

# Spezieller Teil.

## Isomerisierung.

Von

W. THEILACKER, Tübingen.

### Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung .....	193
A. Sterische Isomerisierungen .....	193
I. Kohlenstoffverbindungen .....	193
1. Racemisierung .....	193
2. Sterische Isomerisierungen bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen .....	202
3. Cis-trans-Umlagerung bei Äthylenen .....	212
II. Stickstoffverbindungen .....	220
1. Racemisierung und diastereomere Umwandlungen bei Ammoniumverbindungen .....	220
2. Isomerisierung cis-trans-isomerer Stickstoffverbindungen .....	221
III. Schwefel- (Selen-, Tellur-) Verbindungen .....	226
IV. Verbindungen mit molekularer Asymmetrie .....	226
V. Komplexverbindungen .....	227
B. Strukturelle Isomerisierungen .....	228
I. Wanderungen zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff .....	228
1. Verschiebung von Mehrfachbindungen .....	228
2. Wanderung von Alkyl- und Arylresten .....	241
3. Wanderung von Halogen .....	254
4. Wanderung von OH bzw. O .....	259
5. Wanderung von Säureresten .....	263
II. Wanderungen zwischen Sauerstoff (Schwefel) und Kohlenstoff .....	264
1. Wanderung von Wasserstoff .....	264
2. Wanderung von Halogen .....	271
3. Wanderung von OH bzw. O .....	272
4. Wanderung von Alkyl- und Arylresten .....	272
5. Wanderung von Säureresten .....	274
III. Wanderungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff .....	278
1. Wanderung von Wasserstoff .....	278
2. Wanderung von Halogen .....	279
3. Wanderung von OH bzw. O .....	280
4. Wanderung von Alkyl- und Arylresten .....	285
5. Wanderung von Säureresten .....	288
6. Wanderung von stickstoffhaltigen Gruppen .....	290

	193
	Seite
IV. Wanderung zwischen Sauerstoff und Sauerstoff (Schwefel) .....	292
1. Wanderung von Wasserstoff .....	292
2. Wanderung von Alkyl- und Arylresten .....	293
3. Wanderung von Säureresten .....	295
V. Wanderungen zwischen Sauerstoff (Schwefel) und Stickstoff .....	296
1. Wanderung von Wasserstoff .....	296
2. Wanderung von Alkyl- und Arylresten .....	296
3. Wanderung von Säureresten .....	298
VI. Wanderungen zwischen Stickstoff und Stickstoff .....	301
1. Wanderung von Wasserstoff .....	301
2. Wanderung von Arylresten .....	301
3. Wanderung von Säureresten .....	302

## Einleitung.

Katalytische Effekte sind in der Literatur bei Isomerisierungen häufig beschrieben, wobei in der Regel nur angeführt ist, daß eine bestimmte Substanz die Isomerisierung hervorzurufen vermag. Da in den meisten Fällen nicht untersucht wurde, ob wirkliche Katalyse vorliegt, läßt sich keine scharfe Abgrenzung durchführen, es sind deshalb im folgenden alle Beobachtungen, bei denen eine katalytische Wirkung vermutet werden kann, zusammengestellt und auch die Isomerisierungen durch Einwirkung von Licht in den Kreis der Betrachtungen gezogen.

### A. Sterische Isomerisierungen.

#### I. Kohlenstoffverbindungen.

##### 1. Racemisierung.

Im Gegensatz zu früheren Anschauungen<sup>1</sup> ist die tetraedrische Anordnung der vier Substituenten um das Kohlenstoffatom außerordentlich stabil, schon geringe Änderungen der Valenzwinkel erfordern einen verhältnismäßig großen Energieaufwand<sup>2</sup>. Derartige Deformationen sind aber für den Übergang einer optisch aktiven Verbindung in ihr Spiegelbild, die über eine ebene Anordnung verlaufen muß<sup>3</sup>, erforderlich. Daraus folgt, daß Racemisierung bei optisch aktiven Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom nur dann stattfinden wird, wenn ein Substituent am Asymmetriezentrum vorübergehend abgelöst wird und dann wieder so eintritt, daß das Spiegelbild entsteht. In Übereinstimmung damit lassen sich optisch aktive Verbindungen unter Bedingungen, bei denen eine derartige Ablösung eines Substituenten nicht möglich ist, nicht inaktivieren<sup>4</sup>. So racemisieren sich (+)-3-Methylhexan<sup>5</sup>, (+)-2-Methylbutanol-1 (optisch aktiver Gärungsamylalkohol)<sup>6, 7</sup> und (—)-Butanol-2<sup>7</sup> selbst bei Temperaturen nicht, bei denen die Zersetzung dieser Ver-

<sup>1</sup> VAN 'T HOFF: Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., S. 30, 48. — A. v. BAEYER: Liebigs Ann. Chem. 245, 136 (1888). — A. WERNER: Neuere Anschauungen über anorganische Chemie, 4. Aufl., S. 76. 1920.

<sup>2</sup> H. A. STUART: Molekülstruktur, Struktur und Eigenschaften der Materie in Einzeldarstellungen Bd. 14, S. 86. Berlin 1934.

<sup>3</sup> A. WERNER: Lehrbuch der Stereochemie, S. 49. Jena 1904. — Siehe auch A. F. HOLLEMAN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 180 (1913).

<sup>4</sup> Näheres darüber z. B. W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 1, S. 348. Leipzig 1940.

<sup>5</sup> U. v. WEBER: Z. physik. Chem., Abt. A 179, 295 (1937).

<sup>6</sup> P. FRANKLAND, TH. S. PRICE: J. chem. Soc. [London] 71, 255 (1897).

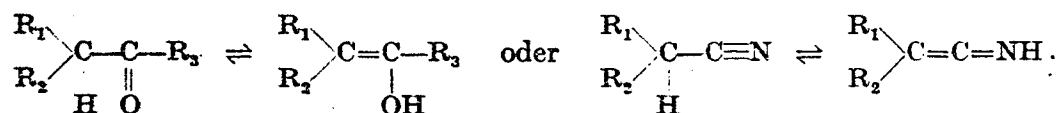
<sup>7</sup> R. L. BURWELL jun.: J. Amer. chem. Soc. 59, 1609 (1937). — Siehe auch R. A. OGG, M. POLANYI, L. WERNER: J. Soc. chem. Ind. 53, 614 (1934).

bindungen beginnt. Ebenso wird der *Monoäthyläther* des optisch aktiven *Trimethyl-äthylenglykols*  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  durch zehnstündiges Erhitzen mit Kalium auf  $190^\circ$  nicht racemisiert<sup>1</sup>. Auch optisch aktives *Coniin* und *Methylconiin* behalten beim Erhitzen mit Alkalien oder mit konzentrierter Salzsäure auf  $200^\circ$  ihre optische Drehung bei<sup>2</sup>; optisch aktives *Scopolin* ist kaum racemisierbar<sup>2, 3</sup>.

Die vorübergehende Ablösung eines Substituenten kann erfolgen durch *Enolisierung* (Wanderung eines H-Atoms unter Ausbildung einer Doppelbindung und damit einer ebenen Anordnung am Asymmetriezentrum), durch *elektrolytische Dissoziation* oder durch *Substitution* mit einem gleichen Substituenten nach dem Vorgang der WALDENSchen Umkehrung (Eintritt dieses Substituenten auf der anderen Seite in bezug auf die Ebene der drei übrigen Substituenten). Allerdings lassen sich die beobachteten Racemisierungserscheinungen nicht vollständig auf diese drei Möglichkeiten zurückführen, bei einer Reihe von cyclischen Verbindungen läßt sich die Racemisierung zwanglos durch Verschiebung von Doppelbindungen deuten, bei verschiedenen anderen Substanzen ist der Mechanismus der Racemisierung noch unbekannt.

#### a) Racemisierung durch Enolisierung

tritt bei den optisch aktiven Verbindungen ein, die in Nachbarschaft zum asymmetrischen Kohlenstoffatom eine  $\text{C}=\text{O}$ - oder  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe enthalten:



Da die Racemisierung in diesem Fall durch dieselben Stoffe beschleunigt wird wie die Enolisierung, nämlich durch saure und basische Mittel, wobei den Basen auch hier die stärkere Wirkung zukommt, ist es sehr wahrscheinlich — jedoch nicht sicher<sup>4</sup> —, daß die Racemisierung über die Zwischenstufe des Enols verläuft<sup>5</sup>. Aus obigem Schema ist ohne weiteres ersichtlich, daß Racemisierung durch enolisierende Mittel nur dann eintreten kann, wenn am Asymmetriezentrum ein H-Atom zur Verfügung steht. Dies ist der Fall<sup>6</sup>. Als Katalysatoren für diese Art der Racemisierung werden am häufigsten angewandt: Alkalihydroxyde, -carbonate, -alkoholate und -acetate, Amine, besonders Piperidin, Pyridin und Chinolin, aber auch starke Säuren wie konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure, Überchlorsäure und konzentrierte Halogenwasserstoffsäuren sind dazu geeignet. Alle konstitutionellen Faktoren, die die Enolisierung begünstigen, erleichtern die Racemisierung; so ist es verständlich, daß besonders die Verbindungen, bei

<sup>1</sup> P. G. STEVENS: J. Amer. chem. Soc. 54, 3732 (1932).

<sup>2</sup> K. HESS, W. WELTZIEN: Ber. deutsch. chem. Ges. 53, 124 (1920).

<sup>3</sup> H. KING: J. chem. Soc. [London] 115, 497 (1919).

<sup>4</sup> Siehe dazu W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 1, S. 354ff. Leipzig 1940.

<sup>5</sup> E. BECKMANN: Liebigs Ann. Chem. 250, 360, 366 (1889). — A. WERNER: Lehrbuch der Stereochemie, S. 52. Jena 1904. — H. WREN: J. chem. Soc. [London] 95, 1593 (1909). — O. ASCHAN: Liebigs Ann. Chem. 387, 16 (1912). — E. MOHR: J. prakt. Chem. (2) 85, 334 (1912). — P. RARE: Liebigs Ann. Chem. 364, 337 (1909). — O. ROTHE: Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 843 (1914). — Besonders A. MCKENZIE und Mitarbeiter: Zusammenstellung dieser Arbeiten bei I. A. SMITH: Ebenda 64, 430 (1931).

<sup>6</sup> O. ROTHE: Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 843 (1914). — A. MCKENZIE, H. WREN: J. chem. Soc. [London] 117, 680 (1920). — A. MCKENZIE, I. A. SMITH: Ebenda 121, 1356 (1922); Ber. deutsch. chem. Ges. 58, 894 (1925). — H. J. BACKER, H. W. MOOK: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 47, 464 (1928). — TH. WAGNER-JAUREGG: Mh. Chem. 58/54, 791 (1929).

denen das asymmetrische Kohlenstoffatom einen aromatischen Rest trägt und die Enolisierung durch Bildung einer zum aromatischen Ring konjugierten Doppelbindung erleichtert wird, der katalytischen Racemisierung leicht zugänglich sind<sup>1</sup>.

Die Racemisierung von *Ketonen* ist am gründlichsten untersucht bei optisch aktiven Verbindungen vom Typ  $R_1-CO-CH \begin{matrix} \nearrow R_2 \\ \searrow R_3 \end{matrix}$  mit  $R_1$  und  $R_2 = \text{Aryl}$ ,  $R_3 = \text{Alkyl oder Aryl}$ . Sie tritt hier mit geringen Mengen alkoholischer Kalilauge in Alkohol oder mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein<sup>2</sup>. Systematische Untersuchungen darüber wurden von J. B. CONANT und G. H. CARLSON<sup>3</sup> ausgeführt, die stärkste katalytische Wirksamkeit besitzen. Alkoholate in alkoholischer Lösung, Piperidin in Alkoholen ist viel weniger wirksam, etwa in der gleichen Größenordnung wie Schwefelsäure in Methanol bzw. Eisessig oder methylalkoholische Salzsäure. Unter den Alkoholaten selbst besitzen die des Äthyl-, Propyl-, n-Butyl- und sek. Butylalkohols die gleiche, Na-methylat dagegen schwächere Wirksamkeit. Langsame Racemisierung tritt auch mit schwächeren Säuren wie Mono-, Di- und Trichloressigsäure sowie o-Nitrobenzoesäure in nichtwässrigen Lösungsmitteln ein<sup>4</sup>. Auch Verbindungen mit  $R_1$  oder  $R_2 = \text{Benzyl oder Alkyl}$  werden durch geringe Mengen alkoholischer Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure racemisiert<sup>5, 5</sup>, dasselbe ist der Fall bei Ketonen, die keinen Arylrest am Asymmetriezentrum tragen, so werden sekundäre Butylketone vom Typ  $\begin{matrix} CH_3 \\ \searrow \\ C_2H_5 \end{matrix} CH \cdot CO - R$  (mit  $R = CH_3, C_2H_5, \text{Benzyl oder Cyclohexyl}$ ) durch Spuren von Alkali, wie sie von gewöhnlichem Glas abgegeben werden, oder durch Salpetersäure in Eisessig racemisiert<sup>6</sup>. Optisch aktives *Benzoin* und sein Methyläther verlieren beim Behandeln mit geringen Mengen alkoholischer Kalilauge in Alkohol<sup>7, 8</sup> oder mit Alkoholaten in Aceton<sup>7</sup> oder Alkohol<sup>9</sup> ihre optische Drehung, Schmelzen in Glasgefäßen oder Lösen in Di- und Triäthylamin oder Piperidin hat denselben Erfolg<sup>10</sup>, dagegen wird die Racemisierung durch geringe Mengen Piperidin in alkoholischer Lösung verzögert. Optisch aktives *Benzoyl-benzyl-carbinol*, das dem Benzoin entspricht, aber am asymmetrischen Kohlenstoffatom keinen Phenylrest trägt, wird ebenfalls, wenn auch langsamer, durch geringe Mengen Natriumäthylat in Alkohol racemisiert<sup>11</sup>. Im Bereich der cycüischen Verbindungen ist Racemisierung bei optisch aktiven  $\alpha$ -Hydrindonderivaten vom Typ  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow CH_2 \\ \searrow CO \end{matrix} CHR$  beobachtet. So verliert optisch aktives  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -hydrindon ( $R=CH_3$ ) in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur seine Drehung durch Zusatz von Natriumhydroxyd

<sup>1</sup> Zum Beispiel A. MCKENZIE, I. A. SMITH: Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 894 (1925).

<sup>2</sup> A. MCKENZIE, R. ROGER, G. O. WILLS: J. chem. Soc. [London] 1926, 784. — R. ROGER, A. MCKENZIE: Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 272 (1929). — A. MCKENZIE, A. K. MILLS: Ebenda 62, 1784 (1929).

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. 54, 4048 (1932).

<sup>4</sup> R. P. BELL, O. M. LIDWELL, J. WRIGHT: J. chem. Soc. [London] 1933, 1861.

<sup>5</sup> A. MCKENZIE, W. S. DENNLER: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 220 (1927). — R. ROGER, A. MCKENZIE: Ebenda 62, 272 (1929). — CH. K. INGOLD, CH. L. WILSON: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 65 (1937).

<sup>6</sup> P. D. BARTLETT, CH. H. STAUFFER: J. Amer. chem. Soc. 57, 2580 (1935).

<sup>7</sup> H. WREN: J. chem. Soc. [London] 95, 1593 (1909).

<sup>8</sup> A. MCKENZIE, R. ROGER, G. O. WILLS: J. chem. Soc. [London] 1926, 784.

<sup>9</sup> A. WEISSBERGER, A. DÖRKEN, W. SCHWARZE: Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1200 (1931).

<sup>10</sup> R. ROGER, A. MCGREGOR: J. chem. Soc. [London] 1934, 1545.

<sup>11</sup> A. MCKENZIE, G. MARTIN, H. G. RULE: J. chem. Soc. [London] 105, 1583 (1914).



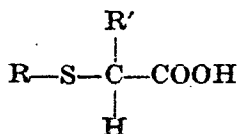


Äpfelsäure<sup>1</sup> kann in derselben Zeit durch Kalilauge bei niedrigerer Temperatur (100°) erreicht werden<sup>2</sup>. Unter ähnlichen Bedingungen läßt sich auch die Racemisierung der Weinsäure erreichen (siehe Abschnitt 2). Die aktive  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure,  $C_6H_5-CH-CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  wird im Gegensatz zu ihren



Estern durch verdünnte wässrige oder alkoholische Alkalilauge in der Kälte nur sehr langsam racemisiert, dagegen erfolgt schnelle Inaktivierung beim Kochen mit konzentrierterer Lauge, 40proz. Brom- oder 57proz. Jodwasserstoffsäure<sup>3</sup>. Durch starke Basen (NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub>) werden optisch aktive  $\alpha$ -Aminosäuren, z. B. Alanin<sup>4</sup>, Leucin<sup>5</sup>, Glutaminsäure<sup>6</sup>, Prolin<sup>7</sup>, bei 150—200° racemisiert. Asparaginsäure verliert ihre optische Drehung beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak, aber auch mit Wasser allein auf 140—150°, allerdings tritt dabei beträchtliche Zersetzung ein<sup>8</sup>; ebenso wird Asparagin durch Kochen der wässrigen Lösung racemisiert<sup>9</sup>. Aktive Phenyl-anilino-essigsäure wird durch alkoholische Natronlauge in der Hitze inaktiviert<sup>10</sup>. Auch Säuren sind für die Racemisierung von  $\alpha$ -Aminosäuren brauchbar, so werden Leucin<sup>11</sup> und Asparaginsäure<sup>12</sup> durch Salzsäure bei 170—200° inaktiviert.

Besonders zahlreich sind die Beobachtungen über die Racemisierung solcher Carbonsäuren, die außer der COOH-Gruppe noch einen schwefelhaltigen Rest (SH-, Sulfid-, Sulfon-, Sulfosäure-gruppe u. a.) enthalten. Aktive Thioäpfelsäure und Äthylxanthogen-bernsteinsäure racemisieren sich eigentümlicherweise in zur Hälfte mit Natronlauge neutralisierten wässrigen Lösungen weit schneller als in eigener saurer, mineral-saurer oder neutraler Lösung<sup>13</sup>. Die gleiche Erscheinung findet man bei einer Anzahl optisch aktiver Sulfidcarbonsäuren



in wässriger Lösung bei 90°, außerdem werden diese Säuren durch heiße Natronlauge racemisiert<sup>14</sup>. Eine aromatische Gruppe am Asymmetriezentrum wirkt auch hier fördernd auf die Racemisierung. Salzsäure hat einen geringen Einfluß auf die Inaktivierung solcher Säuren, lediglich bei der Äthylsulfidphenylessigsäure (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wirkt sie beschleunigend<sup>15</sup>. Eine Reihe von optisch aktiven

<sup>1</sup> D. I. JAMES, H. O. JONES: J. chem. Soc. [London] 101, 1158 (1912).

<sup>2</sup> A. MCKENZIE, H. B. THOMPSON: J. chem. Soc. [London] 87, 1020 (1905).

<sup>3</sup> C. L. BICKEL: J. Amer. chem. Soc. 60, 927 (1938).

<sup>4</sup> E. FISCHER, TH. DÖRPFINGHAUS: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 36, 468 (1902).

<sup>5</sup> E. SCHULZE, E. BOSSHARD: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 10, 135 (1886). —

E. FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 593 (1906).

<sup>6</sup> E. FISCHER, W. KROPP, A. STAHLSCHEMIDT: Liebigs Ann. Chem. 365, 183 (1876).

— E. SCHULZE, E. BOSSHARD: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 10, 135 (1886). —

MENOZZI, APPIANI: Gazz. chim. ital. 24 I, 383 (1894). — Vgl. auch VL. STANĚK: Chem. Zbl. 1912 II, 1769.

<sup>7</sup> E. FISCHER: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 33, 151, 412 (1901).

<sup>8</sup> R. ENGEL: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 104, 1807 (1887); Bull. Soc. chim. France (2) 48, 99 (1887).

<sup>9</sup> C. RAVENNA, G. EUSINELLI: Gazz. chim. ital. 49 II, 303 (1920).

<sup>10</sup> A. MCKENZIE, S. CH. BATE: J. chem. Soc. [London] 107, 1681 (1915).

<sup>11</sup> F. RÖHRMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1981 (1897).

<sup>12</sup> A. MICHAEL, J. F. WING: Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 2984 (1884).

<sup>13</sup> B. HOLMBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 167 (1914); Ark. Kem., Mineral. Geol. 6, Nr. 1 (1915).

<sup>14</sup> P. FITGER: Racemisierungsercheinungen bei optisch-aktiven Sulfidsäuren, S. 32ff. Lund 1924.

$\alpha$ -Alkyl- oder  $\alpha$ -Aryl-sulfonpropionsäuren werden durch starke Säuren<sup>1, 2</sup> (HCl, HBr, HJ, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>) und vor allem durch Alkali<sup>3</sup> rasch racemisiert. Von den aktiven Halogensulfocessigsäuren zeigt die Chlorsulfocessigsäure Autoracemisierung, die durch Basen beschleunigt wird<sup>3</sup>, die Bromsulfocessigsäure ist beständiger, wird jedoch in alkalischer Lösung ebenfalls racemisiert<sup>4</sup>.

Die Neigung zur Enolisierung ist bei den Derivaten der Carbonsäuren, vor allem den Estern und Amidon, viel ausgeprägter, die Racemisierung der optisch aktiven Substanzen ist daher auch gegen katalytische Einflüsse viel empfindlicher, es genügen hier in der Regel schon geringe Mengen von Alkalihydroxyd oder Alkalialkoholat, um vollständige Racemisierung hervorzurufen.

Es wird in der Literatur eine Reihe von Fällen beschrieben, bei denen aus optisch aktiven Estern bei der Verseifung inaktive Säuren entstehen, während die aktiven Säuren unter den gleichen Bedingungen nicht oder viel langsamer racemisiert werden. Diese Beispiele bleiben hier unberücksichtigt, da sie keineswegs einen sicheren Schluß auf die Racemisierung der Ester selbst erlauben.

Die optisch aktiven Ester *di-alkyl-* oder *-aryl-substituierter Essigsäuren*  $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{COOR}''$  werden durch Alkalialkoholat<sup>5, 6</sup> in Alkohol oder Kaliumpulver in Benzol<sup>6</sup> bei Zimmertemperatur racemisiert. Auch die *Phenylbernsteinsäureester* werden bei Zimmertemperatur durch Natriumalkoholat in Alkohol rasch inaktiviert, während die aktive Säure unter diesen Bedingungen selbst bei 70° nicht verändert wird<sup>7</sup>. FeCl<sub>3</sub> in Alkohol bewirkt keine Veränderung in der optischen Drehung der Ester. Daß auch die Ester der optisch aktiven  $\alpha$ -Halogenphenylessigsäuren durch Spuren von alkoholischer Kalilauge oder Chlorwasserstoff inaktiviert werden, geht aus der partiellen Racemisierung der Ester dieser Säuren mit optisch aktiven Alkoholen hervor<sup>8</sup>. Bei den Oxysäuren sind die Ester der *Mandelsäure* durch alkoholische Kalilauge<sup>9</sup> leicht racemisierbar, etwas schwieriger erfolgt die Inaktivierung bei den Estern einer  $\beta$ -Oxysäure, der *Tropasäure* (Äthylester, Hyoscyamin), die durch Spuren alkoholischer Kalilauge<sup>10</sup>, aber auch durch andere basische Stoffe (NaOH, NH<sub>3</sub>, Amine, Sodalösung)<sup>11</sup> bei gewöhnlicher Temperatur herbeigeführt wird. Die Ester der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure werden durch verdünnte alkoholische Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur rasch und ohne nennenswerte Hydrolyse racemisiert<sup>12</sup>. Über die katalytische Racemisierung von  $\alpha$ -Aminosäureestern ist wenig bekannt, beim optisch aktiven  $\alpha$ -Trimethylaminopropionsäure-äthylester-bromid wird sie durch Trimethylamin in alkoholischer Lösung bei 20° bewirkt<sup>13</sup>. Der aktive Äthylsulfid-bernsteinsäure-

<sup>1</sup> L. RAMBERG, I. HEDLUND: Ark. Kem., Mineral. Geol. 13, Nr. 1 (1938).

