestaltete sich der Umsatz mit Essigsäureanhydrid, als reines Säuregemisch in Anwendung kam.

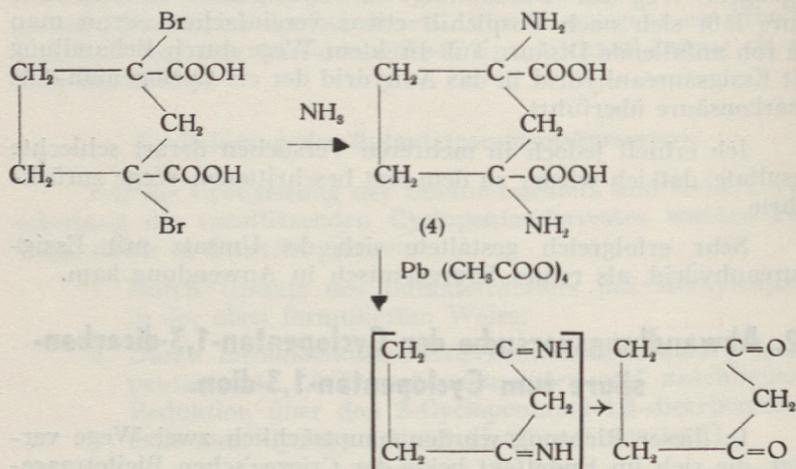
2. Abwandlungsversuche der Cyclopentan-1,3-dicarbonensäure zum Cyclopentan-1,3-dion.

In dieser Richtung wurden hauptsächlich zwei Wege verfolgt, die sich im Endeffekt beide der Criegee'schen Bleitetraacetatspaltung bedienen sollten.

Der erste Weg, der insbesondere die Glykolspaltung an der resultierenden Oxysäure zum Gegenstand hat, ist formelmäßig in folgender Weise veranschaulicht:



Der zweite Weg bedient sich an Stelle der Oxysäure der entsprechenden Aminosäure und durchläuft im wesentlichen die gleichen Stufen:



Da in der Literatur bezgl. der Criegee'schen Glykol-Spaltung in diesen gewünschten Richtungen nur Weniges erst in jüngster Zeit bekannt geworden ist¹¹⁾, erschien es mir ratsam, diese oxydative Spaltung vorerst an einigen geeigneten Modellsubstanzen zu verfolgen.

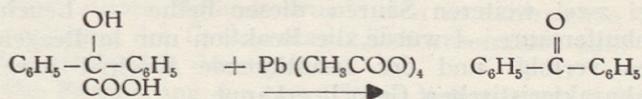
Spaltung der Benzilsäure mittels Bleitetraacetat.

In derselben Weise wie Oeda¹²⁾ (l. c.) diese Spaltung an α -Oxysäuren durchführte, wurde gemäß dieser Arbeitsvorschrift die Oxydation der Benzilsäure vorgenommen.

¹¹⁾ Criegee, A 507, 159 (1933) deutet auf die Durchführbarkeit der Glykol-Spaltung an α -Oxy- bzw. α -Aminosäuren hin. Knoop und Mitarbeiter, Hoppe/Seyler 239, 30 (1936) berichten über den Verbrauch von Bleitetraacetat bei α -Aminosäuren. Oeda, Ch. Soc. of Japan (1934) Vol. 9, 8 führt die Glykolspaltung an α -Oxysäuren unter Gewinnung der entsprechenden Aldehyde bzw. Ketone erfolgreich durch.

¹²⁾ Zu Oedas Spaltung der α -Oxysäuren muß noch erwähnt werden, daß schon A. v. Bayer (B 31, 2106 (1898) als allgemeingültige Abbaureaktion fand, daß α -Oxysäuren mit PbO_2 in Gegenwart von Eisessig oder Phosphorsäure in guter Ausbeute zu den entsprechenden Aldehyden bzw. Ketonen oxydiert werden.

Formelmäßig war der gewünschte Reaktionsverlauf folgendermaßen gedacht:



Die Reaktion verlief in der Tat im gewünschten Sinne.

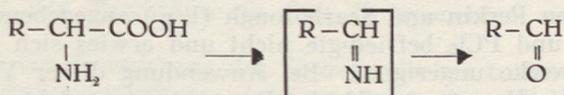
Es wurde bei Ausführung der Versuche in benzolischer Lösung Benzophenon in einer Ausbeute von ca. 61% erhalten; in Eisessiglösung eine solche von ca. 88%.

Im Falle der α -Aminosäure wurde diese oxydative Spaltung an mehreren einfachen Vertretern dieser Stoffklasse untersucht.

Naturgemäß waren nur solche α -Aminosäuren dieser Reaktion zugänglich, die sich in einem für Bleitetraacetat indifferentem Medium lösten; eine vollständige Lösung war wegen der dauernden Störung des Gleichgewichtes nicht erforderlich.

Spaltung von α -Aminosäuren mittels Bleitetraacetat.

Der Reaktionsmechanismus war in folgender Weise denkbar:



a) Glykokoll

Bei diesem einfachsten Vertreter der Reihe wurde in mehreren Versuchen statt des gewünschten Aldehyds in überraschender Weise Blausäure erhalten, welche als Silbercyanid in einer Ausbeute von 42% abgeschieden wurde.

Dieser Befund scheint nur so erklärbar zu sein, daß weitere Dehydrierung des Imins stattgefunden hat und daß diese Dehydrierung schneller eintrat, als die Hydrolysisierung zum Aldehyd.

b) Phenylglycin

Bei dieser α -Aminosäure verlief die Reaktion glatt im gewünschten Sinne. Der resultierende Benzaldehyd konnte in einer Ausbeute von 45% als p-Nitrophenylhydrazon vom bekannten Schmelzpunkt abgeschieden werden.

c) Alanin

Auch hier verlief die Reaktion erwartungsgemäß. Der in einer Äther-Vorlage aufgefangene Acetaldehyd konnte nach Ab-

scheiden mit Ammoniak als Semikarbazon identifiziert werden. Die Ausbeute belief sich auf 60% Aldehydammoniak.

Bei zwei weiteren Säuren dieser Reihe — Leucin und α -Aminobuttersäure — wurde die Reaktion nur in Reagenzglasversuchen verfolgt und der resultierende Aldehyd jeweils an seinem charakteristischen Geruch erkannt.

Da die α -Aminosäuren Bausteine der Proteide sind, dürfte die Criegee'sche Spaltung auch einige Bedeutung für die Eiweißchemie erlangen, insofern, als die Spaltbarkeit mit Bleitetraacetat evtl. Schlüsse auf die Konstitution zuläßt, wie Hecksteden¹³⁾ schon im Falle N-Benzoylserin und Benzoylisoserin zeigen konnte.

Nach Abschluß dieser erfolgreichen Voruntersuchungen konnte nun die experimentelle Abwandlung der Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure in der oben formulierten Weise ohne Bedenken in Angriff genommen werden.

Bromierung der Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure.

Die Bromierung der Disäure (1) bereitete bezgl. des anzuwendenden Bromierungsträgers unerwartet große Schwierigkeiten.

Die von Perkin und Scarborough (l. c.) angegebene Methodik mit Br und PCl_5 befriedigte nicht und erwies sich für synthetische Zwecke ungeeignet. Bei Anwendung dieser Vorschrift wurden in der Hauptsache flüssige Bromierungsprodukte erhalten, die nach wochenlangem Stehen nicht zur Kristallisation zu bringen waren und sich nach Veresterung als Monobrom-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure erwiesen.

Dieses Ergebnis steht in gutem Einklang mit der Hell-Volhard-Zelinskyschen Bromierungsmethode¹⁴⁾, welche bei zwei-basischen Säuren, die neben jeder Carboxylgruppe mindestens 1 α -H-Atom aufweisen, eine allgemeine Bromierungszeit von 10 bis 15 Stunden beansprucht¹⁵⁾, da eine Verlangsamung eintritt, wenn ungefähr die zur Bildung des Monosubstitutionsproduktes erforderliche Menge Brom verbraucht ist.

Nach mehreren erfolglosen Versuchen mit anderen geeignet erscheinenden Bromierungsmethoden¹⁶⁾ führte schließlich ein

¹³⁾ Knoop u. Mitarbeiter, Hoppe/Seyler, **239**, 30 (1936).

¹⁴⁾ Zusammenfassende Übersicht: Hans Mayer, Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen S. 590 (1916).