<sup>2</sup> A. MELLANDER: Ark. Kem., Mineral. Geol. 13, Nr. 3 (1938).

<sup>3</sup> H. J. BACKER, W. G. BURGERS: J. chem. Soc. [London] 127, 233 (1925).

<sup>4</sup> H. J. BACKER, H. W. MOOK: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 47, 464 (1928).

<sup>5</sup> J. B. CONANT, G. H. CARLSON: J. Amer. chem. Soc. 54, 4048 (1932).

<sup>6</sup> J. KENYON, D. P. YOUNG: J. chem. Soc. [London] 1940, 216.

<sup>7</sup> H. WREN: J. chem. Soc. [London] 113, 210 (1918).

<sup>8</sup> A. MCKENZIE, I. A. SMITH: J. chem. Soc. [London] 123, 1962 (1923); Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 894 (1925).

<sup>9</sup> A. MCKENZIE, H. WREN: J. chem. Soc. [London] 115, 602 (1919). Hier ist der Nachweis geführt worden, daß der der Verseifung nicht anheimfallende Teil des Esters teilweise racemisiert ist. Partielle Racemisation von Estern der Mandelsäure mit optisch aktiven Alkoholen erfolgt durch Spuren alkoholischer Kalilauge, A. MCKENZIE, I. A. SMITH: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 894 (1925).

<sup>10</sup> J. GADAMER: J. prakt. Chem. (2) 87, 317, 389 (1913).

<sup>11</sup> W. WILL, G. BREDIG: Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2777 (1888). — A. LADENBURG: Ebenda 21, 3065, 3070 (1888). — J. GADAMER: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 239, 294 (1901). <sup>12</sup> C. L. BICKEL: J. Amer. chem. Soc. 60, 927 (1938).

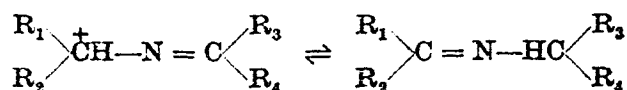
<sup>13</sup> E. FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 5007 (1907).

*diäthylester* wird durch 0,1 n Natriumäthylatlösung bei gewöhnlicher Temperatur rasch racemisiert<sup>1</sup>.

Von den optisch aktiven *Säureamiden* werden *Phenyl-p-tolylacetamid*, *Methoxybernsteinsäureamid*, *Mandelsäureamid* und Derivate mit substituierter OH- und NH<sub>2</sub>-Gruppe durch alkoholische Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur leicht racemisiert<sup>2</sup>. Bei der aktiven *Isopropyl-malonamid-säure* ist die leichte Racemisierbarkeit durch Erhitzen mit Wasser auf 100°<sup>3</sup> wohl ebenfalls auf die Anwesenheit der Säureamidgruppe zurückzuführen. Weitere Beobachtungen in dieser Hinsicht sind bei einer Anzahl cyclischer Säureamide gemacht. So werden optisch aktive *Hydantoine* durch wässrige Natronlauge, Barytwasser oder Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur<sup>4</sup> oder durch Erhitzen mit wenig Salzsäure auf 100° leicht racemisiert<sup>5</sup>. Aktive *Hydro-carbostyryl-β-carbonsäure* verliert ihre optische Drehung in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur<sup>6</sup>. *N-Methyl-diketothiazolain-essigsäure* wird durch Salzsäure wie auch durch Alkali inaktiviert, im letzteren Falle tritt dabei gleichzeitig Aufspaltung des Ringsystems ein<sup>7</sup>. Optisch aktive *Dioxindole* werden durch Pyridin racemisiert<sup>8</sup>, eine Inaktivierung tritt auch durch Spuren alkoholischer Kalilauge ein, doch bildet sich in diesem Fall gleichzeitig Isatyd.

Beobachtungen über Racemisierung optisch aktiver *Nitrile* sind spärlich, *Phenylchlor-acetonitril*<sup>9</sup>, *Mandelsäurenitril*<sup>10</sup> und *Phenylmethoxy-acetonitril*<sup>11</sup> werden durch eine Spur alkoholischer Kalilauge in Alkohol inaktiviert.

Der Racemisierung durch Enolisierung nahe verwandt ist die Inaktivierung optisch aktiver *SCHIFFscher Basen* vom Typ:



Durch Natriumäthylat in Alkohol werden solche Basen unter Verschiebung der Doppelbindung und eines Wasserstoffatoms in Isomere umgewandelt, über das entstehende Gleichgewicht tritt eine Inaktivierung der Verbindungen ein<sup>12</sup>.

#### b) Racemisierung durch Ionisierung (Komplexbildung).

Nimmt man an, daß bei der Bildung eines Enols das Wasserstoffatom zunächst als Ion abgelöst wird, dann gehören die bis jetzt erwähnten Beispiele der Racemisierung durch Enolisierung ebenfalls hierher. Bei den den Ketonen entsprechenden *Sulfonen* ist eine Enolbildung nicht mehr möglich, die Racemisierung solcher Verbindungen kann demnach lediglich mit dem Abdissoziieren

<sup>1</sup> P. FITGER: Racemisierungserscheinungen bei optisch aktiven Sulfidsäuren, S. 105. Lund 1924.

<sup>2</sup> A. MCKENZIE, I. A. SMITH: J. chem. Soc. [London] 121, 1348 (1922); dasselbe ist bei *Phenyl-chlor-acetamid* der Fall [I. A. SMITH: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 634 (1938)].

<sup>3</sup> E. FISCHER, F. BRAUNS: S.-B. preuß. Akad. Wiss. Berlin 1914, 714.

<sup>4</sup> H. D. DAKIN: Amer. chem. J. 44, 48 (1910); J. chem. Soc. [London] 107, 434 (1915).

<sup>5</sup> H. D. DAKIN, H. W. DUDLEY: J. biol. Chemistry 17, 29 (1914); 18, 48 (1914).

<sup>6</sup> H. LEUCHS: Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 830 (1921).

<sup>7</sup> S. KALLENBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 316 (1923).

<sup>8</sup> A. MCKENZIE, P. A. STEWART: J. chem. Soc. [London] 1935, 104.

<sup>9</sup> I. A. SMITH: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 634 (1938).

<sup>10</sup> I. A. SMITH: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 427 (1931).

<sup>11</sup> I. A. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1935, 194.

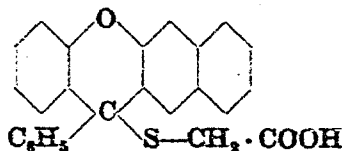
<sup>12</sup> CH. K. INGOLD, CH. L. WILSON: J. chem. Soc. [London] 1933, 1493. — SHING KONG HSÜ, CH. K. INGOLD, CH. L. WILSON: Ebenda 1935, 1778. — G. T. BORCHERT, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 60, 3 (1938).

eines Wasserstoffions und der Bildung eines Kohlenstoffanions erklärt werden. Beobachtungen in dieser Richtung liegen bei Sulfonen vom Typ



vor, die optisch aktiven Säuren sind stabil in Pyridinlösung und werden durch überschüssige wässrige Natronlauge, die Methylester durch geringe Mengen Natriummethylat leicht racemisiert<sup>1</sup>. Auf dieselbe Ursache ist wohl die Racemisierung der *Dihalogen-methan-sulfosäuren* zurückzuführen. Während die optisch aktive Chlorbrommethansulfosäure sich so schnell racemisiert, daß sie sich in freiem Zustand überhaupt nicht erhalten läßt<sup>2</sup>, wird die aktive Chlorjodmethansulfosäure durch kochende überschüssige 0,1 n Natronlauge oder teilweise durch konzentriertes Ammoniak in der Kälte inaktiviert<sup>3</sup>.

Während bei diesen Verbindungen die Racemisierung zweifellos auf die Bildung eines Kohlenstoffanions zurückzuführen ist, wird bei anderen die Inaktivierung durch Bildung eines Kohlenstoffkations hervorgerufen. Dazu gehören in erster Linie *Halogenverbindungen* und *Ester gewisser Alkohole* mit starken Säuren, hier wird die Ionisierung durch Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante oder durch Komplexbildung gefördert<sup>4</sup>. Eingehend untersucht ist die Racemisierung von optisch aktivem  $\alpha$ -Phenyläthylchlorid<sup>5</sup>, die durch Komplexbildung mit  $HgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $BCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SbCl_5$  und  $SbCl_3$  erreicht wird, wobei  $SbCl_5$  die stärkste,  $SbCl_3$  nur eine geringe Wirkung entfaltet. Nicht wirksam sind  $SiCl_4$  und  $AsCl_3$ . Die Racemisierungsgeschwindigkeit wächst ungefähr mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Die Wirkung der Katalysatoren wird durch Zusatz von  $LiCl$ , das mit den obengenannten Chloriden Komplexverbindungen liefert, aufgehoben, auch  $HCl$  wirkt in gleichem Sinne<sup>6</sup>. Bei anderen optisch aktiven Halogenderivaten wurde festgestellt<sup>6</sup>, daß *Methyl-äthyl-chlormethan*, *Methyl-propyl-chlormethan*, *Methyl-benzyl-chlormethan*,  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester, *Chlorbernsteinsäure* und ihre Ester und *Phenyl-chloressigester* durch  $SnCl_4$  in Benzol, oder durch  $HgCl_2$  in Aceton nicht racemisiert werden, dagegen tritt eine Inaktivierung bei *Methyl-vinyl-* und *Methyl-propenyl-chlormethan* durch  $SnCl_4$  in Benzol ein,  $HgCl_2$  wirkt schwächer. Das *Methyl-cyclohexyl-chlormethan* wird durch  $SnCl_4$  in Benzol nur langsam racemisiert. Auf Bildung eines Kohlenstoffkations dürfte auch die leichte Inaktivierung der *12-Phenyl-12- $\beta$ -benzoxanthin-thio-glykolsäure*



die durch Licht oder etwas Salzsäure in Acetonlösung katalysiert wird, zurückzuführen sein<sup>7</sup>.

### c) Racemisierung durch Substitution

wird dann beobachtet, wenn ein Substituent als Anion austritt und gleichzeitig durch ein anderes Anion ersetzt wird. Ist der neu eintretende Substituent ver-

<sup>1</sup> F. B. KIPPING: J. chem. Soc. [London] 1938, 1506; 1935, 18.

<sup>2</sup> J. READ, A. M. McMATH: J. chem. Soc. [London] 127, 1572 (1925).

<sup>3</sup> J. READ, A. M. McMATH: J. chem. Soc. [London] 1932, 2723.

<sup>4</sup> H. MEEBWEIN, F. MONTFORT: Liebigs Ann. Chem. 485, 209 (1924). Über die von MEEBWEIN untersuchte Racemisierung von Isobornylestern und Isobornylchlorid siehe Abschnitt 2.

<sup>5</sup> K. BODENDORF, H. BÖHME: Liebigs Ann. Chem. 516, 1 (1935).

<sup>6</sup> H. BÖHME: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2372 (1938).

<sup>7</sup> E. S. WALLIS, F. H. ADAMS: J. Amer. chem. Soc. 55, 3846 (1933).

schieden von dem austretenden, so entsteht bei diesem Vorgang unter WALDENscher Umkehrung eine neue optisch aktive Substanz, ist er gleich, dann entsteht das Spiegelbild des Ausgangsmaterials, es tritt Racemisierung ein<sup>1</sup>. Diesem Typ der Racemisierung sind vor allen Dingen die *Halogenverbindungen* unterworfen, katalytisch wirken hier naturgemäß Halogenionen, und da diese auch in Spuren noch wirksam sind, dürfte die bei solchen Verbindungen, wie *Brombernsteinsäure*, *α-Brompropionsäure*, *Bromphenyllessigsäure* und deren Ester<sup>2</sup>, *α-Bromisocaproensäure*, *α-Bromhydrozimtsäure*<sup>3</sup>, beobachtete Autoracemisierung wohl in den meisten Fällen auf katalytische Inaktivierung durch Spuren von Halogenion zurückzuführen sein<sup>4</sup>. Die katalytische Racemisierung von optisch aktiven Halogenverbindungen durch Halogenionen (Alkali- und Erdalkalihalogenide, Halogenwasserstoffsäuren) ist in zahlreichen Fällen beobachtet, die Geschwindigkeit der Inaktivierung ist nicht nur von der Konzentration des Halogenids, sondern auch stark vom Lösungsmittel abhängig<sup>5</sup>. Näher untersucht sind: *Methyl-n-butylbrommethan*<sup>6</sup>, *Methyl-äthyljodmethan*<sup>7</sup>, *Methyl-n-propyljodmethan*<sup>8</sup>, *Methyl-n-butyljodmethan*<sup>6, 8</sup>, *Methyl-n-hexyljodmethan*<sup>9</sup>, *α-Phenyläthylbromid*<sup>10</sup>, *α-Brompropionsäure*<sup>11</sup>, *α-Jodpropionsäure*<sup>12</sup>, *Phenylchloroessigester*<sup>13</sup>, *β-Brom-β-phenylpropionsäure*<sup>14</sup>, *Chlorbernsteinsäureester*<sup>6, 13</sup>, *Brombernsteinsäure*<sup>15</sup> und ihre Ester<sup>6, 13</sup> und *Jodbernsteinsäure*<sup>16</sup>. Die Inaktivierung des optisch aktiven *Phenylmethylcarbinols* in 60proz. Alkohol bei 72° durch OH-Ionen ( $\frac{1}{100}$  n NaOH) wird ebenfalls als Substitutionsracemisierung gedeutet<sup>17</sup>. In neutraler Lösung tritt keine Veränderung ein, höhere Alkalikonzentrationen erhöhen die Racemisierungsgeschwindigkeit. Ob diese Deutung zutrifft, ist nicht sicher, da auch das optisch aktive sekundäre *Butanol*, ein rein aliphatischer Alkohol, bei dem die C—O-Bindung sicher sehr fest ist<sup>18</sup>, schon durch Kochen mit wässriger Sodalösung racemisiert werden soll<sup>19</sup>.

<sup>1</sup> B. HOLMBERG: J. prakt. Chem. (2) 88, 584 (1913).

<sup>2</sup> P. WALDEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1416 (1898). — Optische Umkehrerscheinungen, S. 160ff. Braunschweig 1919. — L. RAMBERG: Liebigs Ann. Chem. 370, 237 (1909).

<sup>3</sup> E. FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 503 Anm. (1907).

<sup>4</sup> R. KUHN, TH. WAGNER-JAUREGG: Naturwiss. 17, 103 (1929). — TH. WAGNER-JAUREGG: Mh. Chem. 53/54, 791 (1929).

<sup>5</sup> P. WALDEN: Optische Umkehrerscheinungen, S. 180. Braunschweig 1919. — TH. WAGNER-JAUREGG: Mh. Chem. 53/54, 795 (1929).

<sup>6</sup> E. BERGMANN: Helv. chim. Acta 20, 590 (1937).

<sup>7</sup> R. A. OGG, M. POLANYI: Trans. Faraday Soc. 31, 482 (1935). Racemisierung durch Jodatome im Gaszustand bei ungefähr 250°.

<sup>8</sup> E. BERGMANN, M. POLANYI, A. SZABO: Z. physik. Chem., Abt. B 20, 161 (1933); Trans. Faraday Soc. 32, 843 (1936).

<sup>9</sup> E. D. HUGHES, F. JULIUSBURGER, S. MASTERMAN, B. TOPLEY, J. WEISS: J. chem. Soc. [London] 1935, 1525.

<sup>10</sup> E. D. HUGHES, F. JULIUSBURGER, A. D. SCOTT, B. TOPLEY, J. WEISS: J. chem. Soc. [London] 1936, 1173.

<sup>11</sup> W. A. COWDREY, E. D. HUGHES, T. P. NEVELL, C. L. WILSON: J. chem. Soc. [London] 1938, 209.

<sup>12</sup> E. HANNERZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1367 (1926).

<sup>13</sup> TH. WAGNER-JAUREGG: Mh. Chem. 53/54, 797, 808 (1929). Dagegen racemisiert sich *Methyl-phenyl-chloroessigester* durch Chlorionen nicht.

<sup>14</sup> G. SENTER, A. M. WARD: J. chem. Soc. [London] 125, 2137 (1924).

<sup>15</sup> B. HOLMBERG: J. prakt. Chem. (2) 88, 576 (1913).

<sup>16</sup> A. WESTERLUND: Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 1179 (1915). — B. HOLMBERG: Ark. Kem., Mineral. Gool. 6, Nr. 23 (1917).

<sup>17</sup> R. A. OGG, M. POLANYI, L. WERNER: J. Soc. chem. Ind. 53, 614 (1934).

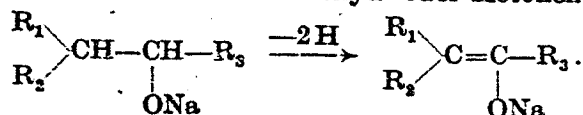
<sup>18</sup> Bei der Verseifung der Carbonsäureester optisch aktiver aliphatischer Alkohole ist nie Racemisierung oder WALDENsche Umkehrung beobachtet.

<sup>19</sup> A. FRANKE, R. DWORZAK: Mh. Chem. 43, 671 (1922). Dieser Befund konnte von H. ALBRECHT (Ann. 3, S. 202) nicht bestätigt werden.

## d) Racemisierung von Alkoholaten.

Optisch aktiver *Amylalkohol* (sek. Butylcarbinol) wird durch Erhitzen allein nicht verändert<sup>1</sup>, dagegen wird die Na-Verbindung durch Erhitzen auf 200—220° inaktiviert<sup>2</sup>. Dasselbe Schicksal erleiden die Alkaliverbindungen von optisch aktiven *sekundären Alkoholen*, die die Hydroxylgruppe am oder in Nachbarschaft zum Asymmetriezentrum tragen. So wird aktives *sekundäres Butanol* durch Erhitzen mit Natrium<sup>3</sup> oder auch aber mit wässriger Sodalösung<sup>4</sup> racemisiert, *Methyl-isopropyl-carbinol* durch Erhitzen mit Kalium auf 190° inaktiviert<sup>5</sup>.

Man kann diese Erscheinungen zwanglos deuten, wenn man annimmt<sup>6</sup>, daß eine geringe Menge des Alkoholats zu einem Aldehyd- oder Ketonenolat dehydriert wird:



Dadurch wird eine Asymmetrie sowohl am Carbinolkohlenstoffatom wie an dem benachbarten Kohlenstoffatom vernichtet und über ein Hydrierungs-Dehydrierungs-Gleichgewicht zwischen diesem Enolat und dem Alkoholat schließlich das gesamte Alkoholat in die inaktive Form übergeführt. In Übereinstimmung damit erleidet aktives *sekundäres Butanol*, das bei 612° sich, soweit es nicht der Zersetzung anheimfällt, nicht racemisiert, in Gegenwart von Dehydrierungskatalysatoren (Zinkchromit, Kupfer oder Chromoxyd) eine Drehungsabnahme<sup>7</sup>. Ebenso werden optisch aktive *tertiäre Alkohole* durch Erhitzen mit Alkalimetall nicht racemisiert<sup>8</sup>.

## e) Sonderfälle.

Die Racemisierungsfälle, die sich unter a—d nicht einordnen lassen, sind gering. Die optisch aktive  $\alpha$ -*Amino-methyl-äthyl-essigsäure*  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)-\text{COOH}$  enthält kein Wasserstoffatom am Asymmetriezentrum und wird trotzdem durch Kochen in wässriger oder alkoholischer Lösung leicht racemisiert<sup>9</sup>. *Nicotin* läßt sich in Form seines Monochlorhydrats oder Sulfats durch Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 250° inaktivieren<sup>9</sup>. *Campher* wird durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Toluol auf 80—85° racemisiert, obwohl eine Enolisierung hier nicht möglich ist<sup>10</sup>. Eine Racemisierung von optisch aktiver *Milchsäure* findet anscheinend auch durch eine Lacticoracemase aus Bakterien statt<sup>11</sup>.

## 2. Sterische Isomerisierungen bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen

(einschließlich der Isomerisierung cis-, trans-isomerer Ringverbindungen).

Enthält eine Verbindung zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, dann ist eine Racemisierung an einem oder an beiden asymmetrischen Zentren möglich. Im ersten Fall tritt nur *partielle Racemisierung* ein; bezeichnen wir die durch die beiden Asymmetrie-

<sup>1</sup> P. F. FRANKLAND, TH. S. PRICE: J. chem. Soc. [London] 71, 255 (1897). — U v. WEBER: Z. physik. Chem., Abt. A 179, 295 (1937).

<sup>2</sup> J. A. LE BEL: Bull. Soc. chim. France (2) 25, 547 (1875). — PH. A. GUYE, M. GAUTIER: Ebenda (3) 11, 1173 (1894). — P. WALDEN: Z. physik. Chem. 17, 711 (1895). — P. F. FRANKLAND, TH. S. PRICE: J. chem. Soc. [London] 71, 255 (1897). — Racemisierung durch Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd auf 160°, E. ERLÉNMEYER, C. HELL: Liebigs Ann. Chem. 160, 303 (1871).

<sup>3</sup> H. ALBRECHT: Dissertation, S. 31. München 1927.

<sup>4</sup> Siehe Anm. 19, S. 201, siehe jedoch Anm. 3.

<sup>5</sup> P. G. STEVENS: J. Amer. chem. Soc. 54, 3732 (1932).

<sup>6</sup> W. HÜCKEL, H. NAAB: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2137 (1931). — Siehe auch W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 1, S. 360. Leipzig 1940. <sup>7</sup> R. L. BURWELL jr.: J. Amer. chem. Soc. 59, 1609 (1937).

<sup>8</sup> F. ERBLICH: Biochem. Z. 3, 459 (1908).

<sup>9</sup> A. PIOTET, A. ROTSCY: Ber. dtsh. chem. Ges. 83, 2353 (1900).

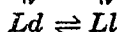
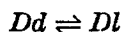
<sup>10</sup> A. DEBIERNE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 128, 1110 (1899).