¹⁵⁾ Perkin u. Scarborough schreiben ein 4stündiges Erwärmen vor.

¹⁶⁾ Hell, B **14**, 892 (1881).

Versuch in Anlehnung an Arbeiten von Volhard¹⁷⁾ mit Br und PBr₃ ganz schnell zum Ziel.

Nach dieser Methode wurde nun in zahlreichen Ansätzen die Bromierung der Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure ohne Schwierigkeiten erfolgreich durchgeführt.

Die Bromierung der trans-Säure lieferte ohne Aufarbeitung der Mutterlaugen durchschnittliche Ausbeuten von 45%. Bei Anwendung der cis-Säure wurden im Mittel dieselben Ausbeuten erzielt, doch zeigte es sich, daß hier schon die Hälfte der für die trans-Säure notwendigen Bromierungszeit genügte; eine längere Einwirkung brachte keine besseren Ausbeuten. Die Bromierung des cis-Säureanhydrids brachte dann mit Ausbeuten von durchschnittlich 70% das beste Ergebnis.

Es ist interessant, daß aus diesen drei verschiedenen Ausgangssäuren ein in allen Einzelheiten gleiches Dibromprodukt vom Schmelzpunkt 184° C resultiert.

Da sich die trans-Säure augenscheinlich schwieriger bromieren läßt, als die cis-Säure, diese wiederum bezgl. der Ausbeuten schwieriger als das cis-Säureanhydrid, so ist vielleicht die Annahme berechtigt, daß die Bromierung letzten Endes in allen drei Fällen über das cis-Säureanhydrid führt¹⁸⁾.

Durch diesen Befund erübrigte sich nun eigentlich eine Trennung der Mischsäure in ihre Komponenten vor der Bromierung.

Bei der Bromierung des Säuregemisches traten jedoch unliebsame Schwierigkeiten auf; die gebromte Säure fiel in mangelhafter Ausbeute an und schmolz unscharf in einem großen Temperaturintervall. Sie konnte nur langsam durch häufiges Umkristallisieren unter Zuhilfenahme verschiedener kombinierter Lösemittel auf den konstanten Schmelzpunkt gebracht werden.

Versuche zur Darstellung der Dioxysäure. (3)

Die mit der Dibromsäure (2) in großer Zahl durchgeführten Versuche, Brom gegen Hydroxyl auszutauschen, erreichten nicht das angestrebte Ziel.

Zur Erreichung dieses Austausches kam zunächst frisch gefälltes Silberoxyd¹⁹⁾ in Anwendung.

Bei diesen Versuchen wurde grundsätzlich so verfahren, daß die gebromte Säure in wäßriger Lösung mit überschüssigem Silberoxyd in Reaktion gebracht wurde.

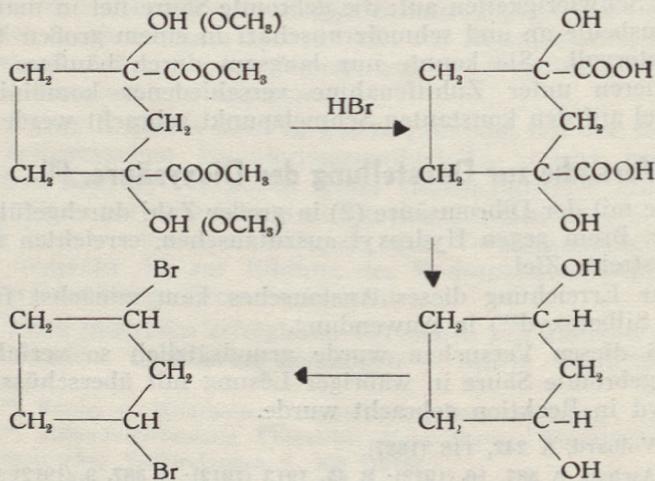
¹⁷⁾ Volhard, A 242, 148 (1887).

¹⁸⁾ Aschan, A 387, 10 (1912); B 45, 1913 (1912); A 387, 9 (1912) K. H. Meyer, B 45, 1867 (1912).

¹⁹⁾ Helferich und Klein, A. 450, 225 (1926).

Die im Versuchsteil beschriebenen Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, daß das Ag-Salz der Dioxysäure als nicht wasserdampf­flüchtig in der wäßrigen Lösung vollständig oder zum Teil enthalten ist und die durch Mineralsäure in Freiheit gesetzte Dioxysäure nicht in Äther geht; des weiteren, daß die freie Dioxysäure in wäßriger Lösung offenbar Zersetzung erleidet, jedoch bei Gegenwart von überschüssigem Silberoxyd beständig bleibt.

In mehreren größeren Ansätzen wurde nun jeweils das ganze Reaktionsprodukt im Vakuum zur Trockene verdampft und der Rückstand im An­klang an eine Arbeit von Kögl und Erxleben²⁰⁾ gleich anschließend mit überschüssigem Methyljodid behandelt, um auf diesem Wege die Säure evtl. als Ester zu isolieren. Die Analyse­ergebnisse des hierbei resultierenden Reaktionsproduktes aus mehreren Versuchen dieser Art ließen jedoch erkennen, daß auf diese Weise Gemische von mehr oder weniger verätherten Oxyester gebildet wurden. Ein analoger Versuch mit Äthyljodid brachte dieses im Analyse­ergebnis noch deutlicher zum Ausdruck, indem hier die gefundenen C,H-Werte ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem berechneten C,H-Gehalt des Monoäthyläthers des Cyclopentan-1,3-dioxy-1,3-dicarbon­säure­äthylesters zeigten. Unter Beibehaltung dieser Annahme wurde nun, um zu einem einheitlichen Stoff zu gelangen, das aus verschiedenen Ansätzen gesammelte Reaktionsprodukt einer HBr-Behandlung unterworfen, wobei folgender Reaktionsverlauf denkbar war:



²⁰⁾ Kögl und Erxleben, Hoppe/Seyler 227, 69 (1934).

Die hierbei erhaltenen leichtflüssigen Produkte waren nicht einheitlich und ließen nach keiner Richtung irgendwelche Schlüsse ziehen.

Da schon seit längerer Zeit p-Bromphenacylbromid²¹⁾ (4- ω -Dibromacetophenon) als ausgezeichnetes Reagenz zur Identifizierung von Carbonsäuren unter Bildung kristallisierter Ester allgemein mit gutem Erfolg in Anwendung steht²²⁾, unternahm ich auch in dieser Richtung einen Versuch. Dabei konnte ich die interessante Feststellung machen, daß im vorliegenden Falle gar keine Entbromung stattgefunden hatte, sondern lediglich eine Entbromung des p-Bromphenacylbromids zum p-Bromphenacylalkohol (p-Brombenzoylcarbinol) eingetreten war²³⁾.

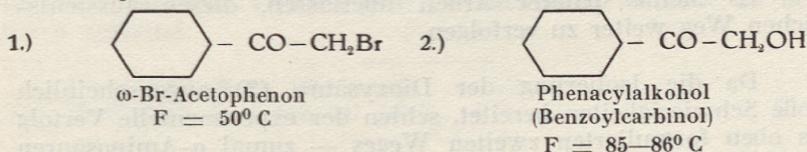
²¹⁾ Darst. des p-Bromphenacylbromids: Org. Synth. Vol. 1. (1932) 103 und 122.

²²⁾ Rather und Reid, J. of Am. Ch. Soc. 41, 75 (1919). Judefind und Reid, J. of Am. Ch. Soc. 42, 1043 (1920).

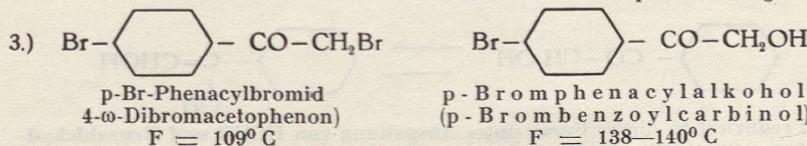
²³⁾ Eine direkte Entbromung des p-Bromphenacylbromids mit Ag₂O führte unter Benzaldehyd-Bildung und dem Auftreten eines intensiven Silberspiegels zum gleichen Produkt, dessen Analyse, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften Identität mit dem obigen p-Bromphenacylalkohol zeigte. Der Mischschmelzpunkt beider gewonnenen Produkte ergab keine Depression.

Dieses p-Brombenzoylcarbinol ist in der Literatur nicht beschrieben.

Folgende vergleichende Zusammenstellung der in der Literatur bekannten drei substituierten Acetophenone spricht gleichfalls deutlich für das Vorliegen dieses Stoffes:



sehr leicht löslich in Alkohol, weniger leicht löslich in heißem Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig.



sehr leicht löslich in Alkohol, weniger leicht löslich in heißem Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Schließlich sei ein letzter Beweis für das Vorliegen dieses Carbinols angeführt:

Einige weitere Entbromungsversuche, mit H_2O und $\text{Ba}(\text{OH})_2$, die unter HBr -Abspaltung das Molekül anscheinend weitgehend zerstören, führten zu keinen bemerkenswerten Ergebnissen.

Ein letzter Versuch in dieser Richtung wurde mit Silberbenzoat in wäßriger Suspension angestellt; die hierbei gemachten Beobachtungen sind im Folgenden kurz angedeutet:

Eine Ätherextraktion der Reaktionslösung incl. Bodenkörper lieferte in quantitativer Ausbeute freie Benzoesäure. Demnach müßte der Umsatz vollständig zum Silbersalz der gebromten Säure verlaufen sein. Beim Ansäuern der Reaktionslösung mit HCl fiel jedoch kein Silberhalogenid und zum anderen blieb eine Reaktion des getrockneten Bodenkörpers mit Methyljodid vollkommen aus. Nach diesem Befund lag die Vermutung nahe, daß doch Entbromung unter Bildung von AgBr und freier Benzoesäure stattgefunden haben müsse, wobei dann die gebildete freie Dioxysäure als Äther-unlöslicher Weinsäuretyp in der wäßrigen Lösung vorhanden sein müßte.

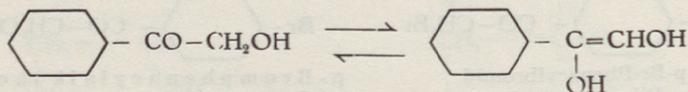
Tatsächlich ließ sich aus der wäßrigen Lösung ein dickviskoses Öl in geringer Menge isolieren, welches in allen untersuchten Eigenschaften auf das Vorliegen der gesuchten Dioxysäure hindeutete.

Die Ausführung weiterer Bestimmungsversuche ließ diese geringe Menge jedoch nicht zu und aus Mangel an Ausgangssubstanz konnten bisher weitere Versuche in dieser Richtung nicht angestellt werden.

Es bleibt späterer Arbeit überlassen, diesen aussichtsreichen Weg weiter zu verfolgen.

Da die Isolierung der Dioxysäure (3) augenscheinlich große Schwierigkeiten bereitet, schien der experimentelle Verfolg des oben formulierten zweiten Weges — zumal α -Aminosäuren

Der Phenacylalkohol liegt in wäßriger Lösung in der tautomeren Form vor:*)



und reduziert in dieser Form unter Abspaltung von HCHO und Benzaldehydbildung alkal. Silberlösung zum metallischen Silberspiegel**).

Diese Eigenschaften treffen auch für den p-ständigen Stoff in allen Teilen zu.

*) Kling, A. Ch. (8) 5, 557.

**) Zinke, A. 216, (1882) 313; Hunaeus, B. 10, (1877) 1487.

durchweg kristallisierte Verbindungen darstellen — besonders hoffnungsvoll.

Wegen geringer Substanzmengen konnten jedoch in dieser Richtung nur orientierende Versuche angestellt werden.

Es zeigte sich, daß die Dibromsäure (2) in alkoholischer Lösung mit Ammoniak zu einem kristallisierten Stoff von einem äußerst hohen Schmelzpunkt reagierte, der nach seinen Eigenschaften als Ammonsalz der Dibromsäure angesehen werden mußte.

Ein weiterer Versuch nach Angaben von Lehrfeld²⁴⁾ mit Ammoniak unter Druck führte zum gleichen Ergebnis.

Bei einem letzten Versuch nach einer von Chablay²⁵⁾ angegebenen Methode, die den Brom austausch durch die Amino-Gruppe mittels NaNH_2 in flüssigem Ammoniak zum Gegenstand hatte, erhielt ich ein in der Kristallstruktur gänzlich verschiedenes Kristallisat, jedoch in so geringer Menge, daß weitere Versuche damit nicht angestellt werden konnten.

In der vorliegenden Arbeit ist das gewünschte Ziel nicht erreicht worden.

Es sind jedoch Wege aufgezeichnet, die das Ziel in erreichbare Nähe rücken.

In Sonderheit ist ein Weg ausgearbeitet, der die Cyclopentan-1,3-dibrom-1,3-dicarbonsäure in einer für Laboratorium und Technik gleich brauchbaren Methode zu bereiten gestattet.

²⁴⁾ Lehrfeld, B. **14**, 1817 (1881).

²⁵⁾ Chablay, C. r. **156**, 327 (1913).

Experimenteller Teil.

Darstellung des γ -Bromacetessigester¹⁾.

Folgende Arbeitsvorschrift erwies sich für die Darstellung dieses bromierten Acetessigesters am geeignetsten:

Zu 90 g frisch destilliertem Acetessigester in Verdünnung mit 150 g Schwefelkohlenstoff wird unter Wasserkühlung und dauerndem mechanischen Rühren 2 Mol Brom in 30 g Schwefelkohlenstoff langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser von Bromwasserstoff befreit und hierauf der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad entfernt. Aus dem verbleibenden rötlich-gelben Rückstand wird durch fraktionierte Destillation der reine γ -Bromacetessigester gewonnen, der bei 110–115° 10 mm übergeht.

Ausbeute: 55 g = 38%.

Der bei der Destillation in der Hauptmenge zwischen 80 bis 110° übergehende Anteil besteht aus α -Bromacetessigester. Dieser erfährt jedoch bei längerem Stehen eine Umlagerung und liefert bei nochmaliger fraktionierten Destillation weitere beträchtliche Mengen γ -Bromacetessigester.

Epprecht²⁾ und andere Autoren geben für den γ -Bromacetessigester einen Siedepunkt von 125° an. Dieses stimmt mit meinem Befund nicht überein. Chick und Wilsmore³⁾, die auch wiederholt diesen Siedepunkt von 110–115° feststellten, weisen gleichfalls auf die Unstimmigkeit dieser Angaben hin.

Kondensation von γ -Bromacetessigester mit Na-Malonester.

1. In einem 3-halsigen Kolben (für Rührer, Kühler, Tropftrichter) werden in 90 ccm abs. Alkohol 5 g Na eingetragen und nach vollständiger Lösung 30,5 g (= 0,19 Mol) frisch destillierter Malonester unter kräftigem mechanischen Rühren hinzugetropft.

¹⁾ Duisberg, A 213, 137 (1882).

²⁾ Epprecht, A 278, 77 (1894). Conrad, B 29, 1043 (1896); Nef, A 266, 77 (1891). Hantzsch, B 27, 355, 3168 (1894).

³⁾ Chick u. Wilsmore, Ch. Soc. 97, 1988 (1910).

In die erkaltete Lösung werden nun 35 g (=0,17 Mol) γ -Bromacetessigester mittels Tropftrichter im Verlauf von 45 Minuten zugegeben, wobei die Lösung unter langsamer Erwärmung eine orange-rote Färbung annimmt; gegen Ende ist die Lösung 60 bis 65° warm und die Färbung in ein Ockergelb umgeschlagen. Nach Abdampfen des Alkohols wird die verbleibende Lösung zur Entfernung des Bodenkörpers (NaBr) mit Wasser versetzt und erschöpfend ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterläßt ein dickflüssiges, schwärzliches Öl (37 g) von neutraler Reaktion, welches einer Vakuumdestillation unterworfen wird.

Als Vorlauf geht ein wasserhelles Produkt bei 80—85° 9 mm über, welches bei normalem Druck bei 198—199° siedet und als Malonester erkannt wird.

Dann findet stürmische Zersetzung statt, wobei zwischen 90—130° 10 mm eine Fraktion übergeht, die im Destillationsrohr kristallin erstarrt. Beim Umkristallisieren dieser Fraktion aus heißem Alkohol fällt das Produkt in goldgelben Nadeln mit einem konstanten Schmelzpunkt von 124° an. Es wird als Succinylobernsteinsäureester erkannt. Die alkoholische Lösung dieses Esters zeigt intensiv blaue Fluoreszens. In Alkali-Lösung nehmen die Kristalle eine rote Färbung an und lösen sich allmählich in zitronengelber Farbe auf; mit Eisenchlorid ergeben sie eine intensiv blauviolette Färbung.