<sup>11</sup> E. L. TATUM, W. H. PETERSON, E. B. FRED: Biochemic. J. 30, 1892 (1936). — H. KATAGIRI, K. KITAHARA: Ebenda 81, 909 (1937).

zentren hervorgerufene Drehung mit  $D$  und  $L$  bzw.  $d$  und  $l$ , dann sind folgende Übergänge möglich:



Das durch die partielle Racemisierung hervorgerufene Gleichgewicht liegt, da die ineinander übergehenden Formen *nicht* spiegelbildisomer, sondern diastereomer sind, also verschiedenen Energiegehalt besitzen, nicht bei gleichen Teilen  $Dd$  und  $Dl$  bzw.  $Ld$  und  $Ll$ . Wenn wir deshalb von einem Gemisch gleicher Teile  $Dd$  und  $Dl$  bzw.  $Ld$  und  $Ll$ , wie es durch Verknüpfung einer optischen aktiven Verbindung  $D$  bzw.  $L$  mit einer Racemform  $d, l$  entsteht, ausgehen, so erleidet auch dieses Gemisch noch eine partielle Racemisierung. Ist endlich eine der beiden diastereomeren Verbindungen, die bei der partiellen Racemisierung im Gleichgewicht miteinander stehen, in einem Lösungsmittel schwer löslich und scheidet sich ab, dann kann es über das Gleichgewicht zu einer überwiegenden Bildung dieses einen Diastomeren kommen (*asymmetrische Umlagerung II. Art*)<sup>1</sup>. Im zweiten Falle bekommen wir *totale Racemisierung*, durch die Übergänge



entstehen jeweils die Antipoden  $Dd$  und  $Ll$  bzw.  $Dl$  und  $Ld$ , die infolge ihres gleichen Energieinhalts in gleichen Mengen auftreten müssen, d. h. wir erhalten durch die totale Racemisierung in diesem Falle zwei Racemverbindungen ( $Dd, Ll$  und  $Dl, Ld$ ). Diese Racemverbindungen stehen damit bei der totalen Racemisierung ebenfalls im Gleichgewicht miteinander, so daß also durch racemisierende Mittel gleichzeitig die Umlagerung der beiden Racemformen ineinander bewirkt wird. Bei zwei gleichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen vereinfachen sich die Verhältnisse noch dadurch, daß eine der beiden Racemformen in eine nicht in optische Antipoden spaltbare *meso*-Verbindung übergeht, über die die Racemisierung der optischen Antipoden der Racemform verläuft:



Bei mehr als zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen bekommen wir ähnliche, aber noch kompliziertere Verhältnisse. Da somit die Racemisierung solcher optisch aktiver Verbindungen eng verknüpft ist mit der Umlagerung der inaktiven Isomeren (Racem- bzw. Mesoformen) ineinander, ist es nicht empfehlenswert, beide Vorgänge zu trennen, auch dann nicht, wenn — wie bei den *cis*-, *trans*-isomeren Ringverbindungen — inaktive Isomere auftreten, von denen sich keines mehr in optische Antipoden zerlegen läßt. Dies ist hier um so mehr gerechtfertigt, als die katalytischen Einflüsse in allen Fällen dieselben sind.

### a) Isomerisierung durch Enolisierung

tritt dann ein, wenn eines oder mehrere Asymmetriezentren die unter 1a genannten Bedingungen erfüllt. In der Reihe der *Ketone* werden die *cis*- (*meso*-) und *trans*- (*rac.*-) Formen der  $\alpha, \alpha'$ -Dibenzyl- und  $\alpha, \alpha'$ -Diäthyl-cyclohexanone (*-pentanone*, *-heptanone*) durch Natriumhydroxyd, Natriumäthylat oder Chlorwasserstoff sowie durch Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Hitze wechselseitig ineinander umgelagert (Gleichgewicht!)<sup>2</sup>.  $\alpha$ -Truxill-di-(phenylketon) (*meso*-Form) wird durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in die  $\gamma$ -Verbindung (*rac.* Form) umgewandelt<sup>3</sup>. Ebenso tritt eine Umlagerung der *cis* (*rac.*-)-*o*-(*p*-Brombenzoyl)-cyclohexancarbonsäure in die *trans* (*rac.*-) Form beim Erhitzen mit Säuren, rascher noch mit Basen (z. B. Sodalösung)

<sup>1</sup> Über die *asymmetrische Umlagerung I. Art*, für die Katalyse nicht in Frage kommt, siehe R. KUHN, H. ALBRECHT: Liebigs Ann. Chem. 455, 282 (1927). — P. PFEIFFER, K. QUEHL: Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2667 (1931). — R. KUHN: Ebenda 65, 49 (1932). — M. S. LESSLIE, E. E. TURNER: J. chem. Soc. [London] 1934, 347. — M. M. JAMISON, E. E. TURNER: Ebenda 1938, 1646. — Siehe jedoch A. MCKENZIE, A. D. WOOD: Ebenda 1939, 1536.

<sup>2</sup> R. CORNUBERT: Bull. Soc. chim. France (5) 6, 103, 116, 135 (1939).

<sup>3</sup> P. ADLER: Chem. Zbl. 1941 I, 363.



ein<sup>1</sup>. Besonders gut untersucht ist die partielle Racemisierung des (—)-*Menthons* (*cis*-Form) zu (+)-*Isomenthon* (*trans*-Form), die zu einem Gleichgewicht führt und am besten durch 90proz. Schwefelsäure unter 0°<sup>2</sup>, aber auch durch alkoholische Salzsäure (Wasserzusatz wirkt hemmend!)<sup>3</sup>, Salpetersäure in Eisessig<sup>4</sup>, Alkali-alkoholate in Alkohol<sup>3, 5</sup> bei gewöhnlicher Temperatur erreicht wird. Sulfoessigsäure und Pikrinsäure in Alkohol<sup>3</sup> oder Pikrinsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, *o*-Nitrobenzoesäure und Benzoesäure in Chlorbenzol<sup>6</sup> zeigen viel schwächere Wirkung, die im letzteren Falle mit Ausnahme der Pikrinsäure ungefähr proportional der Dielektrizitätskonstante geht. Dieselbe Umwandlung wird erreicht, wenn man die Dämpfe des (—)-*Menthons* über Kupfer bei 200° leitet<sup>7</sup>. In der bicyclischen Reihe gehen die beiden diastereomeren Ketone (—)- $\alpha$ -*Thujon* und (+)- $\beta$ -*Thujon* (*Tanacetol*) unter dem Einfluß von alkoholischer Schwefelsäure oder noch besser von alkoholischer Kalilauge in der Hitze wechselseitig ineinander über<sup>8</sup>. Ebenso lagern sich die beiden diastereomeren  $\alpha$ -*Chlor*(*Brom*)-*d*-*campher* mit Natriumäthylat in Alkohol oder mit heißer alkoholischer Alkalilauge zu einem Gleichgewichtsgemisch um<sup>9</sup>, und neuere Untersuchungen über die Mutarotation des  $\alpha$ -*Nitrocampfers*<sup>10</sup> machen es wahrscheinlich, daß diese durch Säuren und Basen katalysierte Erscheinung<sup>11</sup> nicht auf eine Nitro-*aci*-Nitro-Tautomerie, sondern ebenfalls auf eine partielle Racemisierung zurückzuführen ist. Einen besonders interessanten Fall stellt die partielle Racemisierung des (—)-*Menthylesters* einer optisch aktiven  $\beta$ -Ketonsäure, der (+)-*Phenylacetessigsäure* dar, die durch Spuren von Piperidin in Cyclohexan bewirkt wird<sup>12</sup>. Die Enolform ist hier beständig und findet sich im Racemisierungsgleichgewicht zu 71%, die kinetische Analyse ergibt jedoch, daß die Racemisierung rascher verläuft als die Enolisierung. Es ist danach nicht sicher, ob die Racemisierung über die Zwischenstufe des Enols stattfindet.

Von den der Racemisierung durch Enolisierung zugänglichen *Carbonsäuren* mit der Carboxylgruppe am Asymmetriezentrum lassen sich die beiden inaktiven Isomeren der *symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren* durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180—240° ineinander umlagern. Man erhält unter diesen Bedingungen aus der *meso*- und *rac*-*Dimethylbernsteinsäure* ein Säuregemisch, in dem die *meso*-Form weit überwiegt<sup>13</sup>. Ähnliche Gleichgewichtsgemische entstehen auch bei anderen symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren<sup>14</sup>; in analoger Weise geht die *rac*-*Diphenylbernsteinsäure* in die *meso*-Form über<sup>15</sup>, während letztere mit Barytwasser bei 200°<sup>16</sup> oder mit siedender alkoholischer Kalilauge<sup>16</sup> zum größten Teil

<sup>1</sup> E. P. KOHLER, J. E. JANSEN: J. Amer. chem. Soc. 60, 2149 (1938).

<sup>2</sup> E. BECKMANN: Liebigs Ann. Chem. 250, 334 (1889); 289, 364 (1896); Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 846 (1909).

<sup>3</sup> C. TUBANDT: Liebigs Ann. Chem. 339, 41 (1905); 354, 259 (1907); 377, 284 (1910).

<sup>4</sup> P. D. BARTLETT, J. R. VINCENT: J. Amer. chem. Soc. 55, 4992 (1933).

<sup>5</sup> W. A. GRUSE, S. F. ACREE: J. Amer. chem. Soc. 39, 376 (1917).

<sup>6</sup> R. P. BELL, E. F. CADIN: J. chem. Soc. [London] 1938, 382.

<sup>7</sup> S. KOMATSU, M. KURATA: Chem. Zbl. 1926 I, 1403.

<sup>8</sup> O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 336, 252, 264, 265 (1904).

<sup>9</sup> T. M. LOWRY: J. chem. Soc. [London] 89, 1033 (1906); 107, 1382 (1915).

<sup>10</sup> R. P. BELL, J. A. SHERRED: J. chem. Soc. [London] 1940, 1202.

<sup>11</sup> T. M. LOWRY: J. chem. Soc. [London] 75, 211 (1899); 85, 1541 (1904); 93, 107, 119 (1908); 95, 308 (1909). <sup>12</sup> R. H. KIMBALL: J. Amer. chem. Soc. 58, 1963 (1936).

<sup>13</sup> W. A. BONE, W. H. PERKIN: J. chem. Soc. [London] 69, 263 (1896).

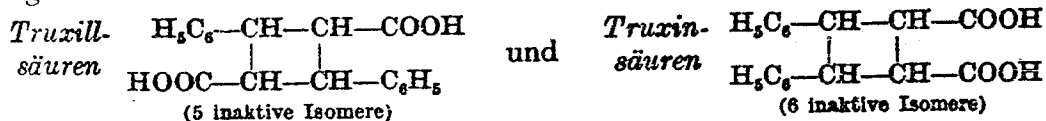
<sup>14</sup> W. H. BENTLEY, W. H. PERKIN, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] 69, 279 (1896). — W. A. BONE, CH. H. G. SPRANKLING: Ebenda 77, 664, 666, 667 (1900). —

C. A. BISCHOFF: Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 2103 (1888); 23, 659, 1943 (1892). — K. AUWERS: Liebigs Ann. Chem. 298, 162 (1897).

<sup>15</sup> C. L. REIMER: Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 1805 (1881).

<sup>16</sup> H. WREN: J. chem. Soc. [London] 111, 1019 (1917).

in erstere umgewandelt wird. Die *Dimethyl- und Diäthylester* beider Formen bilden mit Natriumalkoholat in Äther bei gewöhnlicher Temperatur oder in heißem Alkohol Gleichgewichtsgemische<sup>1</sup>. Von den drei inaktiven  $\alpha, \alpha'$ -*Dimethyltricarballylsäuren* (2 meso-Formen und 1 rac.-Form) lagert sich die Säure vom Smp. 143° beim Umkrystallisieren aus Salzsäure in die vom Smp. 174° um, beide Säuren liefern mit konzentrierter Salzsäure bei ungefähr 200° die isomere Säure vom Smp. 206—207°, die wieder mit Essigsäureanhydrid bei 180° in die Säure vom Smp. 174° übergeht<sup>2</sup>. Durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure bei 180—200° wandeln sich auch die *cis-Cycloparaffindicarbonsäuren* in die *trans*-Formen um<sup>3</sup>, vermutlich wird sich in all diesen Fällen ein Gleichgewichtsgemisch bilden, wie es bei der partiellen Racemisierung der (+)- bzw. (—)-*Camphersäure* (*cis*-Form) zu (—)- bzw. (+)-*Isocamphersäure* (*trans*-Form) und umgekehrt mit Eisessig-konzentrierter Salzsäure (1 : 1) bei 180° gefunden wurde<sup>4</sup>. Da es für die *cis*-, *trans*-Umlagerung genügt, wenn die sterische Umwandlung an einem Asymmetriezentrum stattfindet, tritt sie auch bei solchen Cycloparaffindicarbonsäuren ein, die eine Carboxylgruppe in einer Seitenkette enthalten (*Cyclohexan-1-carbonsäure-2-essigsäure*<sup>5</sup>, *Cyclohexan-1-carbonsäure-2-propionsäure*<sup>5</sup>, *Cyclohexan-1-carbonsäure-2-buttersäure*<sup>6</sup>). Die Umlagerung der *Ester* solcher Säuren läßt sich unter viel milderem Bedingungen erreichen, so wird *cis-Hexahydrophthalsäureester* durch Natriumäthylat in siedendem Alkohol oder Kaliumstaub in siedendem Äther in die *trans*-Form übergeführt<sup>7</sup>. Mannigfache Übergänge dieser Art sind bei den



bekannt. So gehen die  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, *peri*- und *epi*-*Truxillsäure* beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in die  $\varepsilon$ -Säure über<sup>8</sup>, die *peri*-Säure wird durch Kochen mit Natronlauge oder durch Salzsäure bei 180° in die *epi*-Säure umgewandelt<sup>9</sup>. Umgekehrt gehen  $\gamma$ - und  $\varepsilon$ -*Truxillsäure-dinitril* mit Phenyllithium in Äther teilweise in das  $\alpha$ -Dinitril über<sup>10</sup>. Die  $\beta$ -*Truxinsäure* kann durch Erhitzen mit Pyridin oder Dimethylanilin auf 160—170° oder mit Wasser auf 215—220° in die *neo*-Säure umgelagert werden<sup>11</sup>, während Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure oder Schmelzen mit Kaliumhydroxyd die  $\delta$ -*Truxinsäure* liefert, die auch aus der  $\zeta$ -Säure durch Erhitzen mit Pyridin entsteht<sup>11</sup>. Auch in der bicyclischen Reihe sind solche Isomerisierungen bekannt, z. B. wird die *endo*-Form des *2,5-Endo-methylenhexahydrobenzoesäure-methylesters* durch Natriummethylat in siedendem Methanol in die *exo*-Form umgelagert<sup>12</sup>, die *endo-cis*-Form des *Methylesters des 2,5-Endo-*

<sup>1</sup> Siehe Anm. 16, S. 204.

<sup>2</sup> N. ZELINSKY, N. TSCHERNOSWITOW: Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 333 (1896). — W. A. BONE, CH. H. G. SPRANKLING: J. chem. Soc. [London] 81, 40 (1902).

<sup>3</sup> A. v. BAEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. 1, 119 (1868); Liebigs Ann. Chem., Suppl. 7, 43 (1870); 245, 173 (1888); 258, 218 (1890). — W. H. PERKIN: J. chem. Soc. [London] 59, 813 (1891); 65, 585, 590 (1894). — K. TH. POSPISCHILL: Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1954 (1898).

<sup>4</sup> O. ASCHAN: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2005 (1894); Liebigs Ann. Chem. 316, 219, 221 (1901); siehe auch 387, 1 (1912).

<sup>5</sup> A. WINDAUS, W. HÜCKEL, G. REVEREY: Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 91 (1923).

<sup>6</sup> W. HÜCKEL, E. GOTH: Liebigs Ann. Chem. 441, 35 (1925).

<sup>7</sup> W. HÜCKEL, E. GOTH: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 449 (1925).

<sup>8</sup> R. STOERMER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 499 (1920); 58, 2708, 2719 (1925). <sup>9</sup> R. STOERMER, F. BACHÉ: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 21 (1924).

<sup>10</sup> P. ADLER: Chem. Zbl. 1941 I, 363.

<sup>11</sup> R. STOERMER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 96 (1921); 55, 1374 (1922). <sup>12</sup> K. ALDER, G. STEIN: Liebigs Ann. Chem. 514, 223 (1934).

*methylen-3-oxy-hexahydrophthalsäurelactons* erfährt unter denselben Bedingungen eine Umwandlung in die *endo-trans*-Form, der Übergang der *endo-cis*-Lactonsäure wird durch Erhitzen mit 50proz. Schwefelsäure bewirkt<sup>1</sup>. Das *rac. Crotonsäuredichlorid* geht mit konzentrierter Salzsäure bei 100° in das *rac. Isocrotonsäuredichlorid* über<sup>2</sup>. Umlagerungen durch konzentrierte Halogenwasserstoffsäuren sind auch bei den *Dihalogenbernsteinsäuren* beobachtet, so wird die *rac. Dibrombernsteinsäure* bei 100° durch konzentrierte **Bromwasserstoffsäure** in die *meso*-Form umgewandelt<sup>3</sup>, ebenso die *rac. Dichlorbernsteinsäure* vom Smp. 165° durch konzentrierte Salzsäure in die Racemform vom Smp. 235°<sup>4</sup>. Man könnte im Zweifel sein, ob in diesem Fall Isomerisierung durch Endolisierung oder durch Substitution mit Halogenionen vorliegt, die nicht gerade leichte Umwandlung spricht aber mehr für das erstere. Partielle Racemisierung tritt bei den (—)-*Menthyl*- und (+)- bzw. (—)-*Bornylestern* der (+)- bzw. (—)-*Phenylchlor*- und -*brom-essigsäure* durch Spuren von Chlorwasserstoff oder alkoholischer **Kalilauge** in Alkohol ein<sup>5</sup>. Die den letzteren Säuren entsprechende Oxysäure, die *Mandelsäure*, erleidet in Gestalt ihres (—)-*Menthylesters* partielle Racemisierung durch Spuren alkoholischer **Kalilauge** in alkoholischer Lösung<sup>6</sup>. Auch die Glucoside des *Mandelsäurenitrils* (*Amygdalin*, *Sambunigrin*) werden durch Basen [**Ba(OH)<sub>2</sub>**, **KOH**, **LiOH**, wässriges **Ammoniak**] in wässriger<sup>7, 8</sup> oder methylalkoholischer<sup>8</sup> Lösung partiell racemisiert. Ausführlich untersucht ist die totale Racemisierung der *d-Weinsäure*, die über die *meso*-Weinsäure geht und zu einem Gemisch von *meso*-Weinsäure und Traubensäure führt, sie läßt sich durch Kochen mit verdünnter Salzsäure nur schlecht erreichen<sup>9</sup>, schneller durch Erhitzen mit Wasser auf 160—175°<sup>10</sup>, wobei **Aluminiumtartrat** katalytisch zu wirken scheint<sup>11</sup>, am besten jedoch durch heiße Alkalilauge<sup>12, 13, 14, 15, 16</sup>. **Natronlauge** besitzt im letzteren Fall eine stärkere Wirkung als **Kalilauge**<sup>12, 15</sup>. *d-Weinsäurediäthylester* wird durch Natrium- oder Kaliumalkoholat in alkoholischer Lösung inaktiviert<sup>17</sup>, ebenso *Dimethoxybernsteinsäureamid* durch alkoholische **Kalilauge**<sup>18</sup>.

Bei den *Mono*- und *Di-carbonsäuren* der *Zuckergruppe* tritt partielle Racemisierung durch Erhitzen mit wässrigem **Pyridin** oder **Chinolin** auf 130—150° ein.

<sup>1</sup> K. ALDER, G. STEIN: Liebigs Ann. Chem. 514, 6 (1934).

<sup>2</sup> A. MICHAEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 2911 (1908).

<sup>3</sup> A. MICHAEL: J. prakt. Chem. (2) 52, 324 (1895).

<sup>4</sup> P. WALDEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 2887 (1897). — Siehe jedoch G. WIEST: Inauguraldissertation, S. 16. Tübingen 1930.

<sup>5</sup> A. MCKENZIE, I. A. SMITH: J. chem. Soc. [London] 123, 1962 (1923); 125, 1582 (1924); Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 894 (1925).

<sup>6</sup> A. MCKENZIE, I. A. SMITH: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 908 (1925).

<sup>7</sup> J. W. WALKER: J. chem. Soc. [London] 83, 472 (1903). — H. D. DAKIN: Ebenda 85, 1512 (1904). — R. J. CALDWELL, S. L. COURTAULD: Ebenda 91, 671 (1907). — F. TUTIN: Ebenda 95, 663 (1909). — J. W. WALKER, V. K. KRIEBLE: Ebenda 95, 1437 (1909). — V. K. KRIEBLE: J. Amer. chem. Soc. 34, 716 (1912). — E. FISCHER, M. BERGMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1950 (1917).

<sup>8</sup> I. A. SMITH: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1115 (1931).

<sup>9</sup> V. DESSAIGNES: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 42, 494, 524 (1856); Liebigs Ann. Chem., Suppl. 2, 244 (1862/63); Bull. Soc. chim. France 3, 34 (1865).

<sup>10</sup> E. JUNGFLEISCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 5, 985 (1872); Bull. Soc. chim. France 18, 201 (1872); 19, 99 (1873); 21, 146 (1874); 30, 190 (1878).

<sup>11</sup> E. JUNGFLEISCH: Bull. Soc. chim. France 30, 190 (1878). — Siehe dazu jedoch CH. WINTHER: Z. physik. Chem. 56, 474 (1906).

<sup>12</sup> G. MEISSNER: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1574 (1897).

<sup>13</sup> A. F. HOLLEMAN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 17, 66 (1898).

<sup>14</sup> J. BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 17, 224 (1898).

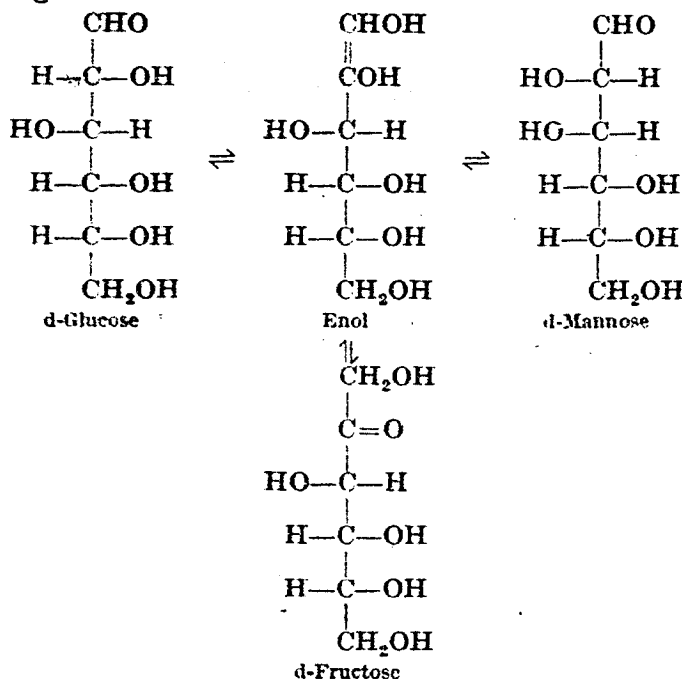
<sup>15</sup> CH. WINTHER: Z. physik. Chem. 56, 486, 719 (1906).

<sup>16</sup> A. N. CAMPBELL, A. J. R. CAMPBELL: J. Amer. chem. Soc. 54, 3834 (1932).

<sup>17</sup> B. H. J. TER BRAAKE: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 21, 155 (1902).

<sup>18</sup> A. MCKENZIE, I. A. SMITH: J. chem. Soc. [London] 121, 1348 (1922).