Analyse:	5,368 mg Sbst.:	11,110 mg CO ₂	2,90 mg H ₂ O
	gef. C 56,45	H 6,046	
	C ₁₂ H ₁₆ O ₆ ber. C 56,25	H 6,250	

Der glasharte, pechschwarze Rückstand wird nochmals im Vakuum erhitzt. Bei 135—140° 10 mm geht eine weitere geringe Menge eines weißen Kristallisates über, welches aus Alkohol in schwach gelblich-gefärbten Nadeln mit einem konstanten Schmelzpunkt von 130—132° anfällt und als Hydrochinondicarbonsäureester⁴⁾ erkannt wird. Im Gegensatz zu obigem Succinyl-

⁴⁾ Herrmann, B 19, 428 (1886) erhielt bei der Einwirkung von Brom auf Succinylobernsteinsäureester den Hydrochinondicarbonsäureester (p-Dioxytherephthalsäureester) vom Schmelzpunkt 133°, der mit FeCl₃ eine blau-grüne Färbung gibt, sonst aber wie Succinylobernsteinsäureester analoge Eigenschaften aufweist. Die Analyse des Stoffes 132° zeigt für diesen berechneten Hydrochinondicarbonsäureester ausgezeichnete Werte. Auch konnte ich bei diesem Stoff mit FeCl₃ die unterschiedliche blau-grüne Färbung nachweisen. Wie beschrieben, ist dieser Stoff in beiden Fällen bei verhältnismäßig hohen Temperaturen unter Zersetzung aus C-reichen, pechartigen Destillationsrückständen angefallen. Vielleicht wurde auf diese Weise eine Dehydrierung verursacht.

nylobernsteinsäureester gibt dieser Stoff mit Eisenchlorid eine intensiv blau-grüne Färbung.

Analyse:	5,141 mg Sbst.:	10,700 mg CO ₂	2,60 mg H ₂ O
	gef. C 56,76	H 5,66	
	C ₁₂ H ₁₄ O ₆ ber. C 56,69	H 5,51	

2. In einem zweiten Ansatz, bei dem die Zugabe des γ -Bromacetessigesters unter Eiskühlung geschieht, wird unter Vermeidung jeglichen Erwärmens gleich anschließend mit Wasser versetzt und aufgeäthert. Im Verlauf der weiteren Arbeit wird der angewendete Malonester zurückgewonnen; dann erfolgt die gleiche stürmische Zersetzung, die das Vakuum nicht mehr kontrollieren läßt.

Bei 180—185° geht ein dickflüssiges Öl über, welches in der Vorlage kristallin erstarrt. Aus Alkohol kristallisiert dieser Stoff in schwach gelblichen Nadeln, die bei 131—132° schmelzen. Mischschmelzpunkt mit obigem Hydrochinondicarbonsäureester ergibt keine Depression.

3. In einem weiteren Ansatz kommen genau molare Mengen γ -Bromacetessigesters und Malonester zur Anwendung. Schon beim Abdampfen des Äthers, der eine oliv-grüne Färbung aufweist, kristallisiert eine Menge eines gelben Stoffes aus, der Identität mit dem aus früheren Ansätzen gewonnenen gelben Kristall zeigt. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol schmilzt der in gelb-grünen, langen Nadeln kristallisierende Stoff jedoch bei 128° C; dieser Schmelzpunkt ändert sich nicht durch noch so häufiges Umkristallisieren.

Mischschmelzpunkt dieses Stoffes mit Succinylobernsteinsäureester = 124°.

0,5 g des Stoffes 128° in 40 g Methylalkohol abs. werden mit 10 g einer 10%igen methylalkoholischen Salzsäure 1 Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen der Lösung kristallisiert beim Erkalten der neutrale Stoff wieder aus, zeigt aber nun einen Schmelzpunkt von 124°.

Es hat also lediglich eine Umlagerung der tautomeren Formen stattgefunden.

4. In einem letzten Ansatz in obigen molaren Mengenverhältnissen wird nun in abs. Äther unter Vermeidung jeglichen Erwärmens gearbeitet. Es wird auch hier neben Malonester nur wieder der tautomere Succinylobernsteinsäureester vom Schmelzpunkt 128° in großer Menge erhalten.

Verseifung und Decarboxylierung des Succinylobernsteinsäureesters zum Cyclohexan-1,4-dion.

In zwei Ansätzen werden je 6 g des Stoffes 124^o und des Stoffes 128^o mit je 6 ccm Wasser im Bombenrohr $\frac{1}{2}$ Stunde auf 200^o C erhitzt. Nach Öffnen der Rohre wird der Inhalt mit Alkohol in je ein Kölbchen gespült und das Lösemittel im Vakuum abdestilliert. Dabei kristallisiert bei beiden Ansätzen das Cyclohexandion in feinsten Nadelchen aus, das nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 78^o schmilzt.

Kondensation von γ -Bromacetessigester mit Na-Acetessigester.

8 g Natrium werden in 200 ccm Äther abs. mit 46 g frisch dest. Acetessigester 12 Stunden am Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf wird die erkaltete Lösung unter kräftigem Rühren allmählich mit 74 g γ -Bromacetessigester versetzt, wobei eine intensive Gelbfärbung auftritt. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen wird mit Wasser verdünnt, die ätherische Lösung abgehoben und die wässrige Lösung weiter erschöpfend ausgeäthert. Beim Abdampfen der vereinigten getrockneten Ätherlösungen kristallisiert wieder Succinylobernsteinsäureester aus, der aus heißem Alkohol umkristallisiert, bei 128^o schmilzt.

Kondensation von Bernsteinsäureester mit Malonester.

Zu einer Mischung von 109 g Bernsteinsäureester und 100 g Malonester werden unter Kühlung allmählich 56 g gekörntes Natrium⁵⁾ und einige Tropfen abs. Alkohol gegeben. Es findet unter Erwärmung heftige Wasserstoffentwicklung statt, wobei die Mischung dickflüssig wird und eine orangerote Färbung annimmt. Nach einiger Zeit wird die ganze Reaktionslösung fest, die nun eine leuchtend rote Farbe aufweist. Nach weiterem 2-stündigem Erwärmen wird vom Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Äther extrahiert.

Beim Abdampfen des trockenen Äthers kristallisiert wieder Succinylobernsteinsäureester in langen gelben Nadeln aus, welche bei 128^o schmelzen.

Darstellung des 1, 1-4, 4-Butantetracarbonsäureäthylesters.

Aus der Reihe von mehr als 30 Ansätzen, bei denen in mannigfacher Weise die Verbesserung der Ausbeute angestrebt wurde — mengenmäßige Variation der Reaktionskomponenten; stufenweises Ausdehnen der Reaktionszeit; Bereitung kleiner Ansätze in

⁵⁾ Houben/Weyl, 3, 700 (1923).

den einzelnen Druckflaschen; Entwässern des für die Kondensation benutzten Alkohols auf verschiedene Weise usw. — führte folgende Arbeitsweise zum günstigsten Ergebnis: In einem 5-Liter-Kolben wird ein Gemisch von 800 g Malonester und 300 g Äthylenchlorid in eine Lösung von 115 g Na in 1500 g Alkohol abs. eingetragen und durch kräftiges Schütteln eine innige Vermischung herbeigeführt. Dabei tritt eine beträchtliche Wärmetönung auf und durch Bildung von festem Na-Malonester bekommt die Reaktionslösung bald eine breiartige, zähe Beschaffenheit. Nach einiger Zeit wird jedoch die Reaktionsmasse wieder dünnflüssiger und kann dann bequem auf Druckflaschen abgefüllt werden, welche in siedendem Wasserbad 12 Stunden erwärmt werden. Hierauf wird die Reaktionslösung von dem am Boden haftendem Kochsalz dekantiert und der Alkohol im Vakuum weitgehend abdestilliert. Der vom Alkohol fast befreite Rückstand wird zur Lösung des Kochsalzes mit Wasser versetzt, diese wäßrige Lösung erschöpfend ausgeäthert und die resultierende rotbraune ätherische Lösung nach mehreren kurzen Wasserpassagen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wird der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen und alles, was bis 140° C 10 mm übergeht, abdestilliert. Bei Vornahme dieser Destillation ist es unbedingt erforderlich, daß der vom Äther befreite Rückstand neutrale Reaktion zeigt, da sonst durch heftiges Schäumen und Stoßen unter Zersetzungserscheinungen eine Vakuumdestillation unmöglich wird. Es lassen sich jedoch diese Erscheinungen dadurch nur vermindern, nicht aber vollständig beseitigen, und es bewährt sich hier ein Claisenkolben mit lang hinaufgeführten Hälsen und hoch angesetztem Destillationsrohr. Der im Destillationskolben als dunkles, dickviskoses Öl verbleibende Rückstand wird nun in kleinen Portionen von 25—30 g destilliert und die gewonnenen vereinigten Destillate bis zur wasserklaren Reinheit rektifiziert.

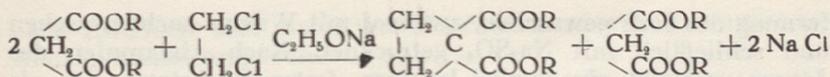
Der reine Butantetracarbonsäureester siedet bei 203° C 10 mm.

Ausbeute: 190 g = 22 %.

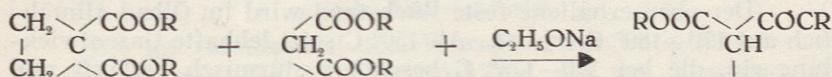
Analyse: gef: 55,69% C 7,53% H

C₁₆H₂₆O₈ ber. 55,5 % C 7,54% H

Die verhältnismäßig schlechte Ausbeute ist nach Perkin's Befund dahin zu erklären, daß sich molare Mengen Malonester und Äthylenchlorid zu Cyclopropan-1,1-Dicarbonsäureester als Hauptprodukt umsetzen neben der Reaktion mit 2 Mol Malonester und 1 Mol Äthylenchlorid zu Butantetracarbonsäureester:



Dieses in der Hauptsache entstandene Trimethylenprodukt arbeiten Bone und Perkin (l. c.) zu weiterem Butanester durch nochmaligen Umsatz mit Na-Malonester auf:



Diese Aufarbeitung führte aber bei mir in zahlreichen Versuchen zu Produkten, die sich bei der Vakuumdestillation stürmisch zersetzten. Auch bei Anwendung eines höheren Vakuums von 1 mm fand dieselbe Zersetzung schon ab 80° statt. Erst nach vielen Mißerfolgen gelang mir dieser gewünschte Umsatz; doch nur in geringer Ausbeute:

Aus 260 g der Fraktion Kp — 140° 10 mm, welche unter normalem Druck bei 180—225° übergeht, und in der Bone und Perkin das Trimethylenprodukt zu ⅔ vom Kp 208° annehmen, konnte ich trotz sorgfältigen Arbeitens nicht mehr als 30 g Butantetraester isolieren.

Zu demselben Ergebnis gelangte ich, als die Fraktion 180—225° nochmals zerlegt wurde und nun eine Fraktion 206—225°, die praktisch frei von Malonester war, nach der von Bone und Perkin angegebenen Arbeitsmethode aufgearbeitet wurde.

Darstellung des Cyclopentan-1, 1-3, 3-tetracarbonsäureäthylesters.

Je 100 g Butantetraester werden in eine Mischung von 13,3 g Na und 77,5 g CH₂J₂ in 150 g Alkohol in Druckflaschen 12 Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit wird der Alkohol weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, das abgeschiedene braune Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zweimal mit Wasser gewaschen und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet.

Der nach Abdampfen des Äthers verbleibende braune, grün fluoreszierende Rückstand stellt den rohen 1, 1-3, 3-tetracarbonsäureäthylester des Cyclopentans dar, der wegen Zersetzung nicht gereinigt, sondern gleich weiter verseift wird.

Darstellung der Cyclopentan-1, 1-3, 3-tetracarbonsäure.

Der rohe Tetraester wird durch zweistündiges Kochen mit methylalkoholischer KOH am Rückflußkühler verseift. Nach Abdampfen des Alkohols wird das zurückbleibende Produkt mit konc. HCl unter viel Äther in Kältemischung vorsichtig unter Rühren gegen Congo neutralisiert, der mineralsaure Rückstand nach Abheben des Äthers nochmal erschöpfend ausgeäthert, die vereinigten Ätherlösungen dann mit etwas konc. Bisulfitlösung zur Ent-



fernung des Jods gewaschen, zweimal mit Wasser nachgewaschen und schließlich mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers verbleibt ein dunkel-brauner, fester Rückstand, der als rohe Cyclopentan-1, 1-3, 3-tetracarbonsäure anzusehen ist.

Darstellung der Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure.

Der oben erhaltene feste Rückstand wird im Ölbad allmählich auf $170\text{--}180^\circ\text{C}$ erhitzt. Ab 150°C setzt lebhaft Gasentwicklung ein, die bei $170\text{--}175^\circ\text{C}$ besonders stürmisch verläuft und schließlich bei 180°C beendet ist. Beim Erkalten erstarrt die dunkel-braune Masse kristallin.

Aus 655 Butantetraester werden 193 g rohe Disäure erhalten (= 64,5%). Bei einem weiteren Ansatz werden aus 340 Butantetraester 135 g rohe Disäure gewonnen (= 87%).

(Bei diesem letzteren Ansatz wurde die ätherische Lösung der rohen Tetrasäure nur einmal kurz mit wenig Wasser gewaschen.)

Darstellung des Cyclopentan-1,3-dicarbonsäureesters.

Die freie Säure wird vorerst nicht rein dargestellt, da sie sehr leicht zur Zersetzung neigt.

Das oben erhaltene schmutzige Säuregemisch wird mit der sechsfachen Menge 10%iger alkoholischer H_2SO_4 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit wird nach Zugabe von Wasser ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda, Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Ausbeute: 138 g roher Ester.

Bei der Destillation des rohen Esters geht die Hauptfraktion zwischen $150\text{--}160^\circ$ 20 mm höher. Beim wiederholten Destillieren geht der wasserklare Ester über:

147° C 20 mm

138° C 16 mm

Ausbeute: 72 g.

Die Ausbeuten differieren sehr stark, was auf die verschiedene Beschaffenheit der unreinen, rohen Produkte zurückzuführen ist.

Bei einem anderen Ansatz wurden aus 155 g roher Disäure 115 g reiner Ester gewonnen.

Die Wiederverseifung des reinen Esters mit methylalkoholischer KOH zur reinen Säure gestaltet sich nun ohne Schwierigkeit. Nach Abdampfen des Alkohols und Neutralisieren des Rückstandes in der oben angegebenen Weise, bleibt nach Abdampfen des Äthers ein schwach-rötlich-gelb gefärbtes Öl zurück, daß

nach Anreiben über Nacht im Eisschrank zu einem schmutzig-weißen Kristallbrei erstarrt.

Ausbeute: 59 g Säuregemisch bestehend aus cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonensäure und der isomeren trans-Form.

Trennung von cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonensäure mittels Acetylchlorid.

Die im Vakuum auf dem Wasserbad sorgfältig getrocknete Mischsäure wird mit 75 g Acetylchlorid auf der Maschine bei Zimmertemperatur 24 Stunden geschüttelt. Nach dieser Zeit wird der Überschuß an Acetylchlorid im Vakuum-Exsikator über Ätznatron entfernt, welches längere Zeit in Anspruch nimmt und durch öfteres Beschicken mit frischem NaOH beschleunigt werden kann. Eine Beschleunigung durch Temperaturerhöhung ist jedoch zu vermeiden, da dann die Substanz irgendwelche Umsetzungen erleidet und dann nicht mehr zur Kristallisation zu bringen ist, welches ich schon bei 45° C beobachten konnte. Der so erhaltene Kristallbrei wird auf der Nutsche scharf abgesaugt und mit wenig abs. Äther gewaschen. Die zurückbleibenden Kristalle, als farblose, stark lichtbrechende Blättchen, schmelzen bei 157 bis 161° C. Nach mehrmaligem Waschen mit wenig Äther bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 161° C. Diese Kristalle, als monokline Tafeln, stellen das Anhydrid der Cyclopentan-1,3-dicarbonensäure dar.

Ausbeute: 6,5 g.

Eine wiederholte Acetylchlorid-Behandlung brachte noch weitere 2,45 g vom gleichen Schmelzpunkt.

Analyse: gef. 59,69% C 5,58% H

C₇H₈O₃ ber. 60,0 % C 5,71% H

Nach Abdampfen der vereinigten Ätherfiltrate wird der verbleibende Rückstand im Vakuum-Exsikator belassen, bis er vollständig erstarrt ist. Dieser schmilzt nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff bei 84–86° C.