Es erfolgt dabei Inversion nur an dem der Carboxylgruppe benachbarten asymmetrischen Kohlenstoffatom, und man erhält folgende Gleichgewichte: Glucosäure  $\rightleftharpoons$  Mannonsäure<sup>1</sup>, Arabonsäure  $\rightleftharpoons$  Ribonsäure<sup>2</sup>, Lyxonsäure  $\rightleftharpoons$  Xylonsäure<sup>3</sup>,  $\alpha$ -Rhamnohexonsäure  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -Verbindung<sup>4</sup>, Alloschleimsäure  $\rightleftharpoons$  Schleimsäure<sup>5</sup>. Ähnlich verhalten sich Methylderivate<sup>6</sup>. Verwandt damit sind die partiellen Racemisierungsercheinungen, die bei den *Zuckern* unter dem Einfluß alkalischer Mittel (Alkalihydroxyde, -carbonate, -acetate, Calcium-, Barium-, Zink-, Bleihydroxyd und Erdalkalicarbonate in heißer wässriger Lösung) beobachtet werden<sup>7</sup>. Es tritt hier analog den entsprechenden Carbonsäuren Inversion an dem der Aldehydgruppe benachbarten Asymmetriezentrum ein, so bildet sich aus Glucose, Mannose und umgekehrt. Gleichzeitig findet aber auch eine strukturelle Umlagerung statt, wie sie bei den  $\alpha$ -Ketolen allgemein beobachtet wird, es bildet sich aus beiden Zuckern auch eine Ketose, die Fructose. Da auch dieser Vorgang eine Gleichgewichtsreaktion ist, so erhält man, ganz gleichgültig, ob man von Glucose, Mannose oder Fructose ausgeht, ein Gemisch dieser drei Zucker, wobei die Isomerisierung vermutlich über eine Enolform läuft<sup>8</sup>:



<sup>1</sup> E. FISCHER: Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 800, 2611 (1890).

<sup>2</sup> E. FISCHER, O. PILOTY: Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 4216 (1891).

<sup>3</sup> E. FISCHER, O. BROMBERG: Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 584 (1896).

<sup>4</sup> E. FISCHER, R. S. MORRELL: Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 387 (1894).

<sup>5</sup> E. FISCHER: Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 2136 (1891).

<sup>6</sup> W. N. HAWORTH, CH. W. LONG: J. chem. Soc. [London] 1929, 345.

<sup>7</sup> C. A. LOBBY DE BRUYN, W. A. VAN EKENSTEIN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 14, 156, 203 (1895); 15, 92 (1896); 16, 257, 262, 274 (1897); Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 3078 (1895). — J. U. NEF: Liebigs Ann. Chem. 357, 294 (1907); 403, 362 (1914). — W. A. VAN EKENSTEIN, J. J. BLANKSMA: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 27, 1 (1908). — L. MICHAELIS, P. RONA: Biochem. Z. 23, 364 (1910); 47, 455 (1912). — A. JOLLES: Ebenda 23, 152 (1910); 32, 100 (1911); Mh. Chem. 32, 1 (1911). — H. MÜRSCHHAUSER: Biochem. Z. 97, 97 (1919); 99, 190 (1919); 101, 74 (1920). — E. F. ARMSTRONG, TH. HILDITCH: J. chem. Soc. [London] 115, 1410 (1919). — J. GROOT: Biochem. Z. 143, 72 (1924). — R. D. GREENE, W. L. LEWIS: J. Amer. chem. Soc. 50, 2813 (1928). — D. J. LODER, W. L. LEWIS: Ebenda 54, 1040 (1932). — Siehe dazu auch H. FREDENHAGEN, K. F. BONHOEFFER: Z. physik. Chem. 181, 392 (1938).

<sup>8</sup> Nebenbei bilden sich noch andere Ketosen, die wahrscheinlich durch Ketolumlagerung aus Fructose entstanden sind und demgemäß als 3-Ketohexosen formuliert werden.

Die gleichen Umlagerungen treten auch bei anderen Zuckern auf. In dieser Hinsicht merkwürdig ist das Verhalten der d-Glucose (und anderer Aldosen) beim Erhitzen in Pyridin- oder Chinolin-Lösung<sup>1</sup>; in wasserfreiem Lösungsmittel tritt hierbei nur d-Fructose auf, bei Zusatz von Wasser wird die Fructosemenge kleiner, während sich gleichzeitig d-Mannose bildet. Derartige Umlagerungen sind auch bei Derivaten der Zucker bekannt, so entsteht aus 2,3,4,6-Tetramethylglucose mit Kalkwasser 2,3,4,5-Tetramethylmannose<sup>2</sup> und umgekehrt. Von weiteren sterischen Umlagerungen an Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die sich auf Enolisierung zurückführen lassen, ist zu nennen die Umlagerung der rac. Diaminobornsteinsäure in die meso-Form durch Erhitzen mit Säuren<sup>3</sup>, die Beschleunigung der totalen Racemisierung der optisch aktiven  $\alpha$ -Sulfon-dibuttersäure und -divisovaleriansäure in wässriger Lösung durch Alkali<sup>4</sup> und die gegenseitige Umwandlung der beiden Racemformen des 1,2-Diphenyl-1-nitro-2-methoxy-äthans  $C_6H_5-CH(OCH_3)-CH(NO_2)-C_6H_5$  durch wässrige Alkalilauge oder Natriummethylat in Methanol<sup>5</sup>.

#### b) Racemisierung durch Ionisierung (Komplexbildung)

tritt ein bei optisch aktivem Isobornylchlorid und den Estern des optisch aktiven Isoborneols mit starken Säuren, wobei einerseits totale Racemisierung der Isoborneolderivate, andererseits partielle Racemisierung zu optisch aktiven Borneolderivaten beobachtet wird<sup>6</sup>. Der letztere Vorgang ist eine einfache Inversion am Carbinolkohlenstoffatom, die auch noch auf andere Weise bei den Alkoholen selbst erreicht werden kann (siehe nächster Abschnitt). Die totale Racemisierung ist dagegen ein komplizierterer Vorgang, da in diesem Fall auch noch die Konfiguration an den Brückenköpfen des bicyclischen Ringsystems umgekehrt werden muß, was auf einfache Weise nicht möglich ist. Primärvorgang dieser Racemisierungserscheinungen ist sehr wahrscheinlich eine Ionisierung, da die Umlagerungsgeschwindigkeit proportional der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist und andererseits durch solche Stoffe vergrößert wird, die durch Komplexbildung eine Erhöhung der Stärke der betreffenden Säure bewirken (z. B. Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid und andere Chloride bei Isobornylchlorid)<sup>7</sup>. Die totale Racemisierung tritt in dem so entstandenen Ion durch Wanderung eines Wasserstoffatoms von 2- in 6-Stellung (I)<sup>6</sup> oder über die Stufe des Camphenchlorhydrats oder Camphenhydrates<sup>8</sup> bzw. deren Ionen durch eine NAMETKINSche Umlagerung (Wanderung

<sup>1</sup> S. DANILOW, E. VENUS-DANILOWA, P. SCHANTALOWITSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2269 (1930). — P. A. LEVENE, D. W. HILL: J. biol. Chemistry 102, 563 (1933). — O. TH. SCHMIDT, R. TREIBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1765 (1933).

<sup>2</sup> M. L. WOLFROM, W. L. LEWIS: J. Amer. chem. Soc. 50, 837 (1928). — R. D. GREENE, W. L. LEWIS: J. Amer. chem. Soc. 50, 2813 (1928). — Die 6-Phosphorsäureester der d-Glucose, d-Mannose und d-Fructose werden durch das Ferment Phosphohexosemutase in ein Gemisch dieser drei Verbindungen übergeführt. K. LOHMANN: Biochem. Z. 262, 137 (1933). — B. TANKÓ, R. ROBISON: Biochemic. J. 29, 961 (1935). — B. TANKÓ: Ebenda 30, 692 (1936). — S. IRI: J. Biochemistry 27, 7 (1938).

<sup>3</sup> R. KUHN, F. ZUMSTEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 479 (1926).

<sup>4</sup> R. AHLBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1279 (1922).

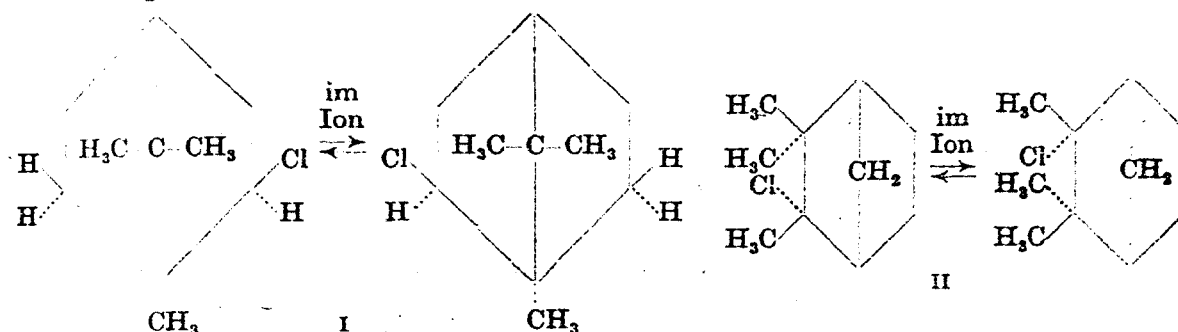
<sup>5</sup> J. MEISENHHEIMER, F. HEIM: Liebigs Ann. Chem. 355, 277 (1907). — F. HEIM: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2015 (1911). — Siehe auch E. MOHR: J. prakt. Chem. (2) 85, 334 (1912).

<sup>6</sup> H. MEERWEIN, F. MONTFORT: Liebigs Ann. Chem. 435, 207 (1924).

<sup>7</sup> Siehe dazu noch H. MEERWEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1815 (1920); 55, 2500 (1922); Liebigs Ann. Chem. 453, 16 (1927); 455, 227 (1927).

<sup>8</sup> Die mit den entsprechenden Isoborneolderivaten bzw. ihren Ionen im Gleichgewicht stehen.

einer Methylgruppe) ein (II)<sup>1</sup>. In beiden Fällen entsteht so das Spiegelbild der ursprünglichen Verbindung:



### c) Racemisierung durch Substitution

muß man annehmen bei der partiellen Racemisierung des (—)-*Ephedrin*,  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3$ , durch Erhitzen mit Salzsäure<sup>2, 3</sup> oder Bromwasserstoffsäure<sup>3, 4</sup> (am besten in beiden Fällen 25proz. Säure bei 100°), die zu einem Gleichgewicht zwischen (—)-*Ephedrin* und dem diastereomeren (+)-*Pseudoephedrin* führt. Es tritt unter diesen Bedingungen nur eine Inversion am Carbinolkohlenstoffatom ein, wahrscheinlich dadurch, daß sich unter der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäure intermediär ein Halogenid bildet, das dann wieder zum Alkohol verseift wird.

### d) Racemisierung von Alkoholaten.

Totale Racemisierung tritt bei den optisch aktiven Diastereomeren *Ephedrin* und *Pseudoephedrin* durch Alkalialkoholat im Schmelzfluß oder in hochsiedenden Lösungsmitteln (indifferente Kohlenwasserstoffe oder Alkohole) ein<sup>5</sup>. Es wird hier unter dem Einfluß einer geringen Menge von Ketonenolat, das durch Oxydation aus dem Alkoholat gebildet wird, die Asymmetrie am Carbinolkohlenstoffatom und dem benachbarten Asymmetriezentrum vernichtet. Racemisierungserscheinungen auf derselben Grundlage sind bei cyclischen sekundären Alkoholen häufig beobachtet. So werden von den beiden Racemformen der *o*-substituierten *Cyclopentano*le und *Cyclohexano*le die *cis*-Formen durch Erhitzen mit Natrium auf 160—220° in die *trans*-Formen umgewandelt<sup>6</sup>. Daß hierbei nicht nur eine Isomerisierung am Carbinolkohlenstoffatom stattfindet, sondern auch das benachbarte Asymmetriezentrum in Mitleidenschaft gezogen wird, geht aus den Umlagerungen der drei asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden *Dekalo*le durch Erhitzen mit Natrium in Xylol oder Dekalin hervor<sup>7</sup>. Während die *cis*- $\beta$ -*Dekalo*le vom Smp. 105° und 17° unter diesen Bedingungen ein Gemisch beider Verbindungen liefern, in dem die erstere überwiegt und das *trans*- $\beta$ -*Dekalo*l vom Smp. 53° in das vom Smp. 75° übergeht, findet bei dem *cis*- $\alpha$ -*Dekalo*l vom Smp. 93°, in dem das Carbinolkohlenstoffatom der Ringver-

<sup>1</sup> J. HOUBEN, E. PFANKUCH: Liebigs Ann. Chem. 488, 273 (1930); 489, 193 (1931). — J. BREDT: J. prakt. Chem. (2) 131, 142, 144 (1931).

<sup>2</sup> N. NAGAI: Chemiker-Ztg. 14, 441 (1890). — F. FLAECHEB: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 242, 380 (1904). — E. SCHMIDT: Ebenda 244, 239 (1906); 252, 98 (1914). — H. EMDE: Ebenda 244, 241 (1906).

<sup>3</sup> H. EMDE: Helv. chim. Acta 12, 377 (1929).

<sup>4</sup> E. SPÄTH, R. GÖHRING: Mh. Chem. 41, 328 (1920).

<sup>5</sup> DRP. 673486; E. P. 490979, Chem. Zbl. 1939 I, 4843.

<sup>6</sup> G. VAVON: Bull. Soc. chim. France (4) 39, 671, 1142 (1926); 41, 681 (1927); 45, 968 (1929).

<sup>7</sup> W. HÜCKEL, H. NAAB: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2137 (1931). Über die Umlagerung von *cis*- in *trans*-Dekalin siehe unter strukturelle Isomerisierungen.

knüpfung benachbart ist, ein Übergang in die *trans*-Reihe statt, es liefert unter den oben angeführten Bedingungen das *trans-α-Dekalol* vom Smp. 63°<sup>1</sup>, das auch aus dem *trans-α-Dekalol* vom Smp. 49° auf diese Weise entsteht. Dieselben Verhältnisse herrschen beim *Isomenthol*, das durch Erhitzen mit *Menthol-natrium* oder *-kalium* auf 200—300° unter Isomerisierung am Kohlenstoffatom 3 und 4 in *Menthol* übergeht<sup>1</sup>. Bei den vier asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden Chinaalkaloiden wird das *Cinchonin* durch siedende amyalkoholische Kalilauge in *Cinchonidin* umgelagert<sup>2</sup>. Die beiden Alkaloide unterscheiden sich durch die

Anordnung am Asymmetriezentrum 3,  $-\overset{1}{\text{C}}\text{H}-\overset{4}{\text{C}}\text{HOH}-^3$ , nach den bisherigen Erfahrungen ist zu erwarten, daß der Eingriff am Asymmetriezentrum 3 und 4 erfolgt. Isomerisierung am Carbinolkohlenstoffatom allein findet statt bei der Umlagerung von *Isoborneol* in *Borneol*, die durch Natrium in siedendem Xylol<sup>4</sup>, durch Erhitzen mit Alkali- oder Erdalkalimetallen oder -hydroxyden auf 250 bis 300°<sup>5</sup> oder durch Erhitzen mit Hydrierungskatalysatoren und Wasserstoff in Cyclohexan unter Druck auf 200°<sup>6</sup> bewirkt wird, von *Tropin* in  $\psi$ -*Tropin* durch Natriumamylat in siedendem Amylalkohol<sup>7</sup> und von  $\beta$ -*Cholestanol* in  $\epsilon$ -*Cholestanol*, bzw. von *Koprosterin* in  $\delta$ -*Cholestanol* mit Natrium in siedendem Xylol oder Cymol oder mit Natriumalkoholaten in Alkohol bei 130—180°<sup>8</sup>. Ein analoges Beispiel zu der Racemisierung des optisch aktiven Amylalkohols ist die partielle Racemisierung des (—)-*Lupinins* zu (+)-*Isolupinin*<sup>9</sup>, die durch Natrium in siedendem Benzol erfolgt und bei der ebenfalls die Isomerisierung an dem der primären Alkoholgruppe benachbarten Asymmetriezentrum eintritt.

#### e) Sonderfälle.

In der Reihe der Kohlenwasserstoffe werden die *cis*-Formen des *o*- und *n*-*Dimethylcyclohexans* bei 175° im Wasserstoffstrom durch Nickelkatalysatoren in die *trans*-Formen umgelagert<sup>10</sup>.

Beim Erhitzen in wässriger Lösung auf 115° findet eine gegenseitige Umlagerung von *Catechin* (*trans*-Form) und *Epicatechin* (*cis*-Form) ineinander statt<sup>11</sup>, die durch geringe Mengen von Kaliumbicarbonat beschleunigt wird. Man könnte daran denken, einen ähnlichen Racemisierungsmechanismus wie bei den Alkoholaten anzunehmen, dagegen spricht jedoch, daß z. B. *d*-*Catechin* nicht nur *d*,*l*-*Epicatechin*, sondern auch *d*-*Epicatechin* liefert, es tritt also sowohl partielle wie auch totale Racemisierung ein. Auf welche Weise diese erfolgt, ist nicht geklärt. Weitere derartige Fälle, bei denen der Racemisierungsmechanismus nicht bekannt ist, sind die *cis*-, *trans*-Umlagerung cyclischer Glykole (*Hydrinden-1,2-diol*, *Tetralin-1,2-* und *-2,3-diol*, *1-Phenyl-cyclohexan-1,2-diol*, nicht dagegen *Cyclohexan-* und *Cyclopentan-1,2-diol*) beim Kochen mit ganz verdünnter Mineralsäure<sup>12</sup>, (Gleichgewicht), die Umwandlung des  $\alpha$ -*Amarsäurelactons* in das  $\gamma$ -*Isomere* durch Erhitzen mit 25proz. alkoholischer Schwefelsäure auf 100°<sup>13</sup>

<sup>1</sup> F. P. 558979, Chem. Zbl. 1923 IV, 880.

<sup>2</sup> W. KÖNIGS, F. WOLFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 2185 (1896).

<sup>3</sup> Siehe dazu P. RABE: Liebigs Ann. Chem. 378, 91 (1910).

<sup>4</sup> V. O. BEYKNER, G. WAGNER: J. russ. physik.-chem. Ges. 35, 537 (1903).

<sup>5</sup> DRP. 212908, Chem. Zbl. 1909 II, 1392.

<sup>6</sup> DRP. 408666, Chem. Zbl. 1925 I, 1809.

<sup>7</sup> R. WILLSTÄTTER: Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 944 (1896).

<sup>8</sup> A. WINDAUS: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2384 (1914); 48, 857 (1915); 49, 1724 (1916). — CH. DORÉE, J. A. GARDNER: J. chem. Soc. [London] 93, 1630 (1908).

<sup>9</sup> K. WINTERFELD, F. W. HOLSCHNEIDER: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 137 (1931).

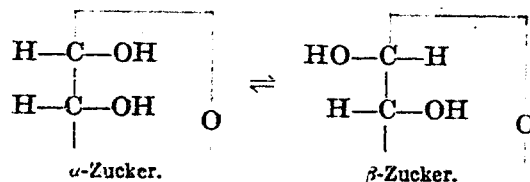
<sup>10</sup> N. D. ZELINSKY, E. I. MARGOLIS: Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1613 (1932).

<sup>11</sup> K. FREUDENBERG, L. PURRMANN: Liebigs Ann. Chem. 437, 274 (1924).

<sup>12</sup> J. BÖESEKEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 2411 (1923). — P. HERMANS: Ebenda 57, 824 (1924). <sup>13</sup> H. MEERWEIN: J. prakt. Chem. (2) 97, 244 (1918).

und der Übergang des *Amarins* in Isoamarin durch Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol unter Druck auf 150—160°<sup>1</sup>, bzw. des Chlorhydrats mit überschüssigem Chlorwasserstoff auf 340°<sup>2</sup>.

Viel untersucht ist die *Mutarotation der Zucker*<sup>3</sup>, eine partielle Racemisierung an dem Kohlenstoffatom, das durch die Ringbildung aus der offenen Aldehyd- bzw. Ketoform der Zucker zu einem neuen Asymmetriezentrum wird und so zur Bildung zweier diastereomerer Formen, der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zucker, Anlaß gibt. Die Mutarotation der Zucker führt zu einem Gleichgewicht zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form, das von beiden Seiten her erreicht wird, z. B.



Sie tritt in Wasser, Alkoholen, Pyridin u. a. ein und wird vor allem durch  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen beschleunigt<sup>4, 5</sup>. So wirken katalytisch am stärksten Alkalien<sup>6, 7, 8, 13, 15</sup>, alkalisch reagierende Salze<sup>8, 9, 10, 11, 13, 15</sup>, Ammoniak<sup>12, 13, 14</sup> und Amine, die in Spuren eine augenblickliche Einstellung des Gleichgewichts bewirken, in geringerem Maße starke und schwache Säuren<sup>4, 7, 9, 11, 13, 14, 16, 17</sup> sowie Harnstoff<sup>9, 17</sup>. Halogenide, Sulfate und Nitrate der Alkalien und Erdalkalien wirken zum Teil verzögernd, zum Teil beschleunigend, auch ganz verschieden, je nachdem sie allein oder zusammen mit den entsprechenden Säuren angewandt werden<sup>7, 9, 11, 13, 17</sup>. Besonders eingehende Untersuchungen über die katalytische Wirksamkeit von Säuren, Basen und Neutralsalzen sind von J. N. BRÖNSTED und E. A. GUGGENHEIM<sup>18</sup> ausgeführt worden. Zusatz von Alkohol zu den wässrigen Lösungen wirkt verzögernd auf die Mutarotation<sup>9, 17</sup>, umgekehrt tritt auch durch Spuren von Wasser in Methanol eine geringe Verzögerung der Reaktion ein<sup>19</sup>. Im Gegensatz dazu wird die Mutarotation der *Glucoside sekundärer Amine* in Pyridin

<sup>1</sup> O. FISCHER, G. PRAUSE: J. prakt. Chem. (2) 77, 129 (1908).

<sup>2</sup> F. R. JAPP, J. MOIR: J. chem. Soc. [London] 77, 637 (1900).

<sup>3</sup> Zusammenfassende Darstellungen hierüber siehe C. S. HUDSON: J. Amer. chem. Soc. 32, 889 (1910). — R. KUHN: Z. physik. Chem. 118, 389 (1924); Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1535 (1938). — H. PRINGSHEIM: Zuckerchemie, S. 140. Leipzig 1925. — N. A. SÖRENSEN: Kong. norske Vidensk. Selsk., Skr. 1937, Nr. 2.

<sup>4</sup> C. S. HUDSON: J. Amer. chem. Soc. 29, 1571 (1907).

<sup>5</sup> J. M. NELSON, F. M. BEEGLE: J. Amer. chem. Soc. 41, 559 (1919). — R. KUHN, P. JACOB: Z. physik. Chem. 113, 415 (1924). — T. M. LOWRY, G. F. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1927, 2539.

<sup>6</sup> O. HESSE: Liebigs Ann. Chem. 176, 101 (1875). — J. GROOT: Biochem. Z. 146, 72 (1924). <sup>7</sup> T. M. LOWRY: J. chem. Soc. [London] 83, 1314 (1903).

<sup>8</sup> G. F. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1936, 1824.

<sup>9</sup> A. LEVY: Z. physik. Chem. 17, 301 (1895).

<sup>10</sup> C. TANRET: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 120, 1061 (1895). — C. S. HUDSON: J. Amer. chem. Soc. 30, 1781 (1908).

<sup>11</sup> G. F. SMITH, M. C. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1937, 1413.

<sup>12</sup> C. SCHULZE, B. TOLLENS: Liebigs Ann. Chem. 271, 49 (1892).

<sup>13</sup> Y. OSAKA: Z. physik. Chem. 35, 661 (1900); Chem. Zbl. 1908 II, 347.

<sup>14</sup> F. URECH: Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 2132 (1882).

<sup>15</sup> R. BEHREND: Liebigs Ann. Chem. 353, 106 (1907).

<sup>16</sup> E. O. ERDMANN: Jber. Fortschr. Chem. 1855, 672. — C. S. HUDSON: J. Amer. chem. Soc. 30, 1577 (1908); 39, 320 (1917).

<sup>17</sup> H. TREY: Z. physik. Chem. 18, 193 (1895); 22, 424 (1897).

<sup>18</sup> J. Amer. chem. Soc. 49, 2554 (1927).

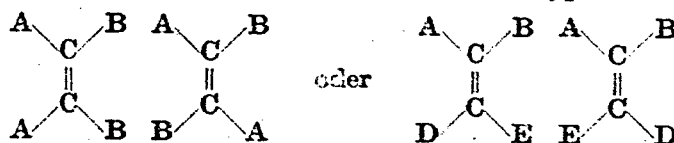
<sup>19</sup> J. W. BAKER, CH. K. INGOLD, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] 125, 268 (1924).



durch Zusatz von Wasser stark beschleunigt<sup>1</sup>. Man könnte daran denken, daß die Umwandlungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zucker ineinander über die offene Ketoform geht. Dies ist jedoch keineswegs sicher, da auch solche Derivate der Zucker, bei denen eine Umwandlung in die Ketoform nicht mehr möglich ist, Mutarotation zeigen oder zum mindesten sich durch Katalysatoren in obigem Sinne umlagern lassen. So wird bei  $\beta$ -Aceto-chlor-glucose, -galaktose und -xylose<sup>2</sup> sowie bei  $\beta$ -Aceto-chlor- $\alpha$ -glucoheptose<sup>3</sup> Mutarotation beobachtet, die mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels wächst und durch Silber-, Blei- und Quecksilberchlorid in Äther oder Chloroform katalysiert wird. Völlig acetylierte  $\alpha$ -Aldosen und  $\alpha$ -Ketosen lassen sich durch Erhitzen mit wenig Zinkchlorid in Essigsäureanhydrid in die  $\beta$ -Formen umlagern<sup>4</sup>, während andererseits  $\beta$ -Acetylzucker und  $\beta$ -Glucoside durch wasserfreies Zinnchlorid oder Titanchlorid in heißem Chloroform, durch konzentrierte Schwefelsäure in Eisessig + Essigsäureanhydrid<sup>5</sup> oder durch Natriumhydroxyd in wasserfreiem Äther oder Dioxan<sup>6</sup> in die  $\alpha$ -Formen umgewandelt werden<sup>7</sup>. Ein Gleichgewicht zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alkylglucosiden wird aus beiden Formen durch geringe Mengen Chlorwasserstoff in Alkohol, Äther, Aceton oder Benzol gebildet<sup>8, 9</sup>, während das flüssige 2,4-Dimethyl-3,6-anhydro- $\alpha$ -methyl-d-galaktopyranosid ohne Lösungsmittel durch eine Spur Chlorwasserstoff vollkommen in das feste  $\beta$ -Glucosid übergeht<sup>9</sup>. Die Umlagerungsbedingungen sind hier dieselben wie bei der Umacetalisierung cyclischer Acetale<sup>10</sup>.

### 3. cis, trans-Umlagerung bei Äthylenen.

Die *cis*-, *trans*-Isomerie substituierter Äthylene des Typs:



beruht auf der sogenannten Starrheit der Doppelbindung, die beiden Molekülhälften sind im Normalzustand um die Achse der Doppelbindung nicht drehbar. Die Umlagerung der *cis*-, *trans*-isomeren Formen ineinander wird in diesem Fall durch alle Faktoren, die eine Anregung der Doppelbindung und damit die Aufhebung der Starrheit bewirken, begünstigt. Dazu gehören Wärme, Licht und Katalysatoren der mannigfachsten Art. Man hat versucht<sup>11</sup>, einen einheitlichen Gesichtspunkt für die Wirkungsweise dieser Katalysatoren zu finden und den Paramagnetismus solcher Substanzen dafür verantwortlich gemacht. Dies ist wohl in vielen Fällen richtig, in anderen jedoch wieder nicht<sup>12</sup>. Da die *cis*-, *trans*-Isomeren verschiedenen Energieinhalt besitzen, bildet sich bei derartigen Umlagerungen ein Gleichgewicht zwischen

<sup>1</sup> R. KUHN, L. BIRKOFER: Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1535 (1938). — Über die Beschleunigung der Mutarotation von Aniliden der Tetramethyl- und Tetraacetylglucose durch Säuren und Basen siehe J. W. BAKER: J. chem. Soc. [London] 1928, 1583, 1979; 1929, 1205.

<sup>2</sup> H. H. SCHLUBACH: Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 287 (1928); 63, 2292 (1930).

<sup>3</sup> W. N. HAWORTH, E. L. HIRST, M. STACEY: J. chem. Soc. [London] 1931, 2869.

<sup>4</sup> C. S. HUDSON: J. Amer. chem. Soc. 37, 1264, 1270, 1276, 1280, 1589, 2736 (1915); 38, 1223, 1867 (1916); 39, 1272 (1917); 40, 992 (1918).

<sup>5</sup> E. MONTGOMERY, C. S. HUDSON: J. Amer. chem. Soc. 56, 2463 (1934).

<sup>6</sup> M. L. WOLFROM, D. R. HUSTED: J. Amer. chem. Soc. 59, 364 (1937).

<sup>7</sup> E. PASCU: Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 137, 1508 (1928).

<sup>8</sup> C. L. JUNGUIS: Z. physik. Chem. 52, 97 (1905). — J. C. IRVINE, A. CAMERON: J. chem. Soc. [London] 87, 905 (1905).

<sup>9</sup> W. N. HAWORTH, J. JACKSON, F. SMITH: Nature 142, 1975 (1938).

<sup>10</sup> J. D. VAN ROON: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 181, 190 (1929).

<sup>11</sup> R. KUHN in K. FREUDENBERG: Stereochemie, S. 916ff. Leipzig und Wien 1933.

<sup>12</sup> Siehe dazu W. I. GILBERT, J. TURKEVICH, E. S. WALLIS: J. org. Chemistry 3, 611 (1939).

beiden Formen, dessen Lage durch den Unterschied im Energieinhalt und die Temperatur bestimmt wird und das in manchen Fällen auch praktisch vollkommen auf der Seite des einen Isomeren liegen kann.

Bei einfachen *aliphatischen cis,trans*-isomeren Äthylenkohlenwasserstoffen liegen Untersuchungen über die Umwandlung der Isomeren ineinander kaum<sup>1</sup> vor, dagegen ist in der Reihe der *aromatischen Äthylenkohlenwasserstoffe* das Isomerenpaar *cis-Stilben* (Isostilben)—*trans-Stilben* Gegenstand häufiger Untersuchungen gewesen. Die labile Form ist das *cis-Stilben*, es wird durch Spuren von Brom<sup>2</sup> oder Jod<sup>3</sup> in Substanz oder in Schwefelkohlenstofflösung, durch nitrose Gase (NO<sub>2</sub>)<sup>2, 4</sup> oder durch Borfluorid<sup>5</sup> in Äther, noch schneller in Tetrachlorkohlenstoff in die *trans*-Form umgelagert, wobei im letzteren Fall nachgewiesen ist, daß 92% *trans-Stilben* entstehen. Daß nicht Halogenmoleküle, sondern Halogenatome die Umlagerung katalysieren, geht daraus hervor, daß Bromwasserstoff in Benzollösung im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur erst dann isomerisierend wirkt, wenn Peroxyde<sup>6</sup> oder fein verteilte Metalle<sup>7, 8</sup> (Ni, Fe, weniger wirksam sind Cu, Pt und Pd) zugegeben werden oder die Lösung mit Sauerstoff gesättigt wird<sup>7</sup>, wobei allerdings zu beachten ist, daß auch Sauerstoff allein schon eine geringe katalytische Wirkung zu haben scheint<sup>8, 9</sup>. Ebenso wirkt Bromwasserstoff + Brom im Dunkeln nicht umlagernd, dagegen Bromwasserstoff allein im Licht, die Wirkung wird jedoch bei Sauerstoffausschluß stark herabgemindert und durch Zusatz von Antioxydantien (Brenzcatechin, Hydrochinon, Mercaptan usw.) ganz unterdrückt<sup>6, 7</sup>. Chlorwasserstoff ist unter diesen Bedingungen in keinem Fall wirksam<sup>6</sup>, dagegen katalysieren bei 200° saure Substanzen (Chlorwasserstoff, Benzoesäure) die Isomerisierung<sup>9</sup>. Auch Metalle allein vermögen die Umlagerung herbeizuführen<sup>10</sup>, besonders wirksam in dieser Hinsicht sind Li, Na<sup>11</sup>, K, Rb, gar nicht Zn, Cd, Hg, schwach, wenn überhaupt wirksam, Mg, Ca, Ba, nicht mit Sicherheit nachweisbar ist der Effekt bei Ga, In, Tl, dagegen sind Pt und Pd um so bessere Katalysatoren für die Umlagerung, je größer ihre Wirkung bei der katalytischen Hydrierung ist. Durch *ultraviolettes Licht* wird ebenfalls ein Übergang des *cis-Stilbens* in die *trans*-Form und umgekehrt in indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Isooctan) bewirkt<sup>12, 13</sup>, die Verhältnisse werden allerdings dadurch kompliziert, daß die *cis*-Form durch die Bestrahlung teilweise in eine andere Substanz übergeht<sup>13</sup>. Bei einer Verbindung mit zwei Doppelbindungen, die in drei isomeren Formen auftreten kann, dem *1,4-Diphenylbutadien*, geht die *cis,cis*-Form und die *cis,trans*-Form im Sonnenlicht in die *trans,trans*-Form über<sup>14</sup>. Ähnlich wie Stilben verhalten sich  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha,\alpha'$ -Dichlorstilben, die Isomerisierung der *cis*-Formen bei 200° wird durch

<sup>1</sup> Beim *Penten*-(2) scheint eine *cis,trans*-Isomerisierung durch Sonnenlicht oder UV-Licht einzutreten, M. L. SHERILL: J. Amer. chem. Soc. 51, 3023, 3034 (1929); *cis,trans*-Isomerisierung neben Änderung des Kohlenstoffgerüsts siehe B, I, 2.

<sup>2</sup> R. STOERMER: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4871 (1909).

<sup>3</sup> C. KELBER, A. SCHWARZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1949 (1912).

<sup>4</sup> R. KUHN in K. FREUDENBERG: Stereochemie, S. 919. Leipzig und Wien 1933.

<sup>5</sup> CH. C. PRICE, M. MEISTER: J. Amer. chem. Soc. 61, 1595 (1939).

<sup>6</sup> M. S. KHARASH, J. V. MANSFIELD, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 59, 1155 (1937).

<sup>7</sup> Y. URUSHIBARA, O. SIMAMURA: Bull. chem. Soc. Japan 13, 566 (1938).

<sup>8</sup> Y. URUSHIBARA, O. SIMAMURA: Bull. chem. Soc. Japan 12, 507 (1937).

<sup>9</sup> T. W. J. TAYLOR, A. R. MURRAY: J. chem. Soc. [London] 1938, 2078.

<sup>10</sup> R. KUHN in K. FREUDENBERG: Stereochemie, S. 917. Leipzig und Wien 1933.

<sup>11</sup> W. SCHLENK, E. BERGMANN: Liebigs Ann. Chem. 463, 110 (1928).

<sup>12</sup> R. STOERMER: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4871 (1909).

<sup>13</sup> G. N. LEWIS, TH. T. MAGEL, D. LIPKIN: J. Amer. chem. Soc. 62, 2973 (1940). — Siehe auch A. SMAKULA: Z. physik. Chem., Abt. B 25, 96 (1934).

<sup>14</sup> F. STRAUS: Liebigs Ann. Chem. 342, 239, 241 (1905).

Sauerstoff beschleunigt, ebenso wird die *cis*-Form des letzteren durch Bromwasserstoff im Licht in Gegenwart von Sauerstoff in das *trans*-Isomere umgelagert<sup>1</sup>. Auch ein einfaches aliphatisches Dichlorid, das *Dichloräthylens*, ist eingehend untersucht; *cis*- und *trans*-Form lagern sich im Gasezustand bei 300° bis zu einem Gleichgewicht, das bei 63% *cis*-Form liegt, ineinander um<sup>2</sup>. Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Umwandlung der flüssigen Isomeren durch geringe Mengen Brom besonders im Licht beschleunigt und führt hier zu einem Gleichgewicht mit 80% *cis*-Form<sup>3</sup>. Bei Temperaturen von 130—190° im Einschlußrohr wird die Isomerisierung sowohl der flüssigen Dichloräthylene wie auch ihrer Lösungen in Benzol, Cyclohexan und Dekalin durch Jod beschleunigt<sup>4</sup>. Die Wirkung ist auf Jodatome zurückzuführen, das Gleichgewicht liegt bei 71, 71, 68 bzw. 68% *cis*-Form. Die hochschmelzenden (*trans*?) - Formen des 1-[*p*-Bromphenyl]-1-phenyl-2-chlor-(brom-)äthylens, des 1-[*o*-Oxyphenyl]-1-phenyl-2-brom-äthylens, des 1-[*o*- bzw. *p*-Methoxyphenyl]-1-phenyl-2-chlor-(brom-)äthylens und des 1- $\alpha$ -Naphthyl-1-phenyl-2-brom-äthylens gehen durch Belichten in alkoholischer oder ätherischer Lösung mit Sonnenlicht oder UV-Licht in die niedrig schmelzenden (*cis*?) - Formen über<sup>5</sup>.

Derartige Umlagerungen sind auch bei *cis,trans*-isomeren Enoläthern bekannt, so gehen die beiden stereoisomeren  $\beta$ -Methoxy-benzalacetophenone durch Belichten, Erhitzen oder mit 0,1 n Salzsäure in der Kälte ineinander über<sup>6</sup>. während der *trans*-Enoläther des  $\omega$ -Cyanacetophenons mit Natriummethylat in siedendem Methanol vollständig in die *cis*-Verbindung (neben Ketonacetal) umgewandelt wird<sup>7</sup>. Im letzteren Falle ist das Ketonacetal als Zwischenprodukt der Isomerisierung anzunehmen. Geraniol läßt sich teilweise in den *cis,trans*-isomeren Alkohol Nerol überführen durch Erhitzen mit Alkoholaten (am besten mit Aluminiumbenzylat auf 160—230°) oder Natriumhydroxyd<sup>8</sup>. Von den entsprechenden Aldehyden, dem Geranial (*Citral a*) und Neral (*Citral b*), geht das erstere in das letztere unter der Einwirkung von Alkalien über, während die umgekehrte Umwandlung durch starke Mineralsäuren hervorgebracht wird<sup>9</sup>. In der Reihe der Ketone wird das *cis-sym.* Dibenzoyläthylens durch geringe Mengen Chlor- oder Bromwasserstoff in Eisessiglösung in die *trans*-Form übergeführt, während sich die vollständige Umlagerung der *trans*-Form in das *cis*-Isomere durch Sonnenlicht in alkoholischer Lösung bewerkstelligen läßt<sup>10</sup>. *cis*-Dibenzoylstyrol wird in Benzol durch Sonnenlicht in die *trans*-Form umgewandelt<sup>11</sup>. Die *cis,trans*-isomeren Benzaldehydbenzoin<sup>12</sup> sowie die entsprechenden *o*-, *m*-

<sup>1</sup> Siehe Anm. 9, S. 213.

<sup>2</sup> R. EBERT, R. BÜLL: Z. physik. Chem., Abt. A 152, 451 (1931).

<sup>3</sup> G. CHAVANNE: Bull. Soc. chim. Belgique 26, 290 (1912); 28, 234 (1914). — Über die thermische Umlagerung des *cis*- und *trans*-Dijodäthylens siehe G. CHAVANNE. J. Vos: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 158, 1582 (1914); Bull. Soc. chim. Belgique 28, 240 (1914). — G. LATIERS: Bull. Soc. chim. Belgique 31, 73 (1922).

<sup>4</sup> R. E. WOOD, R. G. DICKINSON: J. Amer. chem. Soc. 61, 3259 (1939). — Siehe auch R. E. WOOD, D. P. STEVENSON: Ebenda 63, 1650 (1941).

<sup>5</sup> R. STOERMER, M. SIMON: Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4163 (1904); Liebigs Ann. Chem. 342, 1 (1905). — Ebenso die *trans*-Formen des 4', 5'-Dimethoxy- und 4', 5'-Methylenedioxy-7-nitrostilbens in Methanol durch UV-Licht in die *cis*-Formen [B. REICHERT, W. KUHN: Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 332 (1941)].

<sup>6</sup> CH. DUFRANSE, A. GILLET: Ann. Chimie (10) 6, 306 (1926).

<sup>7</sup> F. ARNDT, L. LOEWE: Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1631 (1938).

<sup>8</sup> DRP. 432895, Chem. Zbl. 1928 II, 2596.

<sup>9</sup> L. BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3) 21, 423 (1899).

<sup>10</sup> C. PAAL, H. SCHULZE: Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 168 (1902). — R. STOERMER, M. SIMON: Liebigs Ann. Chem. 342, 13 (1905).

<sup>11</sup> E. OLIVERI-MANDALÀ: Gazz. chim. ital. 45 II, 138 (1915).

<sup>12</sup> H. STOBBE, K. NIEDENZU: Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3904 (1901).

p-Nitro- und 3,4-Methylenedioxy-benzalderivate<sup>1</sup> bilden in siedender Benzollösung mit Sonnenlicht in Gegenwart von Jod (Jodatome!) ein Gemisch beider Formen. Von den beiden *cis,trans*-isomeren *Phenyl-benzoyl-acetylendibromiden* geht die niedriger schmelzende Form durch Erhitzen mit einer Spur Jod oder durch Einwirkung von Sonnenlicht auf seine Lösungen teilweise in das höher schmelzende Isomere über<sup>2</sup>.

Eingehendere Untersuchungen über die *cis,trans*-Isomerisierung sind bei ungesättigten Carbonsäuren durchgeführt worden. Bei der einfachsten Monocarbonsäure dieser Reihe, der *Crotonsäure*, geht die *trans*-Form in Toluollösung mit UV-Licht nur zu einem geringen Teil (ungefähr 4%) in die *cis*-Form über, während das *trans*-Amid in Aceton unter denselben Bedingungen ungefähr 40% *cis*-Amid liefert<sup>3</sup>. Die *cis*-Crotonsäure wird in wässriger oder Schwefelkohlenstoff-Lösung durch Spuren von Brom im Sonnenlicht fast quantitativ in die *trans*-Form umgelagert<sup>4</sup>, dieselbe Umwandlung wird durch geringe Mengen von Jod<sup>5</sup> oder Chlorwasserstoff<sup>6</sup> bei 100° herbeigeführt. Die homologe *Angelicasäure* (*cis*-Form) erleidet in Wasser oder Schwefelkohlenstoff mit Brom im Sonnenlicht ebenfalls Umlagerung zu Tiglinsäure (*trans*-Form)<sup>4</sup>, ferner durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100°<sup>7</sup> oder mit Wasser auf 120° oder durch Kochen mit 10—20proz. Natronlauge<sup>8</sup>. *cis*- $\alpha$ -Chlor-(Brom)-crotonsäure geht beim Erhitzen mit Pyridinhydrochlorid in Pyridin quantitativ in die *trans*-Form über<sup>9</sup>. Ein sehr gut untersuchtes Beispiel ist die Umlagerung der Ölsäure (*cis*-Form) in die Elaidinsäure (*trans*-Form), die vor allem durch Stickoxyde<sup>10, 11, 12</sup>, welche auf verschiedene Weise hergestellt und zur Einwirkung gelangen können, und durch ungefähr 40proz. Salpetersäure<sup>13</sup> in der Kälte bewirkt wird. Denselben Erfolg erzielt man, wenn man Ölsäure mit Natriumbisulfidlösung auf 150 bis 180°<sup>14, 15</sup> oder mit wässriger schwefliger Säure auf 200°<sup>14</sup> erhitzt. Da im letzteren Fall nebenbei Schwefel entsteht, ist anzunehmen, daß der entstehende Schwefel katalytisch wirkt<sup>16</sup>, und tatsächlich läßt sich die Umwandlung auch durch Erhitzen mit 1% Schwefel mit oder — weniger gut — ohne Wasser bei 180° erreichen<sup>12, 15</sup>. An Stelle von Schwefel läßt sich mit Vorteil Selen (0,03—0,10%)

<sup>1</sup> H. STOBBE, F. J. WILSON: Liebigs Ann. Chem. 374, 237 (1910).

<sup>2</sup> CH. DUFRAISSE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 158, 1691 (1914). — Die Diodide verhalten sich ähnlich, CH. DUFRAISSE: Ebenda 170, 1262 (1920).

<sup>3</sup> R. STOERMER: Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 1786 (1914); 55, 1030 (1922). — Die beiden Nitrile geben mit Natriumäthylat in Alkohol ein Gleichgewichtsgemisch [P. BRUYLANTS: Bull. Soc. chim. Belgique 33, 331 (1924)].

<sup>4</sup> J. WISLICENUS: Chem. Zbl. 1897 II, 259.

<sup>5</sup> A. MICHAEL, O. SCHULTHESS: J. prakt. Chem. (2) 46, 253 (1892).

<sup>6</sup> J. WISLICENUS: Liebigs Ann. Chem. 248, 341 (1888).

<sup>7</sup> E. DEMARÇAY: Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1933 (1876).

<sup>8</sup> R. FITTIG: Liebigs Ann. Chem. 283, 197 (1894).

<sup>9</sup> P. PFEIFFER: Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 3039 (1910).

<sup>10</sup> H. MEYER: Liebigs Ann. Chem. 35, 174 (1840); dort ist auch die noch ältere Literatur (BOUDET, LAURENT) angeführt. — Siehe auch S. H. BERTRAM: Chem. Weekbl. 33, 3 (1936).

<sup>11</sup> J. GOTTLIEB: Liebigs Ann. Chem. 57, 52 (1846). — L. ARCHBUTT: J. Soc. chem. Ind. 5, 304 (1886). — A. P. LIDOW: Chem. Zbl. 1895 I, 857. — K. FARNSTEINER: Z. Unters. Lebensmittel 2, 1 (1899). — JEGOROW: Chem. Zbl. 1904 I, 260. — J. KLIMONT, E. MEISL, K. MAYER: Mh. Chem. 35, 1124 (1914). — D. HOLDE, K. RIETZ: Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 101 (1924).

<sup>12</sup> H. N. GRIFFITHS, T. P. HILDITCH: J. chem. Soc. [London] 1932, 2315.

<sup>13</sup> F. G. EDMED: Chem. Zbl. 1899 II, 1099.

<sup>14</sup> M., C., A. SAYTZEFF: J. prakt. Chem. (2) 50, 73 (1894). — Umlagerung der Elaidinsäure in Ölsäure, A. ALBITZKY: Ebenda (2) 61, 80 (1900).

<sup>15</sup> G. RANKOFF: Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 2712 (1929); 64, 619 (1931).