Ausbeute: 32 g trans-Säure.

Analyse: gef. 52,96% C 6,52% H

C₇H₁₀O₄ ber. 53,16% C 6,33% H

Trennung von cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonensäure mittels Tetrachlorkohlenstoff.

Das Säuregemisch wird in der 250-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff langsam auf dem Wasserbad erwärmt; bei 65° C löst sich nur die trans-Form, die beim Erkalten innerhalb 12 Stunden fast quantitativ auskristallisiert und nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant bei 84–86° C schmilzt.

Direkte Überführung der roh anfallenden Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure in das Anhydrid der cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure.

80 g rohe Disäure werden mit 300 g Essigsäureanhydrid vier Stunden unter Rückfluß erwärmt und danach alles, was bis 140° C übergeht, abdestilliert.

Der Kristallin erstarrende Rückstand wird mit Aceton in eine Retorte gespült, das Lösemittel auf dem Wasserbad wieder entfernt und der Rückstand nun unter vermindertem Druck in einem Ölbad destilliert. Bei 200° C setzt eine stürmische Gasentwicklung ein, die das Vakuum nicht mehr zu kontrollieren gestattet; unter heftiger Zersetzung geht dann das Anhydrid in sehr reiner Form über und setzt sich zum Teil schon im Retortenrohr kristallin ab. In der Retorte bleibt viel kohlige Substanz zurück. Nach Umkristallisieren aus Essigester wird das Anhydrid in Form glänzender Tafeln vom Schmelzpunkt 159—160° C rein erhalten.

Ausbeute = 17 g = 24%.

17 g reines Säuregemisch lieferten bei der Behandlung mit Essiganhydrid nach der obigen Arbeitsweise 10 g reines cis-Anhydrid (= 66%).

Darstellung der freien cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure.

6,5 g cis-Anhydrid werden in Wasser bei 50° C gelöst. Nach dem Erkalten kristallisiert die freie Säure in glänzenden Prismen aus.

F = 121° C. Ausbeute = 6,95 g.

Analyse: gef. 52,98% C 6,40% H

C₇H₁₀O₄ ber. 53,16% C 6,33% H

Bromierung der Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure.

1. Nach Perkin u. Scarborough (l. c.).

5 g cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure werden mit 20 g PCl₅ gemischt und solange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die HCl-Entwicklung beendet ist. Hierauf werden mittels Tropftrichter allmählich 15 g Br zugegeben und die Reaktionsmischung vier Stunden auf dem Wasserbad weiter erwärmt. Nach Verlangsamung der HBr-Entwicklung wird durch Hinzufügen von 30 ccm wasserfreier Ameisensäure das überschüssige Br unter weiterem Erwärmen entfernt und das dunkel-braune Reaktionsprodukt zur Kristallisation im Eisschrank belassen.

Die Abscheidung eines Kristallisates kann nach mehrwöchigem Stehen nicht erreicht werden.

Ebenso erfolglos verläuft die Bromierung der trans-Säure in mehreren Versuchen.

2. Nach Hell-Volhard-Zelinski.

7 g cis-Cyclopentandisäure werden der Bromierung nach dieser Methode unterworfen. Nach Zugabe der berechneten Menge Br wird über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann weitere 12 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und schließlich das überschüssige Brom mit Ameisensäure entfernt. Es wird ein tiefbraunes Produkt erhalten, welches nicht zur Kristallisation zu bringen ist.

3. Nach Haworth und Perkin jun.⁶⁾

0,5 g trans-Säure werden mit 0,15 g Phosphor gemischt und 3,5 g Br unter dauerndem Kühlen zugetropft. Das Ganze wird sechs Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Nach dieser Zeit werden nochmals 0,075 Phosphor und weitere 1,75 g Br zugegeben und wiederum sechs Stunden erwärmt. Nach Entfernen des überschüssigen Broms wird das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser gegeben und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird mit wenig Bisulfatlösung zur Entfernung restlichen Broms gewaschen und nach Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Das zurückbleibende Produkt kristallisiert nicht nach längerem Stehen.

4. Nach Volhard⁷⁾.

0,5 g trans-Säure werden mit 0,9 g PBr_3 übergossen und dazu allmählich mittels Tropftrichter 1,62 g Brom (= 20% Überschuß) gegeben. Die Mischung wird über Nacht mit aufgesetztem Luftpühler sich selbst überlassen und hierauf auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Nach dieser Zeit wird der Kühler entfernt und das Reaktionsprodukt weitere 12 Stunden im offenen Kölbchen erwärmt. Nach Entfernen des überschüssigen Broms mit Ameisensäure kristallisiert über Nacht im Eisschrank der ganze dunkel-gefärbte Rückstand. Der Schmelzpunkt steigt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wasserfreier Ameisensäure und mehrmaligem Reinigen mit Tierkohle auf 184—185°.

Ausbeute: 0,45 g = 45%.

Analyse: 4,807 mg Sbst. 4,690 mg CO_2 1,070 mg H_2O

gef. 26,6 C 2,53 H

$C_7H_8O_4Br_2$ ber. 26,89 C 2,52 H

Die Bromierung der cis-Säure liefert im Mittel dieselben Ausbeuten.

Bei Anwendung von cis-Anhydrid werden nach dieser Bromierungsmethode Ausbeuten von durchschnittlich 70—80% er-

¹⁾ Haworth u. Perkin Ch. Soc. 65, 966, 980 (1894).

²⁾ Volhard, A 242, 148 (1887).

halten. Die aus früheren Bromierungsversuchen erhaltenen flüssigen Produkte liefern nach Aufarbeiten bei Anwendung dieser Arbeitsweise das gleiche kristallisierte Dabromprodukt. Die Nachbromierung der vereinigten und wieder aufgearbeiteten Mutterlaugen ergeben nach längerem Stehen im Eisschrank noch eine beträchtliche Menge kristallisierte Dibromsäure.

Die Cyclopentan-1,3-dibrom-1,3-dicarbonssäure ist in der Kälte sehr leicht löslich in: Äther, Dioxan, Aceton, Alkohol, Essigester, Eisessig.

In der Wärme leicht löslich in: Ameisensäure, Wasser (unter Zersetzung).

In der Wärme schwer löslich in: Toluol und Xylol (unter Zersetzung).

Darstellung des Monobrom-Cyclopentan-1,3-dicarbonssäure-dimethylesters.

Die aus obigen Versuchen resultierenden dunkel-gefärbten flüssigen Bromierungsprodukte werden nach Entfernen der Ameisensäure der Methylierung mit Diazomethan unterworfen und der erhaltene Ester fraktioniert destilliert.

Die Analyse der Hauptfraktion Kp 16 mm 160—170° C ergab folgende Werte:

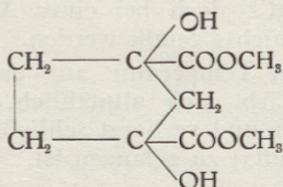
	5,103 mg Sbst.:	7,630 mg CO ₂	2,250 mg H ₂ O
		gef. C 40,78	H 4,934
	C ₉ H ₁₃ O ₄ Br ber.	C 40,76	H 4,940
	24,219 mg Sbst.:	18,250 mg AgBr	
		gef. 32,07 Br	
	C ₉ H ₁₃ O ₄ Br ber.	30,19 Br	

Versuche zur Darstellung der Cyclopentan-1,3-dioxy-1,3-dicarbonssäure.

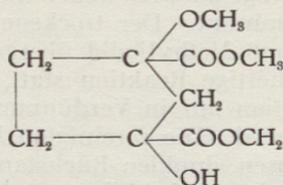
1. Mit Silberoxyd.