<sup>16</sup> Siehe dazu S. H. BERTRAM: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 650 (1940). Danach soll nicht S, sondern H<sub>2</sub>S in statu nascendi der eigentliche Katalysator sein.

bei 150—220° verwenden<sup>1</sup>, auf diese Weise kann auch das empfindliche *Ricinusöl* isomerisiert werden. Wie die Ölsäure verhalten sich auch ihre Ester; der *Methyl*<sup>2</sup> und *Glycerinester*<sup>2, 3, 4</sup> werden leicht durch Stickoxyde isomerisiert, bei dem *Äthylester* ist diese Umlagerung beim Erhitzen mit einem Nickel-Kieselgur-Katalysator auf 290° beobachtet<sup>5</sup>. Bei all diesen Isomerisierungen wird, gleichzeitig ob man von Ölsäure oder Elaidinsäure ausgeht, ein Gleichgewicht mit 60—70% Elaidinsäure erreicht<sup>1, 3</sup>. Eine Umwandlung von Ölsäure in Elaidinsäure findet auch durch kurzes Kochen der wässerigen Suspension mit etwas Kaliumpersulfat in Gegenwart von Sublimat statt<sup>6</sup>. In analoger Weise läßt sich die Umlagerung von *Erucasäure* in Brassidinsäure durch verdünnte Salpetersäure bei 60—70°<sup>7</sup>, durch Stickoxyde bei 30—40°<sup>3, 8</sup>, durch Natriumbisulfit bei 150—180°<sup>9, 10</sup>, wässriger schweflige Säure bei 200°<sup>9</sup> oder 1% Schwefel in Gegenwart von Wasser bei 180°<sup>10</sup> und die von *Hypogäasäure* in Gaidinsäure durch Stickoxyde<sup>11</sup> durchführen. Ähnliche Isomerisierungen sind bei *Petroselinensäure*<sup>3</sup> und *Linolensäure*<sup>12</sup> beobachtet. Ebenfalls gut untersucht ist die *cis,trans*-Isomerisierung einer aromatischen ungesättigten Säure, der Übergang der labilen *allo-* (*cis*-) *Zimtsäure* in die stabile gewöhnliche (*trans*-) *Zimtsäure* und umgekehrt. Einen breiten Raum nehmen hier die Lichtreaktionen ein. Während sich die Zimtsäuren im festen Zustand beim Belichten dimerisieren und in Truxill- bzw. Truxinsäuren übergehen, wird in flüssiger bzw. gelöster Form nur Isomerisierung beobachtet. So erhält man durch Bestrahlen von Benzollösungen beider Säuren mit der Quarzlampe ein Gleichgewicht mit ungefähr 30% *cis*-Form<sup>13, 14</sup>, diese Isomerisierung durch UV-Licht ist bei der *cis*-Säure auch in geschmolzenem Zustand<sup>14</sup> oder in wässriger Lösung<sup>15</sup> nachgewiesen, im letzteren Fall wirkt etwas Salzsäure beschleunigend auf die Umlagerung. Bei den Alkalisalzen der Säuren tritt in wässriger Lösung bereits durch Sonnenlicht Umwandlung ein<sup>16</sup>. Untersucht man die Isomerisierung der Zimtsäuren in wässriger Lösung genauer<sup>17</sup>, so findet man, daß die Lage des Gleichgewichts stark von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes abhängig ist, so bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Licht von 3230 Å 77% *cis*-Säure, mit solchem der Wellenlänge 2536 Å nur 46%. Die Menge der gebildeten *cis*-Säure nimmt mit Erhöhung der Temperatur im ersteren Fall kaum, im letzteren dagegen stark zu. In Gegenwart von Jod wandelt sich die *cis*-Zimtsäure in Benzol im Sonnenlicht rasch in die *trans*-Form um<sup>18</sup>.

<sup>1</sup> S. H. BERTRAM: Chem. Weekbl. 32, 3 (1936).

<sup>2</sup> Siehe Anm. 10, S. 215.    <sup>3</sup> Siehe Anm. 12, S. 215.

<sup>4</sup> FINKENER: Z. analyt. Chem. 27, 534 (1888).

<sup>5</sup> H. I. WATERMAN, C. VAN VLOEDOP: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 629 (1938); dort auch weitere Literaturangaben über *cis,trans*-Isomerisierung bei Ölsäureestern im Verlaufe der katalytischen Hydrierung.

<sup>6</sup> H. WIELAND, W. ZILG: Liebigs Ann. Chem. 530, 272 (1937).

<sup>7</sup> O. HAUSKNECHT: Liebigs Ann. Chem. 143, 54 (1867).

<sup>8</sup> A. FITZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 4, 444 (1871). — C. L. REIMER, W. WILL: Ebenda 19, 3321 (1886). — J. J. SUDBOROUGH, J. M. GITTINS: J. chem. Soc. [London] 95, 320 (1909).    <sup>9</sup> M., C., A. SAYTZEFF: J. prakt. Chem. (2) 50, 78 (1894).

<sup>10</sup> G. RANKOFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2139 (1930).

<sup>11</sup> G. C. CALDWELL, A. GÖSSMANN: Liebigs Ann. Chem. 99, 307 (1856).

<sup>12</sup> J. P. KASS, G. O. BURB: J. Amer. chem. Soc. 61, 1062 (1939).

<sup>13</sup> R. STOEHRER: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4869 (1909); 44, 666 (1911).

<sup>14</sup> H. STOBBE: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2227 (1922).

<sup>15</sup> H. STOBBE: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2415 (1925).

<sup>16</sup> H. STOBBE: Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 670 (1919).

<sup>17</sup> A. R. OLSON, F. L. HUDSON: J. Amer. chem. Soc. 55, 1410 (1933). — Siehe auch B. K. VAIDYA: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 129, 299 (1930).

<sup>18</sup> C. LIEBERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1446 (1895). — A. BERTHOUD, CH. URECH: J. Chim. physique 27, 291 (1930).

ohne Sonnenlicht wird die Umlagerung durch Jod bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelkohlenstoff nur schwach<sup>1</sup>, stärker dagegen in dem siedenden Lösungsmittel<sup>1</sup> oder in Benzol bei 100—130<sup>o2</sup> katalysiert. Außerdem wird die Umwandlung der *cis*- in die *trans*-Säure durch konzentrierte Schwefelsäure bewirkt<sup>1, 3</sup>, sowie durch kurzes Kochen der wässerigen Lösung mit einer kleinen Menge Kaliumpersulfat in Gegenwart von Sublimat<sup>4</sup>. Der *cis*-Zimtsäuremethylester wird durch einen Tropfen Piperidin oder durch Bromwasserstoff im Dunkeln in die *trans*-Verbindung übergeführt, Sauerstoff wirkt im letzteren Fall beschleunigend (Bromatome!), seine Wirkung kann aber durch Zusatz von Brenzcatechin ausgeschaltet werden<sup>5</sup>. Isomerisierungen durch dieselben Mittel (UV-Licht, Brom und Jod im Sonnenlicht) sind auch bei einer Anzahl in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung sowie im Benzolkern substituierter Zimtsäuren beobachtet worden<sup>6</sup>. Besonders eingehend ist die *o*-Oxyzimtsäure untersucht worden, deren *trans*-Form, die Cumarsäure bzw. deren Methylester beim Belichten mit UV-Licht in Methyl- oder Äthylalkohol oder in Benzol unter Wasser- bzw. Methanolabspaltung zu 75% in Cumarin übergeht<sup>7</sup>, während die Derivate mit substituierter phenolischer Hydroxylgruppe zu den entsprechenden *cis*-Verbindungen, den Cumarinsäurederivaten, isomerisiert werden. So wird der Cumarsäuremethylester in Benzol oder besser in Methanol durch UV-Licht zu 75% in Cumarinsäuremethylester umgewandelt<sup>7, 8, 9</sup>, während der entsprechende Äthylester<sup>7</sup> sowie die Acetylcumarsäure<sup>7, 8</sup> sogar zu 100% in die entsprechenden Cumarinsäurederivate umgelagert werden. Auch die Ester und Amide dieser und anderer O-Derivate der Cumar- bzw. Cumarinsäure erleiden durch UV-Licht Isomerisierung<sup>8, 10</sup>. Ähnlich verhält sich die  $\beta$ -[*o*-Anisyl]- $\beta$ -phenyl-acrylsäure und ihre Ester und Amide, deren stabile Formen in Benzol oder Alkohol bzw. deren Alkalisalze in Wasser durch UV-Licht zu 35—50% in die labilen Formen umgelagert werden<sup>7, 8</sup>, während die labile Säure in Schwefelkohlenstoff durch geringe Mengen Brom im Sonnenlicht vollständig in die stabile Form umgewandelt wird<sup>11</sup>. Zum Unterschied davon wird die stabile  $\beta$ -[*o*-Anisyl]- $\beta$ -phenyl-methacrylsäure und ihr Amid durch UV-Licht nur zu 5% in die labile Form umgelagert<sup>7, 8</sup>. Die Allofurfuracrylsäure geht in Benzol durch geringe Mengen Jod im Sonnenlicht in die gewöhnliche Furfuracrylsäure über<sup>12</sup>, dasselbe ist auch bei den niedriger schmelzenden Formen der  $\beta$ -Styryl-acrylsäure<sup>12</sup> und der  $\beta$ -Styryl-crotonsäure<sup>13</sup> der Fall, die auf diese Weise in die höher schmelzenden Formen übergeführt werden können. Auch durch andere Mittel können solche Isomerisierungen hervorgerufen werden, so werden *cis*- $\alpha$ -Chlor-(Brom)-zimtsäure und *cis*- $\alpha$ -Chlor-(Brom)-4-nitrozimtsäure

<sup>1</sup> C. LIEBERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 512 (1890).

<sup>2</sup> R. G. DICKINSON, H. LOTZKAR: J. Amer. chem. Soc. 59, 472 (1937).

<sup>3</sup> C. LIEBERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 2512 (1890). — E. ERLÉNMEYER: Liebigs Ann. Chem. 287, 15 (1895).

<sup>4</sup> H. WIELAND, W. ZILG: Liebigs Ann. Chem. 530, 272 (1937).

<sup>5</sup> O. SHIMURA: Bull. chem. Soc. Japan 14, 294 (1939).

<sup>6</sup> J. J. SUDBOROUGH: J. chem. Soc. [London] 88, 666, 1153 (1903); 89, 105 (1906). — TH. C. JAMES: Ebenda 99, 1620 (1911); 103, 1368 (1913). — R. STOERMER: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 637 (1911); 45, 3099 (1912); 46, 1249 (1913); 50, 959 (1917). — S. REICH: Ebenda 46, 3727 (1913); Chem. Zbl. 1918 II, 21. — F. WOLLING: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 111 (1914).

<sup>7</sup> R. STOERMER: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4867 (1909).

<sup>8</sup> R. STOERMER: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 637 (1911).

<sup>9</sup> W. H. PERKIN: J. chem. Soc. [London] 89, 409 (1881).

<sup>10</sup> R. STOERMER: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1795 (1914). — H. LUTZMANN: Ebenda 73, 632 (1940).

<sup>11</sup> R. STOERMER, E. FRIEDERICI: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 326 (1908).

<sup>12</sup> C. LIEBERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1443 (1895).

<sup>13</sup> R. KUHN, M. HOFFER: Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 651 (1932).

durch Pyridinhydrochlorid in Pyridin bei 100°<sup>1</sup>, Tetraacetyl- $\beta$ -*D*-glucosido-cumarinsäure durch Pyridin-Essigsäureanhydrid bei 0°<sup>2</sup> in die entsprechenden *trans*-Formen umgelagert. Daß solche Übergänge nicht auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säuren beschränkt sind, zeigt das Beispiel der Phenylisocrotonensäure, die in Benzol durch UV-Licht zu 20% in die Alloform umgelagert wird<sup>3</sup>.

Das Schulbeispiel für die Isomerisierung *cis,trans*-isomerer Äthylene ist der Übergang der Maleinsäure (*cis*-Form) in die Fumarsäure (*trans*-Form) und umgekehrt, deshalb sind auch hier die Beobachtungen über katalytische Wirkungen sehr zahlreich. Wenn auch in der Regel nur die Umwandlung der Maleinsäure in die Fumarsäure untersucht wurde und nur in wenigen Fällen ausdrücklich hervorgehoben ist, daß die Umlagerung nicht vollständig verläuft, so besteht doch kein Zweifel darüber, daß wir es auch hier mit einer Gleichgewichtsreaktion zu tun haben. Der Übergang der Maleinsäure in die Fumarsäure erfolgt durch konzentrierte Salzsäure bei 10°<sup>4, 6</sup> oder in der Wärme<sup>5, 6</sup>, durch Chlorwasserstoff in Eisessig + Essigsäureanhydrid in der Kälte<sup>6</sup> und durch konzentrierte Brom- oder Jodwasserstoffsäure in der Wärme<sup>6, 7</sup>. Verdünnte Halogenwasserstoffsäuren wirken ebenfalls bei 100°, nur langsamer<sup>8</sup>. Aber auch andere Säuren wie Salpetersäure<sup>9, 9</sup>, Phosphorsäure<sup>6</sup> und organische Säuren<sup>6</sup> sind bei Temperaturen von 100° und darüber wirksam, während Schwefelsäure die Umlagerung anscheinend verzögert<sup>6</sup>. Auch durch basische Substanzen kann die Umwandlung bewerkstelligt werden, so geht Maleinsäure durch kurzes Erhitzen mit Pyridin auf 100° in Fumarsäure über<sup>10</sup>. Außerdem wird die Umlagerung der Maleinsäure in wässriger Lösung noch bewirkt durch Stickoxyde bei gewöhnlicher Temperatur<sup>11</sup>, durch Platinschwarz<sup>12</sup> langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100°, durch konzentrierte Kaliumrhodanidlösung bei 100°<sup>13</sup>, durch kolloidalen Schwefel<sup>14</sup> bei 60—100° (Einleiten von H<sub>2</sub>S + SO<sub>2</sub> und nachträgliches Erhitzen<sup>15</sup>, Natriumthiosulfat + Schwefelsäure in der Kälte<sup>16</sup>), durch Mangandioxyd + Schwefeldioxyd<sup>17</sup> oder durch kurzes Kochen mit einer kleinen Menge Kaliumpersulfat in Gegenwart von Sublimat<sup>18</sup>. Eine schnelle Umlagerung erfährt die Maleinsäure auch in Wasser oder Chloroform mit Brom, nicht dagegen mit Jod, Chlor, Jodmonochlorid oder Jodtrichlorid im Sonnenlicht<sup>19</sup>, wobei die blauen und violetten Strahlen am wirksamsten sind. Auch Licht allein wirkt isomerisierend auf Maleinsäure, in festem Zustand oder in wässriger Lösung<sup>20</sup>, am wirksamsten sind in

<sup>1</sup> P. PFEIFFER: Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 3039 (1910); 47, 1755 (1914).

<sup>2</sup> H. LUTZMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 632 (1940).

<sup>3</sup> R. STOERMER, H. STOCKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1793 (1914).

<sup>4</sup> R. ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. Chem. 254, 175 (1889).

<sup>5</sup> A. KÉKULÉ, O. STRECKER: Liebigs Ann. Chem. 223, 186 (1884).

<sup>6</sup> ZD. H. SKRAUP: Mh. Chem. 12, 107 (1891).

<sup>7</sup> A. KÉKULÉ: Liebigs Ann. Chem., Suppl. 1, 133 (1881).

<sup>8</sup> E. M. TERRY, L. EICHELBERGER: J. Amer. chem. Soc. 47, 1402 (1925).

<sup>9</sup> A. KÉKULÉ: Liebigs Ann. Chem., Suppl. 2, 93 (1862).

<sup>10</sup> P. PFEIFFER: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1592 (1914).

<sup>11</sup> J. SCHMIDT: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3242 (1900).

<sup>12</sup> O. LOEW, K. ASÖ: Chem. Zbl. 1906 II, 492.

<sup>13</sup> A. MICHAEL: J. prakt. Chem. (2) 52, 323 (1895). — E. M. TERRY, L. EICHELBERGER: J. Amer. chem. Soc. 47, 1402 (1925).

<sup>14</sup> H. FREUNDLICH, G. SCHIKORR: Kolloidchem. Beih. 22, 1 (1926).

<sup>15</sup> ZD. H. SKRAUP: Mh. Chem. 12, 139 (1891).

<sup>16</sup> S. TANATAR: Chem. Zbl. 1912 I, 1701.

<sup>17</sup> P. NEOGI: J. Indian chem. Soc. 5, 279 (1928); 6, 969 (1929); 16, 239 (1939).

<sup>18</sup> H. WIELAND, W. ZILG: Liebigs Ann. Chem. 580, 272 (1937).

<sup>19</sup> J. WISLICENUS: Ber. dtsh. chem. Ges. 20, R. 1080 (1897). — L. BRUNER, M. KROLIKOWSKI: Chem. Zbl. 1910 II, 1881.

<sup>20</sup> G. CIAMICIAN, P. SILBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 4267 (1903).



diesem Fall die ultravioletten Strahlen, mit denen man in alkoholischen<sup>1</sup> oder wässerigen<sup>2, 3</sup> Lösungen der Maleinsäure oder Fumarsäure ein Gleichgewichtsgemisch erhält, das ungefähr 70% der ersteren enthält und dessen Zusammensetzung sich mit der Temperatur kaum ändert<sup>3</sup>. Die Ester der Maleinsäure werden mit Kaliumstaub in siedendem Äther leicht in Fumarsäureester umgelagert<sup>4</sup>, ebenso durch NO<sub>2</sub><sup>5</sup>, durch kurzes Kochen mit Jod<sup>6</sup> oder durch Bromwasserstoff und (langsamer) durch Chlorwasserstoff in Substanz oder in Tetrachlorkohlenstofflösung bei gewöhnlicher Temperatur<sup>7</sup>. Die thermische Isomerisierung der Maleinsäureester scheint durch Sauerstoff und Stickoxyd katalysiert zu werden<sup>8</sup>. Wie die Maleinsäure, so werden auch ihre Ester in Tetrachlorkohlenstoff oder Wasser leicht durch geringe Mengen Brom im Licht umgelagert<sup>9, 10</sup>, wobei auch hier die grünen, blauen und ultravioletten Strahlen die wirksamsten sind. Die Umlagerung wird in diesem Falle durch Bromatome verursacht, womit auch die umlagernde Wirkung von Brom, das mit Anthracen reagiert, im Dunkeln gut erklärt werden kann<sup>11</sup>. Auch Mercuribromid, Mercurinitrat und Mercuroperchlorat wirken im Licht umlagernd auf Maleinsäureester in wässriger Lösung<sup>10</sup>. Für die Substitutionsprodukte der Maleinsäure bzw. Fumarsäure gilt ähnliches, so geht Chlormaleinsäure durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure in Chlorfumarsäure<sup>12</sup>, Brommaleinsäure durch Kochen mit Salzsäure<sup>13</sup> oder verdünnter Bromwasserstoffsäure<sup>14</sup> in Bromfumarsäure über, während die letztere Säure in Alkohol durch UV-Licht zu 50% in Brommaleinsäure übergeht<sup>15</sup>. Bei dem homologen Isomerenpaar Citraconsäure (cis-Form) — Mesaconsäure (trans-Form) läßt sich die Umwandlung der cis-Form auf dieselbe Art und Weise erreichen, als Umlagerungsmittel wurden angewandt: Heiße konzentrierte Salzsäure<sup>16</sup>, konzentrierte Brom-<sup>16</sup> oder konzentrierte Jodwasserstoffsäure<sup>17</sup>, heiße verdünnte Salpetersäure<sup>18</sup>, konzentrierte Natronlauge bei 100°<sup>19</sup>, Mangandioxyd — Schwefeldioxyd in wässriger Lösung<sup>20</sup>, Kaliumpersulfat in Gegenwart von

<sup>1</sup> R. STOERMER: Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4870 (1909); 44, 660 (1911).

<sup>2</sup> A. KAILAN: Z. physik. Chem. 87, 333 (1914). — E. WARBURG: S.-B. preuß. Akad. Wiss. Berlin 1919, 960. — B. K. VAIDYA: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 129, 299 (1930).

<sup>3</sup> A. R. OLSON, F. L. HUDSON: J. Amer. chem. Soc. 55, 1410 (1933).

<sup>4</sup> H. MEERWEIN, J. WEBER: Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1266 (1925).

<sup>5</sup> R. KUHN in K. FREUDENBERG: Stereochemie, S. 919. Leipzig und Wien 1933.

<sup>6</sup> R. ANSCHÜTZ: Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 2283 (1879).

<sup>7</sup> O. SIMAMURA: Bull. chem. Soc. Japan 14, 22 (1939). Gegenwart von Licht oder Sauerstoff bzw. Peroxyden ist in diesem Fall nicht erforderlich.

<sup>8</sup> B. TAMAMUSHI, H. AKIYAMA: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 156 (1937); 45, 72 (1939).

<sup>9</sup> J. EGGERT, W. BORINSKI: Physik. Z. 24, 504 (1923); 25, 19 (1924). — J. EGGERT, F. WACHHOLTZ, R. SCHMIDT: Ebenda 26, 865 (1925). — R. SCHMIDT: Z. physik. Chem., Abt. B 1, 205 (1928).

<sup>10</sup> F. WACHHOLTZ: Z. physik. Chem. 125, 1 (1927).

<sup>11</sup> CH. C. PRICE, R. S. THORPE: J. Amer. chem. Soc. 60, 2839 (1938).

<sup>12</sup> W. H. PERKIN: J. chem. Soc. [London] 53, 706 (1888). — Dagegen geht das Chlorfumarsäurechlorid durch Aluminiumchlorid bei 100° in Chlormaleinsäurechlorid über [E. OTT: Liebigs Ann. Chem. 892, 256 (1912)].

<sup>13</sup> A. MICHAEL: J. prakt. Chem. (2) 52, 301 (1895).

<sup>14</sup> R. FITTIG, C. PETRI: Liebigs Ann. Chem. 195, 77 (1879).

<sup>15</sup> R. STOERMER: Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 661 (1911).

<sup>16</sup> R. FITTIG: Liebigs Ann. Chem. 188, 77, 80 (1877).

<sup>17</sup> A. KÉKULÉ: Liebigs Ann. Chem., Suppl. 2, 94 (1862).

<sup>18</sup> J. GOTTLIEB: Liebigs Ann. Chem. 77, 268 (1857).

<sup>19</sup> A. DELISLE: Liebigs Ann. Chem. 269, 77, 90 (1892), neben Itaconsäure, nach R. FITTIG [Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 48 (1893)] und R. P. LINSTAD, J. TH. W. MANN [J. chem. Soc. [London] 1931, 726] geht diese Umwandlung über die Itaconsäure.

<sup>20</sup> P. NEOGI: J. Indian chem. Soc. 6, 969 (1929); 16, 239 (1939).



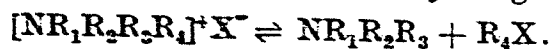
Sublimat in heißer wässriger Lösung<sup>1</sup>, Brom im Sonnenlicht in Chloroformlösung<sup>2</sup>. Durch UV-Licht wird sowohl die Citraconsäure wie auch die Mesaconsäure in wässriger Lösung zu einem Gleichgewichtsgemisch umgewandelt, die Menge der Citraconsäure darin beträgt bei 0° 69% und nimmt mit steigender Temperatur ab<sup>3</sup>.

Bei einer Reihe von *Polyenverbindungen* werden *cis*-, *trans*-Isomerisierungen durch Jod in Lösungsmitteln (Essigester, Chloroform, Petroläther) in der Wärme wie auch in der Kälte hervorgerufen, die labile Form geht dabei in die stabile über. Beobachtungen in dieser Richtung liegen vor bei *Bixin*<sup>4</sup>, *Bixin-methylester*<sup>4</sup>, *Crocetin-dimethylester*<sup>6</sup> und *Apo-1-norbixinal-methylester*<sup>7</sup>, auch die durch Jod hervorgerufenen Umwandlungen bei *Carotinoiden* dürften wohl auf die *cis*-, *trans*-Isomerisierung beruhen<sup>8</sup>.

## II. Stickstoffverbindungen.

### 1. Racemisierung und diastereomere Umwandlungen bei Ammoniumverbindungen.

Optisch aktive *Ammoniumsalze*  $[NR_1R_2R_3R_4]^+X^-$  mit einem asymmetrischen koordinativ vierwertigen Stickstoffatom sind viel leichter racemisierbar als Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Überträgt man die für die Racemisierung der Kohlenstoffverbindungen gültigen Voraussetzungen auf die Ammoniumsalze, so muß man auch hier annehmen, daß die Racemisierung durch vorübergehende Ablösung eines Substituenten am Stickstoffatom erfolgt. Dies ist in der Tat auch hier der Fall, die Racemisierung ist im wesentlichen auf einen Zerfall in tertiäres Amin und Alkylhalogenid zurückzuführen<sup>9</sup>:



Da ein derartiger Zerfall nur bei Jodiden, Bromiden und Chloriden stattfindet, tritt Racemisierung nur bei diesen Salzen mit von den Jodiden zu den Chloriden abnehmender Schnelligkeit ein<sup>10</sup>, Fluoride und Salze von Sauerstoffsäuren racemisieren sich nicht<sup>11</sup>. Der Vorgang wird durch Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante (besonders Chloroform) beschleunigt, Wasser und Alkohol wirken hemmend<sup>12</sup>. Zusatz von Nitrat zur Lösung eines aktiven Halogenids ver-

<sup>1</sup> H. WIELAND, W. ZILG: Liebigs Ann. Chem. 580, 272 (1937).

<sup>2</sup> R. FITTIG: Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 46 (1893); Liebigs Ann. Chem. 304, 119 (1892).

<sup>3</sup> A. R. OLSON, F. L. HUDSON: J. Amer. chem. Soc. 55, 1410 (1933). — Siehe auch B. K. VAIDYA: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 129, 299 (1930). — Über die Umwandlung des Mesaconsäurenitrils in Aceton durch UV-Licht in Citraconsäurenitril siehe G. DUEZ: Chem. Zbl. 1941 II, 603.

<sup>4</sup> P. KARRER, A. HELFENSTEIN, R. WIDMER, Th. B. VAN ITALLIE: Helv. chim. Acta 12, 741 (1929).

<sup>5</sup> R. KUHN, A. WINTERSTEIN: Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 646 (1932).

<sup>6</sup> R. KUHN, A. WINTERSTEIN: Ber. deutsch. chem. Ges. 66, 209 (1933). Auch durch blaues oder violettes Licht wird die Umlagerung bewirkt.

<sup>7</sup> P. KARRER, U. SOLMSEN: Helv. chim. Acta 20, 1396 (1937).

<sup>8</sup> L. ZECHMEISTER: Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 1340 (1939); Liebigs Ann. Chem. 548, 248 (1940). — G. PH. CARTER, A. E. GILLAM: Biochemic. J. 38, 1325 (1939). — Siehe jedoch R. KUHN, E. LEDERER: Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 637 (1932).

<sup>9</sup> H. v. HALBAN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 18, 57 (1907); Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 2417 (1908). — E. WEDEKIND, F. PASCHKE: Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 2659 (1908); 44, 1413 (1911).

<sup>10</sup> E., O. WEDEKIND, F. PASCHKE: Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 1029 (1908).

<sup>11</sup> E. WEDEKIND: Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 478 (1906).

<sup>12</sup> E. WEDEKIND, F. PASCHKE: Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 2663 (1908). — Vgl. auch H. v. HALBAN: Z. physik. Chem. 77, 719 (1911) und weitere Auseinandersetzungen in Z. physik. Chem. 82, 83.

langsam den Zerfall und damit die Racemisierung<sup>1</sup>, Zusatz von Halogenid<sup>2</sup> oder von Amin<sup>1</sup> beschleunigt sie. Licht wirkt ebenfalls beschleunigend auf die Racemisierung. Ein abweichendes Verhalten zeigt das *N-Methyl-N-allyl-tetrahydrochinoliniumjodid*, das nur in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, besonders rasch in Wasser, gar nicht oder äußerst langsam dagegen in Aceton oder Chloroform racemisiert wird<sup>3</sup>. Ähnlich verhalten sich die *N-Alkyl-tetrahydroisochinoliniumessigsäure-betaïne*, die sich in Alkohol und Aceton, nicht dagegen in Chloroform racemisieren<sup>4</sup>, und die von diesen Verbindungen sich ableitenden (—)*Menthylester der N-Alkyl-N-carboxymethyl-tetrahydroisochinoliniumjodide*<sup>5</sup> mit je einem asymmetrischen Stickstoff- und Kohlenstoffatom, von denen sich jeweils die labile Form in Alkohol, nicht dagegen in Chloroform und Aceton in das stabile Diastereomere umlagert. Die entsprechenden Nitrate erfahren unter diesen Bedingungen auch hier keine partielle Racemisierung. Der Mechanismus dieser Isomerisierungen ist noch unbekannt.

## 2. Isomerisierung cis,trans-isomerer Stickstoffverbindungen.

Von den *cis,trans*-isomeren Stickstoffverbindungen nehmen die *Oxime* den breitesten Raum ein, demgemäß sind auch hier die Beobachtungen über katalytische Einflüsse bei der Isomerisierung sehr zahlreich. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den *Aldoximen*, von denen sowohl die *syn*- wie die *anti*-Formen ganz allgemein mit Chlorwasserstoff in indifferenten Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol)<sup>6</sup> oder hochkonzentrierter (d. h. bei 0° gesättigter) Salzsäure<sup>7</sup> ein Gleichgewichtsgemisch der beiden Chlorhydrate<sup>8</sup> liefert, das in den meisten Fällen auf der Seite der *anti*-Form liegt und sich mit der Erhöhung der Temperatur zugunsten der *anti*-Form verschiebt<sup>9</sup>. Eine ähnliche Wirkung besitzt konzentrierte Schwefelsäure<sup>10</sup>. Verdünnte Säuren isomerisieren die *aromatischen anti-Oxime* zu den *syn*-Formen<sup>11</sup>, während die *anti-Oxime* der *heterocyclischen Aldehyde* und des *Zimtaldehyds* dadurch nicht verändert werden. Eine Umwandlung des *anti*- in das *syn-Benzaldoxim* findet auch mit Chlorwasserstoff oder Lithiumchlorid, nicht aber durch Kaliumacetat in alkoholischer Lösung statt<sup>12</sup>. Auch Derivate der Aldoxime werden durch Säuren leicht umgelagert, so die *anti-O-Methyläther* in wässriger<sup>13, 15</sup>, alkoholischer<sup>14</sup>, ätherischer<sup>15</sup>

<sup>1</sup> E. WEDEKIND, H. UTHE: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 470, 1303 (1925). — E. WEDEKIND, F. FEISTEL: Ebenda 63, 2743 (1930).

<sup>2</sup> E. WEDEKIND: Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 2007 (1934).

<sup>3</sup> E., O. WEDEKIND: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4450 (1907). — E. WEDEKIND, G. L. MAISER: Ebenda 61, 1364 (1928).

<sup>4</sup> E. WEDEKIND, G. L. MAISER: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2471 (1928).

<sup>5</sup> E., O. WEDEKIND: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 456 (1908). — E. WEDEKIND, F. NEY: Ebenda 42, 2138 (1909); 45, 1298 (1912).

<sup>6</sup> E. BECKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 432 (1889).

<sup>7</sup> A. E. DUNSTAN, F. B. THOLE: Proc. chem. Soc. [London] 27, 233 (1911). — Siehe auch O. L. BRADY, F. P. DUNN: J. chem. Soc. [London] 123, 1785 (1923).

<sup>8</sup> W. SWIETOSLAWSKI, M. POPOW: Bull. Soc. chim. France (4) 35, 137 (1924). — J. MEISENHEIMER, P. ZIMMERMANN, U. v. KUMMER: Liebigs Ann. Chem. 446, 210 (1926). — W. THEILACKER, LIANG-HAN CHOU: Ebenda 523, 143 (1936).

<sup>9</sup> O. L. BRADY, F. P. DUNN: J. chem. Soc. [London] 123, 1783 (1923).

<sup>10</sup> E. BECKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2766 (1887). — CH. M. LUXMOORE: J. chem. Soc. [London] 69, 180 (1896). — O. L. BRADY, A. D. WHITEHEAD: Ebenda 1927, 2933.

<sup>11</sup> O. L. BRADY, F. P. DUNN: J. chem. Soc. [London] 109, 650 (1926).

<sup>12</sup> TH. W. J. TAYLOR, D. C. V. ROBERTS: J. chem. Soc. [London] 1933, 1439.

<sup>13</sup> H. GOLDSCHMIDT: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 2168 (1890).

<sup>14</sup> H. LINDEMANN, KOU-TSCHI-TSCHANG: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1729 (1927).

<sup>15</sup> H. GOLDSCHMIDT, C. KJELLIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2555 (1891).

oder Chloroformlösung<sup>1</sup> durch Chlorwasserstoff, durch Bisulfit<sup>2</sup> oder Jod<sup>2, 3</sup>. *anti-Aldoxim-acetate* sind noch empfindlicher, schon durch Spuren von Säuren gehen sie in die *syn*-Formen über<sup>4</sup>, und ähnlich verhalten sich andere Säure-derivate, wie die *anti-Carbanilidoaldoxime*, bei denen Chlorwasserstoff in Äther oder Benzol Konfigurationswechsel hervorruft<sup>5</sup>. Die Umwandlung der aromatischen *anti*-Aldoxime in die *syn*-Formen wird auch durch manche Lösungsmittel bewerkstelligt<sup>6, 7</sup>, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen bildet<sup>7</sup>. In solchen Lösungsmitteln, in denen diese Umwandlung selbst in der Siedehitze nicht oder nur sehr langsam stattfindet, kann sie in manchen Fällen durch Tierkohle rasch erreicht werden<sup>8</sup>. Ähnlich wie bei den *cis,trans*-isomeren Äthylenderivaten lassen sich die *syn*-Aldoxime und in bescheidenerem Umfange auch ihre O-Äther<sup>9</sup> durch Sonnenlicht<sup>10</sup> oder besser durch ultraviolette-Strahlen<sup>11</sup> in die *anti*-Isomeren überführen.

Bei den *Ketoximen* herrschen verwickeltere Verhältnisse, es gibt hier im Gegensatz zu den Aldoximen keine allgemein brauchbaren Katalysatoren für die Isomerisierung; in manchen Fällen läßt sich jedoch die Umlagerung in der einen Richtung durch Säure, in der anderen durch Lauge erreichen. Eine Übersicht über die angewandten Umlagerungsmittel gibt folgende Zusammenstellung:

*Äthyl-heptadecyl-ketoxim*:  $n \rightarrow h$ <sup>12</sup> durch Chlorwasserstoff in Äther<sup>13</sup>, *Mesityloxyd-oxim*:  $h \rightarrow n$  durch Chlorwasserstoff bei 80°,  $n \rightarrow h$  durch Kochen mit Alkali<sup>14</sup>, *2-Nitrobenzyl-methyl-ketoxim*:  $n \rightarrow h$  durch Chlorwasserstoff in Äther<sup>15</sup>, *2-Brom-5-nitroacetophenonoxim*:  $h \rightarrow n$  durch Kochen mit Eisessig<sup>16</sup>, *2-Oxy-4,6-dimethyl-acetophenon-oxim*:  $n \rightarrow h$  durch Natronlauge<sup>17</sup>,  *$\omega$ -(4-Toluidino)-acetophenonoxim*:  $n \rightarrow h$  durch Phosphorpentachlorid<sup>18</sup>, *Benzoinoxim*:  $n \rightarrow h$  durch Chlorwasserstoff in Äther,  $h \rightarrow n$  durch Kochen mit wässrig-alkoholischer Lauge<sup>19</sup>, *4-Methyl-benzophenon-oxim*:  $n \rightarrow h$  durch Phosphorpentachlorid in der Kälte,  $h \rightarrow n$  durch UV-Licht<sup>20</sup>, *2,4-Dimethyl-*

<sup>1</sup> O. L. BRADY, L. KLEIN: J. chem. Soc. [London] 1927, 877.

<sup>2</sup> Siehe Anm. 13, S. 221.

<sup>3</sup> Siehe Anm. 15, S. 221.

<sup>4</sup> A. HANTZSCH: Z. physik. Chem. 13, 511 (1894). — O. L. BRADY, G. P. McHUGH: J. chem. Soc. [London] 127, 2416 (1925).

<sup>5</sup> H. GOLDSCHMIDT: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 2136, 2171 (1890).

<sup>6</sup> H. GOLDSCHMIDT, W. A. VAN RIETSCHOTEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2101 (1893). — M. O. FORSTER, F. P. DUNN: J. chem. Soc. [London] 95, 426 (1909). — O. L. BRADY, F. P. DUNN: Ebenda 103, 1621 (1913). — TH. ST. PATTERSON: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2564 (1907); J. chem. Soc. [London] 91, 504 (1907); 101, 26, 2100 (1912); 1929, 1895.

<sup>7</sup> W. THEILACKER, LIANG-HAN CHOU: Liebigs Ann. Chem. 523, 143 (1936).

<sup>8</sup> J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER, O. BEISSWENGER: Liebigs Ann. Chem. 495, 257 (1932).

<sup>9</sup> O. L. BRADY: J. chem. Soc. [London] 103, 1620 (1913); 125, 548 (1924); 1927, 876.

<sup>10</sup> G. CIAMICIAN, P. SILBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 4268 (1903). — R. CIUSA: Gazz. chim. ital. 37 I, 463 (1907); Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (5) 15 II, 721 (1906). — O. L. BRADY, F. P. DUNN: J. chem. Soc. [London] 103, 1619 (1913).

<sup>11</sup> O. L. BRADY, G. P. McHUGH: J. chem. Soc. [London] 125, 547 (1924).

<sup>12</sup>  $n$  = niedrigschmelzendes,  $h$  = hochschmelzendes Oxim.

<sup>13</sup> S. FURUKAWA: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 20, 71 (1933).

<sup>14</sup> C. HARRIES, L. JABLONSKI: Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1381 (1898). — P. DUTOIT, A. FATH: J. Chim. physique 1, 358 (1903).

<sup>15</sup> P. W. NEBER, K. HARTUNG, W. RUOFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1235 (1925).

<sup>16</sup> J. MEISENHEIMER, P. ZIMMERMANN, U. v. KUMMER: Liebigs Ann. Chem. 443, 222 (1926).

<sup>17</sup> K. v. AUWERS, O. JOEDAN: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 27 (1925).

<sup>18</sup> M. BUSCH, P. KÄMMERER: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 650 (1930).

<sup>19</sup> A. WERNER: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 2335 (1890).

<sup>20</sup> A. HANTZSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 51 (1891). — R. STOERMER: Ebenda 44, 667 (1911).

*benzophenonoxim*: h → n durch Essigsäure<sup>1</sup>, *4-Äthyl-benzophenonoxim*: h → n durch Natronlauge und Hydroxylamin bei 120°<sup>1</sup>, *4-n-Propyl-benzophenonoxim-acetat*: h → n durch Acetylchlorid in der Wärme<sup>1</sup>, *4-Isopropyl-benzophenon-oxim*: n → h durch Chlorwasserstoff in Äther oder Eisessig<sup>1</sup>, *2-Oxy-benzophenonoxim*: h → n durch Kochen mit starker Alkalilauge, n → h durch Ameisensäure<sup>2</sup>, *Benzoylderivat*: h → n (teilweise) durch UV-Licht<sup>3</sup>, *3- und 4-Oxy-benzophenonoxim*: h → n durch Chlorwasserstoff, n → h durch Kochen mit starker Alkalilauge<sup>1</sup>, *4-Methoxy-benzophenonoxim*: h → n durch Phosphorpentachlorid oder UV-Licht<sup>3, 4</sup>, *Acetylderivat*: h → n durch Acetylchlorid<sup>1</sup>, *2-Amino-benzophenonoxim*: h → n durch Kochen mit Ameisensäure, n → h durch Alkali<sup>5</sup>, *4-Äthylthio-benzophenonoxim*: n → h durch Erhitzen mit Alkohol oder Essigester auf 100°, h → n durch Kochen mit alkoholischer Lauge<sup>6</sup>, *1-Naphthyl-phenylketoxim*: n → h durch Kochen mit verdünnter Salzsäure<sup>7</sup>.

Ähnlich verhalten sich die *Oximcarbonsäuren*, so geht das *n-Phenylglyoxylsäureoxim* durch Chlorwasserstoff in Äther und durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in die h-Form über<sup>8</sup>, eine Umwandlung in derselben Richtung erleidet der *Phenylglyoxylsäureanilidoxim-O-methyläther* durch Kochen mit Salzsäure<sup>9</sup>. Bei dem *Oxim der Oxalessigsäure* und ihres Äthylesters wird die Umlagerung h → n durch konzentrierte Schwefelsäure erreicht<sup>10</sup>, und dasselbe gilt von dem *β-Benzoylpropionsäureoxim*<sup>11</sup>.

Von den *Oximen der Dioxoverbindungen* gehen die *anti-Monoxime der Benzilreihe* durch Erhitzen mit Alkohol auf 100°<sup>12, 13</sup> oder durch längere Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in der Kälte<sup>13, 14, 15</sup> in die *syn-Formen* über. Dieselbe Umlagerung wird durch alkoholische Salzsäure bei 55°, aber auch durch Lithiumchlorid, Tetramethylammoniumchlorid oder Kaliumchlorid, *nicht* dagegen durch Kaliumäthylsulfat oder Kaliumacetat in Alkohol bewirkt<sup>16</sup>; Wasserzusatz wirkt hemmend. Ebenso wirkt Tierkohle in heißem Benzol oder Alkohol<sup>17</sup>, dagegen sind Silicagel, Kieselgur, Platinschwarz, Glaswolle usw. wirkungslos. Ausschlaggebend für die katalytische Wirkung der Kohle ist ihr Eisengehalt, eisenfreie Kohle wird durch Ferrichlorid aktiviert, eisenhaltige durch Kaliumcyanid vergiftet. Besonders labile *anti-Monoxime* werden schon durch Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln umgelagert<sup>15</sup>. Die *amphi-Dioxime der Benzilreihe* gehen durch Erhitzen mit Natronlauge<sup>18, 19, 20</sup>, verdünnter Essigsäure<sup>21</sup>, Alkohol<sup>18, 20, 22</sup>,

<sup>1</sup> A. W. SMITH: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 4025 (1891).

<sup>2</sup> E. P. KOHLER, W. F. BRUCE: J. Amer. chem. Soc. 53, 1572 (1931).

<sup>3</sup> M. MARTYNOFF: Ann. Chimie (11) 7, 424 (1937). <sup>4</sup> Siehe Anm. 20, S. 222.

<sup>5</sup> K. v. AUWERS, O. JORDAN: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 800 (1924).

<sup>6</sup> K. v. AUWERS, C. BEGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1736 (1894).

<sup>7</sup> M. BETTI, P. POCCHIANTI: Gazz. chim. ital. 45 I, 376 (1915).

<sup>8</sup> A. HANTZSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 45 (1891). Über die Wirkung von Alkali gehen die Ansichten in der Literatur auseinander. Nach HANTZSCH geht n- in h-Oxim über, während nach A. HANTZSCH und A. MIOLATI [Z. physik. Chem. 10, 13 (1892)] das Umgekehrte der Fall ist.

<sup>9</sup> O. L. BRADY, M. M. MUERS: J. chem. Soc. [London] 1930, 219, 226.

<sup>10</sup> C. CRAMER: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 1209 (1891).

<sup>11</sup> W. DOLLFUS: Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 1933, 1934 (1892).

<sup>12</sup> K. AUWERS, V. MEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 545 (1889).

<sup>13</sup> J. MEISENHEIMER: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 286 (1924); Liebigs Ann. Chem. 444, 101 (1925).

<sup>14</sup> J. MEISENHEIMER, F. HEIM: Liebigs Ann. Chem. 355, 281 (1907).

<sup>15</sup> J. MEISENHEIMER: Liebigs Ann. Chem. 468, 202 (1929).

<sup>16</sup> TH. W. J. TAYLOR, D. C. V. ROBERTS: J. chem. Soc. [London] 1933, 1439.

<sup>17</sup> TH. W. J. TAYLOR: Nature 125, 636 (1930); J. chem. Soc. [London] 1930, 2305; 1934, 980. <sup>18</sup> K. AUWERS, V. MEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 547, 712, 713 (1889).

<sup>19</sup> J. MEISENHEIMER: Liebigs Ann. Chem. 468, 202 (1929).

<sup>20</sup> J. MEISENHEIMER: Liebigs Ann. Chem. 444, 105, 108 (1925).

<sup>21</sup> G. PONZIO: Gazz. chim. ital. 60, 86 (1930).

<sup>22</sup> A. WERNER, C. BLOCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1984 (1899).

konzentrierter Salzsäure<sup>1</sup> oder BECKMANNSchem Gemisch<sup>1</sup> auf 100° in die *syn*-Dioxime<sup>2</sup> über, die Umlagerung erfolgt jedoch nicht vollständig, es bilden sich vielmehr nebenbei wechselnde Mengen von *anti*-Dioxim. Letzteres ist das Hauptprodukt, wenn man *amphi*- und *syn*-Dioxim in festem Zustand oder in alkoholischer Lösung mit UV-Licht bestrahlt<sup>3</sup> oder das *amphi*-Dioxim mit Chlorwasserstoff in Äther behandelt<sup>4</sup>. Beim Erhitzen auf Temperaturen von 150 bis 200° wandeln sich *syn*- und *anti*-Dioxime wechselseitig ineinander um, bei 100° kann diese Umlagerung durch Natronlauge<sup>5</sup>, verdünnte Essigsäure<sup>6</sup> oder BECKMANNSches Gemisch<sup>7</sup> herbeigeführt werden, bei dieser Temperatur ist aber das Gleichgewicht fast vollständig auf die Seite des *syn*-Dioxims verschoben. In der Reihe der *aromatisch-aliphatischen Dioxime* gehen die *amphi*-Verbindungen beim Kochen mit verdünnter Essigsäure<sup>8</sup> oder beim Bestrahlen mit UV-Licht in festem Zustand oder in alkoholischer Lösung<sup>9</sup> in die *anti*-Dioxime über, doch ist wahrscheinlich der Übergang auch hier kein vollständiger. Der umgekehrte Vorgang tritt ein, wenn man die *anti*-Dioxime mit Chlorwasserstoff in Äther behandelt<sup>10</sup>, auch in diesem Fall tritt keine quantitative Bildung der *amphi*-Form ein. In der *aliphatischen* Reihe wird bei den *Campherchinondioximen* die *syn*-Form durch Erhitzen mit Alkohol auf 100° in die *amphi*-( $\delta$ -)Form umgewandelt<sup>11</sup>. Von den beiden *Chlorglyoximen* wird das *amphi*-Dioxim durch Chlorwasserstoff in Äther in die *anti*-Form umgelagert, der umgekehrte Vorgang wird durch verdünnte Natronlauge hervorgerufen<sup>12</sup>. Bei den *Glyoxim-carbonsäuren* werden die  $\alpha$ -Formen durch Chlorwasserstoff in Äther<sup>13, 14</sup> oder durch konzentrierte Salzsäure<sup>15</sup> in die  $\beta$ -Formen übergeführt, während Alkali in manchen Fällen die umgekehrte Isomerisierung bewerkstelligen kann<sup>13</sup>.