In eine Lösung von 5 g Cyclopentan-1,3-dibrom-1,3-dicarbonssäure in 35 ccm Wasser werden in kleinen Anteilen 7,4 g Ag₂O eingetragen. Dabei läßt sich die Entbromungsreaktion durch Auftreten einer beträchtlichen Wärmetönung und massenhafter Abscheidung von hellem AgBr deutlich erkennen. Nach Zugabe der ganzen Menge Ag₂O zeigt die Lösung noch deutliche Säurereaktion. Nach 14stündigem Schütteln fällt die Beilsteinprobe der nunmehr neutralen Reaktion negativ aus. Die filtrierte wässrige Lösung wird mit Äther erschöpfend extrahiert, doch nach Abdestillieren des trockenen Äthers bleibt nichts zurück. Ebenso verhält es sich bei der Ätherextraktion des von der wäßrigen Lösung befreiten Rückstandes. Beim Ansäuern der obigen ausge-

1. Cyclopentan-1,3-dioxy-1,3-dicarbonsäuredimethylester.

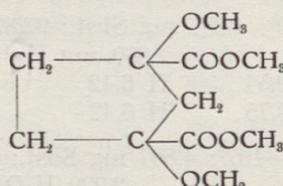


2. Cyclopentan-1-methoxy-3-oxy-1,3-dicarbonsäuremethylester.



(oder auch -3-methoxy-1-oxy-)

3. Cyclopentan-1,3-dimethoxy-1,3-dicarbonsäuredimethylester.



1. C ₉ H ₁₄ O ₆ ber.	C 49,54	H 6,422	—OCH ₃	28,44 %
2. C ₁₀ H ₁₆ O ₆ ber.	51,84	6,9		40,09
3. C ₁₁ H ₁₈ O ₆ ber.	53,66	7,32		
gef.	50,75	6,42		
gef.	52,81	7,00		
gef.	52,99	6,80		38,00 %
gef.	52,97	6,80		

Bei einem letzten Ansatz in dieser Richtung wird das obige getrocknete Reaktionsprodukt unter reichlich trockenem Äther mit überschüssigem Äthyljodid versetzt und diese Reaktionsmischung eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß im Sieden gehalten. Nach Abdampfen der filtrierten Äther-Lösung bleibt ein braunes Öl zurück, welches einer fraktionierten Destillation unterworfen wird. Die Hauptfraktion geht schwach gelb gefärbt über bei 152—153° 3 mm.

Die Analysenwerte passen auf den Monoäthyläther des Cyclopentan-1,3-dioxy-1,3-dicarbonsäurediäthylesters.

Analyse: 5,360 mg Subst.: 11,150 mg CO₂ 3,740 mg H₂O
gef. C 56,73 H 7,808
C₁₃H₂₂O₆ ber. C 56,93 H 8,03

2. Mit Wasser.

Eine Lösung von 1 g Dibromsäure in 20 ccm Wasser wird 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Hierbei wird eine Vorlage mit Barytwasser stark getrübt und Congopapier zeigt eine mineralsaure Reaktion an. Beim vorsichtigen Eindampfen der Reaktionslösung bleibt ein rotbraunes Öl zurück, welches sich positiv gegen verschiedene Doppelbindung-Reagenzien verhält.

Dieselben Erscheinungen werden bei einem Versuch mit Ba(OH)₂ beobachtet.

3. Mit Silberbenzoat.

In einer Lösung von 1 g Dibromsäure in 20 ccm Wasser werden 4 Mol benzoesaures Silber eingetragen, welches sich als hellgelber Bodenkörper absetzt. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde auf der Maschine geschüttelt. Eine anschließende Ätherextraktion liefert einen kristallisierten Rückstand, der in glänzenden Blättchen anfällt und bei 120° schmilzt. Mischschmelzpunkt mit Benzoessäure = 121° C.

Ausbeute = 0,745 g = 96,5 % Benzoessäure.

Die mit Schwefelsäure angesäuerte wäßrige Lösung wird nach Einengen mit Ammoniak neutralisiert und zur Trockene verdampft. Es verbleibt ein fester Rückstand, der in der Hauptmenge aus NH₄HSO₄ besteht. Dieser Rückstand wird im Soxlet 6 Stunden mit Aceton extrahiert, worin das NH₄HSO₄ keine Löslichkeit zeigt. Nach Abdampfen des Acetonfiltrates bleibt ein dick-viskoses Öl von heller Farbe zurück.

Ausbeute: 372 mg.

Bei diesem Öl fällt die Beilsteinprobe negativ aus; die Reaktion gegen Lackmus ist stark sauer.

Das Öl zeigt äußerst leichte Löslichkeit in Wasser; leichte Löslichkeit auch in Alkohol und Aceton; in Äther ist es vollständig unlöslich.

Dieses sind dieselben Löslichkeitserscheinungen der Weinsäure.

Kristallisationsversuche aus Aceton, Alkohol, Wasser bleiben nach mehrwöchigem Stehen ohne Erfolg.

Versuch der Darstellung des p-Bromphenacylesters der Cyclopentan-1,3-dioxy-1,3-dicarbonsäure.

Das im Vakuum getrocknete Reaktionsprodukt aus obenbeschriebenen Silberversuchen wird im Anklang an eine Arbeitsmethode von Hurd und Christ⁹⁾ mit 5 Teilen Wasser aufgenommen und mit der berechneten Menge p-Bromphenacylbromid in 10 ccm 96%igen Alkohol versetzt. Die Reaktionslösung wird fast zur Trockene eingeeengt, mit Alkohol aufgenommen, diese Operation zweimal wiederholt und zum Schluß die noch warme Lösung mit Wasser bis zur Trübung angespritzt. Nach einigem Stehen im Eisschrank hat sich ein Niederschlag abgesetzt, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser konstant bei 138—140° C schmilzt und als p-Brombenzoylcarbinol erkannt wird.

Die Beilsteinprobe fällt stark positiv aus.

Analyse: 3,936 mg Sbst.: 6,410 mg CO₂ 1,180 mg H₂O
gef. C 44,42 H 3,355
C₈H₇O₂Br ber. C 44,65 H 3,280

Entbromung von p-Bromphenacylbromid mittels Ag₂O.

0,02 Mol p-Bromphenacylbromid werden in 20 ccm Wasser mit einem 100%igen Überschuß an berechnetem Ag₂O 12 Stunden bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. Nach dieser Zeit hat sich ein intensiver Silberspiegel an den Wandungen gebildet und die Reaktionslösung weist einen deutlichen Benzaldehydgeruch auf. Die Lösung wird nun erschöpfend ausgeäthert und nach Abdampfen des trockenen Äthers verbleibt ein schmutziger Rückstand, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 138—140° schmilzt.

Mischschmelzpunkt mit dem oben analysierten Stoff ergibt keine Depression.

Versuche zur Darstellung der Cyclopentan-1,3-diamino-1,3-dicarbonsäure.

1. Mit alkoholischem NH₃ in der Kälte.

In eine Lösung von 1 g Dibromsäure in 20 ccm Alkohol wird trockenes NH₃ eingeleitet, wobei ein kristallisierter Stoff erhalten wird, der bei 230—232° unter Zersetzung und Dunkel-färbung schmilzt.

Ausbeute: 1,08 g.

⁹⁾ Hurd und Christ, J. of American Ch. Soc. 57, 2007 (1935).

Bei diesem Stoff ist die Beilsteinprobe stark positiv; die Berliner Blauprobe verhält sich in mehreren Versuchen vollständig negativ. Eine Probe mit 6/n NaOH erwärmt, bläut stark feuchtes Lackmuspapier unter Auftreten eines deutlichen Ammoniakgeruches.

Nach diesem Befund ist das gewonnene Produkt als Ammonsalz der Cyclopentan-1,3-dibrom-1,3-dicarbonensäure anzusehen.

500 mg dieses Kristallisates werden gegen Congo mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers wird die Dibromsäure mit einem Schmelzpunkt von 184° zurückerhalten.

2. Mit alkoholischem NH_3 in der Wärme unter Druck.

In 20 ccm abs. Alkohol, der mit trockenem NH_3 gesättigt ist, wird 1 g Dibromsäure eingetragen und diese Reaktionsmischung im Bombenrohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Das hierbei gebildete Kristallisat ist mit dem oben beschriebenen identisch.

3. Mit NaNH_2 in flüssigem Ammoniak.

In ca. 20 ccm mit Na getrocknetes flüssiges NH_3 werden 6 Mol Na (berechnet auf die angewandte Substanzmenge) zusammen mit einigen Körnchen wasserfreiem, sublimiertem FeCl_3 eingetragen und nach 2 Stunden die NaNH_2 -Bildung als beendet angesehen.

Nach Zugabe von 400 mg Dibromsäure wird 3 Stunden stehen gelassen, nach dieser Zeit das Ammoniak in eine mit Aceton- CO_2 gekühlte Vorlage überdestilliert und das überschüssige NaNH_2 mit 95%igem Alkohol zerstört. Nach Zugabe von Wasser wird der Alkohol auf dem Wasserbade entfernt und die wäßrige Lösung, welche alkalische Reaktion zeigt, gegen Lackmus neutralisiert. Hierbei findet solange anhaltende Gasentwicklung statt, bis der Congo-Neutralisationspunkt erreicht ist. Aus dieser Lösung scheidet sich nach längerem Stehen eine geringe Menge eines kristallisierten Stoffes ab, der bei 360° noch nicht geschmolzen ist.

Oxydation der Benzilsäure zu Benzophenon mittels Bleitetraacetat.

0,03 Mol Benzilsäure werden in 100 ccm Benzol auf dem Wasserbad bei 50° gehalten und unter dauerndem mechanischen Rühren 0,03 Mol Bleitetraacetat, welches nach der Vorschrift von Dimroth¹⁰⁾ dargestellt wird, in kleinen Anteilen während

¹⁰⁾ Dimroth, B 56, 1375 (1923).

½ Stunde zugegeben. Hierauf wird die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird nach Neutralisieren mit verdünnter Sodalösung mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der erhaltene ölige Rückstand kristallisiert beim Abkühlen in langen Nadeln, die bei 48,5° schmelzen.

Ausbeute: 4,15 g = 60,7 %.

Mischschmelzpunkt mit Benzophenon = 48° C.

Ein weiterer Versuch, der in denselben Mengenverhältnissen in Eisessig durchgeführt wurde, brachte mit einer Ausbeute von 6 g Benzophenon ein noch günstigeres Resultat.

Glykokoll-Spaltung mittels Bleitetraacetat.

Glykokoll zeigt nur ganz geringe Löslichkeit in heißem Eisessig.

0,1 Mol Glykokoll und 0,1 Mol BTA in 100 ccm Eisessig werden im Reaktionskolben, der mit einem Intensivkühler verbunden ist und der wiederum an eine eisgekühlte Vorlage mit Wasser angeschlossen ist, langsam im Wasserbad erwärmt. Bei einer Badtemperatur von ca. 50° C setzt die Reaktion ein, was am heftigen Schäumen gut zu beobachten ist. Hierbei geht Glykokoll und BTA schnell in Lösung. Eine Probe dieser Lösung mit Wasser versetzt, zeigt, daß alles BTA verbraucht ist. Nach Zugabe des gleichen Volumens Wasser und Erhöhung der Temperatur auf 70—75° C im Verlauf einer Viertelstunde wird die Vorlage abgeschaltet, die beim Öffnen einen deutlichen Geruch von Blausäure aufweist, während der Aldehydgeruch nicht wahrzunehmen ist. Mit p-Nitrophenylhydrazin konnte nichts gefaßt werden, obgleich dieses Carbonylreagenz noch in großen Verdünnungen wäßriger HCHO-Lösungen¹¹⁾ ein entsprechendes Hydrazon liefert.

Der ganze Versuch wurde in derselben Weise wiederholt, doch nun eine Vorlage mit überschüssiger AgNO₃-Lösung angebracht. Diese lieferte eine große Menge AgCN.

Ausbeute: 5,6 g = 42% AgCN = 42 % HCN.

Dieses wurde abgenutscht, zur Entfernung von AgNO₃ häufiger mit Wasser gewaschen, mit Na₂S₂O₃ unter Vermeidung eines Überschusses in Lösung gebracht und in der üblichen Weise die Berliner-Blaureaktion vorgenommen, welche positiv ausfiel.

Phenylglycin-Spaltung mittels Bleitetraacetat.

Phenylglycin zeigt keine merkliche Löslichkeit in Eisessig oder Benzol.

¹¹⁾ Houben/Weyl, 3, 412 (1923).

0,01 Mol d, l- α -Phenyl- α -Aminoessigsäure wird mit 0,01 Mol BTA auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt.

Nach kurzer Zeit geht die Substanz in Lösung und BTA ist bald vollständig aufgebraucht. Es wird das gleiche Volumen Wasser zugegeben und nochmals kurz erwärmt. Bei Zugabe des Wassers verschwindet der starke Eisessiggeruch, während intensiver Geruch nach Bittermandelöl hervortritt. Aus der noch warmen Lösung wird mit der berechneten Menge Na_3PO_4 das Blei vollständig abgeschieden.

Beim Versetzen des klaren Filtrates mit überschüssigem p-Nitrophenylhydrazin, in 40%iger Essigsäure gelöst, fällt gleich ein voluminöser orange-roter Niederschlag, der aus Alkohol umkristallisiert bei 191° schmilzt.

Mischschmelzpunkt mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Benzaldehyds = 191° .

Ausbeute: 4,8 g = 45,3% berechnet auf Benzaldehyd.

In einem zweiten Versuch wurde 0,01 Mol Phenylaminoessigsäure mit 0,01 Mol BTA in Gestalt einer eingestellten n/10 BTA-Eisessiglösung 20 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. (Der hierzu verwendete Eisessig wurde über Chromsäure destilliert.) Der Versuch weist nach dieser Zeit noch einen Teil ungelöster Substanz auf. Das verbrauchte BTA wird nun titriert nach der von Criegee angegebenen Methode. Die Reaktionslösung wird mit 30 ccm einer Lösung, die im Liter 20 g KJ und 500 g Natriumacetat enthält, versetzt und zeigt hiernach eine bräunlich-gelbe, trübe Färbung von ausgefälltem PbO_2 und PbJ_2 . Nach Zugabe von Stärkelösung, wodurch die Färbung wesentlich dunkler wird, wird titriert mit n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gegen eine Vergleichslösung von bekannter Färbung.

Angewendet: 110,4 ccm n/10 BTA = 4,89 g BTA

verbraucht: 46,53 ccm n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Mithin verbraucht an n/10 BTA: 63,87 ccm = 2,83 g = 57,8 % BTA.

Alanin-Spaltung mittels Bleitetraacetat.

In einem Reaktionsgefäß, welches mit mechanischer Rührung, Kühler und Einfüllöffnung versehen ist, werden 0,01 Mol Alanin in 100 g Eisessig eingeführt. An den Kühler ist ein Turm mit gekörntem CaCl_2 angeschlossen, um auch die geringsten Spuren übergehenden Eisessigs zurückzuhalten; dieser Turm ist wiederum mit einer Äthervorlage verbunden, die durch Kältemischung stark gekühlt ist. Das Reaktionsgefäß wird bei 60 – 65° gehalten und durch die ganze Apparatur ein kräftiger CO_2 -Strom geleitet. Nun wird in kleinen Anteilen unter dauerndem Rühren im Verlauf von ca. 1,5 Stunden 0,01 Mol BTA zugegeben. Nach einer weiteren halben Stunde, während der die Temperatur auf 70 – 75° erhöht wird, ist alles BTA verbraucht, was daran zu erkennen ist, daß einige aus der Reaktionslösung herauspipettierten

Tropfen mit Wasser keine Braunfärbung von ausfallendem PbO_2 ergeben. Es wird nun das gleiche Volumen Wasser zugegeben und nach 15 Minuten die Vorlagen abgeschaltet. In die vereinigten Äthervorlagen wird trockenes NH_3 eingeleitet, wobei sich der gebildete Aldehydammoniak gleich flockig abscheidet.

Das hieraus dargestellte Semikarbazon schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei $161-163^\circ C$.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Semikarbazon des durch Oxydation von Alkohol mit CrO_3 dargestellten Acetaldehyds zeigt keine Depression.

Lebenslauf.

Ich, Hans Sagel, wurde am 26. April 1907 als Sohn des Fabrikdirektors Carl Sagel und seiner Ehefrau Emma geb. Wahl in Kleve (Rhld.) geboren.

Ich besuchte 3 Jahre die Volksschule und 6 Jahre das Gymnasium. Ostern 1924 erhielt ich am Progymnasium zu Grevenbroich (Rhld.) die Obersekundareife. Nach 2jähriger praktischer Lehrzeit besuchte ich die Preußische höhere Fachschule für Textilindustrie zu Krefeld, wo ich nach 6 Semestern im März 1930 das Abschlußzeugnis erlangte. Anschließend studierte ich 5 Semester an der Staatl. Akademie für Technik in Chemnitz (Sa.), an der ich im September 1932 das Reifezeugnis der textilchemischen Abteilung erwarb. Hierauf widmete ich mich dem wissenschaftlichen Studium der Chemie an der hiesigen Technischen Hochschule und legte im November 1934 meine Diplomprüfung ab. Seit dieser Zeit beschäftigte ich mich mit der Ausführung vorliegender Dissertation.