Bei den *Derivaten der Dioxime* sind Isomerisierungen viel seltener beschrieben. Die *O*-Äther der *anti*-Benzil-mono- und -dioxime gehen durch Kochen mit Anilin<sup>16</sup>, durch konzentrierte Salzsäure bei 100°<sup>17, 18</sup> oder durch Chlorwasserstoff in Äther<sup>18</sup> oder Eisessig<sup>16</sup> in die entsprechenden *syn*-Derivate über. Analog wird auch der *anti*-Benzil-dioxim-*N*-methyläther durch Kochen mit Dimethylanilin in die *syn*-Form umgewandelt<sup>19</sup>. Die *Diacetylverbindungen* des  $\alpha$ -*Chlorglyoxims*<sup>20</sup> und des

<sup>1</sup> Siehe Anm. 18, S. 223.

<sup>2</sup> Mit Ausnahme der *amphi*-Dioxime des 2-Methylbenzils, die in die *anti*-Form übergehen; in diesem Falle ist die *syn*-Form gar nicht bekannt, siehe Anm. 19, S. 223.

<sup>3</sup> M. MILONE: Gazz. chim. ital. 63, 744 (1933).

<sup>4</sup> E. BECKMANN, A. KÖSTER: Liebigs Ann. Chem. 274, 23, 24 (1893).

<sup>5</sup> J. MEISENHEIMER: Liebigs Ann. Chem. 444, 103 (1925); 468, 202 (1929).

<sup>6</sup> J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER: Liebigs Ann. Chem. 469, 131 (1929).

G. PONZIO: Gazz. chim. ital. 53, 317 (1923); 60, 84 (1930).

<sup>7</sup> E. GÜNTHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 517 (1888).

<sup>8</sup> G. PONZIO, L. AVOGADRO: Gazz. chim. ital. 53, 27, 29, 307, 701, 705 (1923). — L. AVOGADRO: Ebenda 53, 828 (1923); 54, 548, 549 (1924). — N. BALARDO: Ebenda 56, 570 (1926).

<sup>9</sup> M. MILONE: Gazz. chim. ital. 63, 744 (1933).

<sup>10</sup> G. PONZIO: Gazz. chim. ital. 60, 825 (1930).

<sup>11</sup> M. O. FORSTER: J. chem. Soc. [London] 83, 515 (1903).

<sup>12</sup> A. HANTZSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 709, 710 (1892).

<sup>13</sup> G. NUSSBERGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2143 (1892).

<sup>14</sup> G. PONZIO, J. DE PAOLINI: Gazz. chim. ital. 56, 251 (1926).

<sup>15</sup> H. G. SÖDERBAUM: Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 910 (1892).

<sup>16</sup> O. L. BRADY, M. M. MUERS: J. chem. Soc. [London] 1930, 216, 224. Die Umlagerung der *anti*-Dioxinderivate in die *syn*-Formen führt über die *amphi*-Isomeren.

<sup>17</sup> K. AUWERS, V. MEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 3523 (1888). — M. DITTRICH: Ebenda 23, 3594, 3603 (1890).

<sup>18</sup> K. AUWERS, M. DITTRICH: Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2001, 2004 (1889).

<sup>19</sup> O. L. BRADY, M. M. MUERS: J. chem. Soc. [London] 1930, 218, 225.

<sup>20</sup> A. HANTZSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 711 (1892).

$\alpha$ -Methyl-glyoxim-carbonsäureäthylester<sup>1</sup> werden durch Chlorwasserstoff in Äther in die  $\beta$ -Derivate umgelagert.

Übergänge zwischen den stereoisomeren Formen sind bei *Hydroximsäuren* verhältnismäßig selten beobachtet, in wenigen Fällen wird die Umlagerung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Formen durch Salzsäure verschiedener Konzentration hervorgerufen<sup>2</sup>. In der Gruppe der *Chlorimine* wird bei dem 4-Chlor-benzophenon-chlorimin aus der h- und n-Form durch UV-Licht in Benzol ein Gleichgewichtsgemisch erzeugt, in dem die h-Verbindung weit überwiegt<sup>3</sup>, bei einer Reihe von substituierten *Chlorimino-benzoessäureestern* werden derartige Isomerisierungen durch Chlor<sup>4, 5</sup> und bei dem *Chlorimino-2-naphthoesäuremethylester* durch Kochen mit Wasser hervorgerufen<sup>5</sup>. In der Reihe der stereoisomeren *Hydrazone* lassen sich Isomerisierungen durch Säuren<sup>6, 7, 8, 9, 10, 11</sup> und Alkalien<sup>9, 11, 12, 13</sup>, Alkoholat<sup>14</sup>, Ammoniak<sup>8, 10, 13, 14</sup>, Amine<sup>7, 14</sup>, Schwefeldioxyd<sup>13, 15</sup> und Jod<sup>15</sup> erreichen; die Wirkung von Säuren und Alkalien kann hierbei eine entgegengesetzte sein<sup>16</sup>. Bestrahlung mit UV-Licht führt bei allen bisher untersuchten Isomerenpaaren zu einem Gleichgewichtsgemisch<sup>17</sup>. *n-Hydrazone von Phenacylaminen*, die sich nur sehr schwierig isomerisieren lassen, werden eigenartigerweise durch Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung glatt in die h-Formen umgelagert<sup>18</sup>.

In der Reihe der stereoisomeren *Diazoverbindungen* sind katalytische Effekte bei der Isomerisierung kaum bekannt. Zu erwähnen ist hier nur die Beschleunigung des Übergangs der stereoisomeren *Diazocyanide* ineinander durch Belichten, es bildet sich hierbei ein Gleichgewicht zwischen der *syn*- und *anti*-Form aus, das im festen Zustand<sup>19</sup> oder in Benzollösung<sup>20</sup> fast vollkommen auf der Seite der *anti*-Verbindung liegt, in Alkohol oder Aceton dagegen werden beträchtliche Mengen des *syn*-Diazocyanids aus der *anti*-Form gebildet<sup>19</sup>.

<sup>1</sup> G. NUSSBERGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2143 (1892).

<sup>2</sup> A. WERNER: Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 47 (1892). — W. LOSSEN: Liebigs Ann. Chem. 281, 276 (1894). — G. CUSMANO: Gazz. chim. ital. 39 II, 344 (1909).

<sup>3</sup> W. THEILACKER, K. FAUSER: Liebigs Ann. Chem. 589, 103 (1939).

<sup>4</sup> J. STIEGLITZ, R. B. EARLE: Amer. chem. J. 30, 399 (1903).

<sup>5</sup> J. STIEGLITZ: Amer. chem. J. 40, 36 (1908). — W. S. HILPERT: Ebenda 40, 150 (1908).

<sup>6</sup> W. A. VAN EKENSTEIN, J. J. BLANKSMA: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 22, 434 (1903). — K. v. AUWERS, B. OTTENS: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2060 (1925). — M. BUSCH, L. WESELY, O. KÜSPERT: Ebenda 64, 1589 (1931). — L. J. SIMON: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 131, 682 (1900); 185, 630 (1902). — H. BILTZ, A. WIENANDS: Liebigs Ann. Chem. 308, 6, 9 (1899). — H. BREDERECK, E. FRITZSCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 802 (1937).

<sup>7</sup> J. M. HEILBRON, F. J. WILSON: J. chem. Soc. [London] 103, 1504 (1913).

<sup>8</sup> B. OVERTON: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 18 (1893).

<sup>9</sup> M. BUSCH, F. ACHTERFELDT, R. SEUFERT: J. prakt. Chem. (2) 92, 1 (1915).

<sup>10</sup> F. KRÜCKEBERG: J. prakt. Chem. (2) 49, 321 (1894).

<sup>11</sup> M. BUSCH: J. prakt. Chem. (2) 93, 67, 69 (1916). — A. LAPWORTH: J. chem. Soc. [London] 83, 1121 (1903). — G. PONZIO: Gazz. chim. ital. 53, 18 (1923).

<sup>12</sup> J. THIELE, R. H. PICKARD: Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1249 (1898). — H. C. FEHRLIN: Ebenda 23, 1574 (1890). — E. FROMM, J. FLASCHEN: Liebigs Ann. Chem. 394, 313 (1912).

<sup>13</sup> G. LOCKEMANN, O. LIESCHE: Liebigs Ann. Chem. 342, 14 (1905).

<sup>14</sup> A. LAPWORTH, A. C. O. HANN: J. chem. Soc. [London] 81, 1517 (1902).

<sup>15</sup> R. ANSCHÜTZ, H. PAULY: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 64 (1895).

<sup>16</sup> Zum Beispiel E. G. LAWS, N. V. SIDGWICK: J. chem. Soc. [London] 99, 2085 (1911). — M. BUSCH: J. prakt. Chem. (2) 93, 72 (1916).

<sup>17</sup> J. M. HEILBRON, F. J. WILSON: J. chem. Soc. [London] 101, 1488 (1912); 106, 380 (1913); 125, 841 (1924).

<sup>18</sup> M. BUSCH, G. FRIEDENBERGER, W. TISCHBEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1784 (1924).

<sup>19</sup> O. STEPHENSON, W. A. WATERS: J. chem. Soc. [London] 1939, 1798.

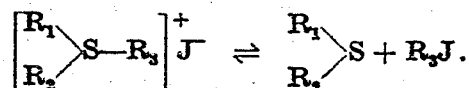
<sup>20</sup> R. J. W. LE FÈVRE, H. VINE: J. chem. Soc. [London] 1938, 431.

Durch Belichten von Lösungen des gewöhnlichen *trans*-Azobenzols und seiner Substitutionsprodukte in Eisessig, Alkohol, Benzol oder Petroläther bildet sich ein Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-Verbindung aus<sup>1, 2</sup>, die thermische Isomerisierung des *cis*-Azobenzols zur *trans*-Form wird durch starke Säuren beschleunigt<sup>1</sup>.

### III. Schwefel- (Selen-, Tellur-) Verbindungen.

Die stereoisomeren *Sulfoxyde* und *Sulfinime* sind sehr stabil, deshalb sind Isomerisierungen bei ihnen selten beobachtet. Optisch aktive *Äthyl-phenyl-sulfoxyd-m-carbonsäure* wird durch Bromwasserstoff in Chloroform oder durch 3,3 n Bromwasserstoffsäure racemisiert<sup>3</sup>, die Inaktivierung geht dabei über das Sulfidibromid. Bei einer Verbindung mit zwei asymmetrischen Schwefelatomen, dem *Thianthrendisulfoxyd*, geht die niedriger schmelzende *cis*-Form durch konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte in die höher schmelzende *trans*-Form über<sup>3</sup>.

Bei den *Sulfonium-* (*Selenonium-*, *Telluronium-*) *Salzen* liegen die Verhältnisse bezüglich der Racemisierung ähnlich wie bei den optisch aktiven Ammoniumsalzen, auch hier besitzen die Halogenide, vor allem die Jodide, die Neigung, in Sulfid und Halogenalkyl zu dissoziieren:



Über dieses Gleichgewicht wird optisch inaktives Sulfoniumsalz zurückgebildet, so daß auch bei diesen Verbindungen die Halogenide Autoracemisierung zeigen bzw. die Racemisierung der Halogenide und der Salze mit anderen Säuren durch Zusatz von Halogenionen beschleunigt wird<sup>4</sup>.

Die bei den (—)-*Menthyl-* und (—)-*β-Octylestern* der optisch aktiven *p-Toluolsulfinsäure* beobachtete partielle Autoracemisierung<sup>5</sup> ist auf die katalytische Wirkung von Toluolsulfosäure und Alkohol, die sich unter der Einwirkung von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff bilden, zurückzuführen<sup>6</sup>. Gleichzeitige Zugabe von Toluolsulfosäure und Alkohol bewirkt in der Tat eine rasche partielle Racemisierung, die auf eine durch die Sulfosäure katalysierte Umesterung zurückzuführen ist<sup>6</sup>.

### IV. Verbindungen mit molekularer Asymmetrie.

Bei den *Allenen* sind Racemisierungen ohne gleichzeitige Veränderung des Moleküls bisher nicht beobachtet; ähnlich dürften die Verhältnisse bei den *Spiranen* liegen, so wird die bei dem *Benzophenon-2, 4, 2', 4'-tetracarbonsäuredilacton* beobachtete Racemisierung in verdünnter Bicarbonatlösung<sup>7</sup> wahrscheinlich auf eine Öffnung eines oder beider Lactonringe zurückzuführen sein. Dagegen ist die Autoracemisierung des optisch aktiven *Oxims*<sup>8</sup> und *Semicarbazons*<sup>9</sup> der *Cyclohexanon-4-carbonsäure* bzw. ihrer Salze, die durch überschüssiges Alkali verzögert und durch Zusatz von

<sup>1</sup> G. S. HARTLEY: Nature 140, 281 (1937); J. chem. Soc. [London] 1938, 633.

<sup>2</sup> A. H. COOK: J. chem. Soc. [London] 1938, 876; 1939, 1309, 1315. — G. S. HARTLEY, R. J. W. LE FÈVRE: Ebenda 1939, 531.

<sup>3</sup> K. FRIES, W. VOGT: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 756 (1911).

<sup>4</sup> *Sulfoniumsalze*: W. J. POPE, A. NEVILLE: J. chem. Soc. [London] 81, 1552 (1902). — M. P. BALFE, J. KENYON, H. PHILLIPS: Ebenda 1930, 2554. — *Telluroniumsalze*: TH. M. LOWBY, F. L. GILBERT: Ebenda 1929, 2867.

<sup>5</sup> H. PHILLIPS: J. chem. Soc. [London] 127, 2560 (1925).

<sup>6</sup> K. ZIEGLER, A. WENZ: Liebigs Ann. Chem. 511, 109 (1934).

<sup>7</sup> W. H. MILLS, C. R. NODDER: J. chem. Soc. [London] 117, 1410 (1920); 119, 2102 (1921).

<sup>8</sup> W. H. MILLS, A. M. BAIN: J. chem. Soc. [London] 97, 1866 (1910).

<sup>9</sup> W. H. MILLS, A. M. BAIN: J. chem. Soc. [London] 105, 64 (1914).

Säure beschleunigt wird, wahrscheinlich nur auf eine *cis,trans*-Isomerisierung an der Oximidogruppe zurückzuführen.

Die Isomeren, die ihre Ursache in einer *Behinderungsasymmetrie* haben, werden naturgemäß in erster Linie durch Temperaturerhöhung racemisiert. Aber auch hier sind katalytische Effekte, wenn auch nur spärlich, beobachtet. So wird die Racemisierung der optisch aktiven *6-Nitro-diphensäure* in Cyclohexan durch Spuren von Alkali, wie sie von gewöhnlichem Glas abgegeben werden, beschleunigt<sup>1</sup>. Auch gewisse Lösungsmittel scheinen in manchen Fällen katalysierend auf die Racemisierung zu wirken, allerdings liegen die Verhältnisse hier keineswegs klar, da z. B. eine derartige optisch aktive Säure in alkalischer Lösung weit schneller racemisiert werden kann, als in organischen Lösungsmitteln, während eine andere nahe verwandte Verbindung das umgekehrte Verhalten zeigt; auch unter den organischen Lösungsmitteln selbst können sehr große Unterschiede in der Racemisierungsgeschwindigkeit beobachtet werden<sup>2</sup>.

## V. Komplexverbindungen.

Da bei den Komplexverbindungen die Stärke der Bindung der einzelnen Liganden an das Zentralatom eine außerordentlich verschiedene sein kann, ist es ohne weiteres verständlich, daß in manchen Fällen solche Liganden sehr leicht abdissoziieren können und dadurch dann sterische Isomerisierungen eintreten.

### 1. Racemisierung.

Aus dem soeben erwähnten Grund tritt Autoracemisierung bei zahlreichen optisch aktiven Komplexverbindungen ein, Beobachtungen über katalytische Einflüsse sind dagegen selten. Die Mutarotation des *Beryllium-benzoylcamphers*<sup>3</sup> verläuft in Benzol langsam, in Aceton oder Chloroform sehr rasch und wird außerdem durch Piperidin und Benzoesäure beschleunigt, die des *Brucinsalzes der Beryllio-benzoylbrenztraubensäure*<sup>4</sup> wird in alkoholischer Lösung durch Quarzgefäße katalysiert und verläuft in Chloroform besonders schnell. Die Autoracemisierung des optisch-aktiven *Kalium-chromioxalats* ist in Aceton viel geringer als in Wasser<sup>5</sup>; die optisch aktiven *Acetyl-acetonato-* bzw. *Propionyl-acetonato-diäthylendiamin-kobalt-salze* werden beim Umkrystallisieren aus Wasser, nicht dagegen aus Alkohol, leicht racemisiert<sup>6</sup>.

### 2. *cis,trans*-Isomerisierung.

Auch bei *cis,trans*-isomeren Komplexverbindungen werden Übergänge durch verschiedene Mittel hervorgerufen, so in der Reihe der *Platinverbindungen*:

[Pt(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], die *cis*-Verbindung geht durch Erhitzen mit Alkohol auf 100° in die *trans*-Form über<sup>7</sup>.

[Pt py(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>], die *cis*-Form wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in die *trans*-Verbindung umgewandelt<sup>8</sup>.

[Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], durch Schütteln mit Wasser und Diäthylsulfid wandelt sich die *cis*- in die *trans*-Verbindung um<sup>9</sup>.

<sup>1</sup> TH. WAGNER-JAUREGG: Mh. Chem. 53/54, 796 (1929).

<sup>2</sup> Siehe dazu F. BELL, P. H. ROBINSON: J. chem. Soc. [London] 1927, 2234. — J. MEISENHEIMER, O. BEISSWENGER: Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 32 (1932). — W. H. MILLS, J. G. BRECKENRIDGE: J. chem. Soc. [London] 1932, 2209. — R. ADAMS: J. Amer. chem. Soc. 54, 2956, 4426, 4434 (1932); 55, 1649, 4230 (1933); 57, 1565 (1935).

<sup>3</sup> H. BURGESS, TH. M. LOWRY: J. chem. Soc. [London] 125, 2081 (1924).

<sup>4</sup> W. H. MILLS, R. A. GOTTS: J. chem. Soc. [London] 1926, 3121.

<sup>5</sup> A. WERNER: Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3063 (1912). — E. K. RIDEAL, W. THOMAS: J. chem. Soc. [London] 121, 196 (1922).

<sup>6</sup> A. WERNER, J. E. SCHWYZER, W. KARER: Helv. chim. Acta 4, 116 (1921).

<sup>7</sup> A. CAHOUS: J. prakt. Chem. (2) 2, 460 (1870).

<sup>8</sup> P. KLASON: Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1355 (1904).

<sup>9</sup> C. W. BLOMSTRAND: J. prakt. Chem. (2) 27, 192 (1883); 33, 352, 497 (1888).



In der Reihe der Kobaltverbindungen:

*Dichloro-tetrammin-kobalt(III)-chlorid*, durch Salzsäure wird das *cis*-Salz (Violetsalz) in das *trans*-Salz (Praseocsalz) umgelagert<sup>1</sup>.

*Dinitro-diäthylendiamin-kobalt(III)-nitrat*, die *cis*-Verbindung geht durch Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak unter Druck in das *trans*-Salz über<sup>2</sup>.

*Chloronitro-diäthylendiamin-kobalt(III)-nitrat*, der Übergang von der *cis*- zur *trans*-Verbindung findet beim Kochen mit Wasser statt<sup>3</sup>.

*Diäquo-diäthylendiamin-kobalt(III)-bromid*, das *cis*-Salz wird durch kurzes Kochen mit Kalilauge in die *trans*-Verbindung umgewandelt<sup>4</sup>.

*Dichloro-diäthylendiamin-kobalt(III)-chlorid*, Erhitzen in neutraler wässriger Lösung liefert aus der *trans*- die *cis*-Verbindung, während der umgekehrte Vorgang beim Erhitzen in salzsaurer Lösung eintritt<sup>5</sup>.

Bei dem *Tripikolato-kobalt(III)* wird die  $\beta$ -Form durch Erhitzen mit Wasser auf 160—180° teilweise in die  $\alpha$ -Form umgelagert<sup>6</sup>.

## B. Strukturelle Isomerisierungen.

Unter den Begriff strukturelle Isomerisierungen fallen strenggenommen nur solche Reaktionen, bei denen die Zahl der verschiedenen Atomarten im Molekül vor und nach der Reaktion die gleiche ist. Nach diesem Grundsatz ist im folgenden Verfahren, jedoch läßt es sich nicht vermeiden, daß in manchen Fällen auch andere Reaktionen in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden, wenn der Zusammenhang es fordert. Die Einteilung erfolgt nach den Atomarten, zwischen denen Atome oder Atomgruppen wandern, die Unterteilung nach den wandernden Atomen bzw. Atomgruppen selbst. Erfolgt die Wanderung mehrerer Atome von einem Atom weg zu anderen Atomen verschiedener Art, so ist die betreffende Isomerisierung nur unter einem Wanderungsschema aufgeführt, wobei stets der Wanderung von Kohlenstoff zu einem Heteroatom vor der Wanderung von Kohlenstoff zu Kohlenstoff der Vorzug gegeben wurde.

### I. Wanderungen zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff.

#### 1. Verschiebung von Mehrfachbindungen

Bei der Verschiebung von mehrfachen Bindungen wandern zwangsläufig Atome, die an die von dem Bindungswechsel betroffenen Atome gebunden sind. Es sind in diesem Abschnitt nur solche Verschiebungen aufgenommen, bei denen lediglich Wasserstoff wandert, sämtliche anderen Fälle sind bei der Wanderung der betreffenden Atome oder Atomgruppen eingereiht.

Bei den *aliphatischen Äthylenen* ist das einfachste Beispiel einer Verschiebung der Doppelbindung das Buten. *Buten-1* läßt sich durch neutrale Phosphate, Borate und Silicate, besonders durch Aluminiumphosphat auf Bimsstein oder Calciumoxyd bei 400—500° zu rund 90% in *Buten-2* überführen<sup>7</sup>. Die Umwandlung tritt mit 100proz. Orthophosphorsäure langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei höheren Temperaturen ein, mit 100proz. Orthophosphorsäure (1,6 Mol) + Aluminiumhydroxyd (1 Mol) bildet sich aus *Buten-1* bei 427°

<sup>1</sup> A. WERNER: Liebigs Ann. Chem. 386, 103 (1912).

<sup>2</sup> A. WERNER: Liebigs Ann. Chem. 386, 249 (1912).

<sup>3</sup> A. WERNER: Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1734 (1901).

<sup>4</sup> A. WERNER: Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 263 (1907).

<sup>5</sup> S. M. JÖRGENSEN: J. prakt. Chem. (2) 41, 448 (1890). — A. WERNER: Liebigs Ann. Chem. 386, 48, 107 (1912).

<sup>6</sup> H. LEY, K. FICKEN: Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 1134 (1917).

<sup>7</sup> Amer. P. 1914674, Chem. Zbl. 1933 II, 2053.

ein Butengemisch, das 70—80% Buten-2 enthält<sup>1</sup>. Auch durch Phosphorsäure auf Kieselgur wird Buten-1 in Buten-2 unter Druck langsam bereits bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei höheren Temperaturen umgewandelt, bei 249° und 7,8 Atm. werden 100% des letzteren erhalten<sup>1</sup>. Auch andere Katalysatoren sind bei normalem Druck wirksam, so bilden sich aus Buten-1 unter gleichen Bedingungen mit 70—72proz. **Überchlorsäure** bei 21° 21%, mit 75proz. wässriger **Benzolsulfonsäurelösung** bei 76° 13%, mit 75proz. wässriger **Zinkchloridlösung** bei 100° 5% Buten-2<sup>1</sup>. Geht man von reinem trans-Buten-2 aus, so erhält man daraus mit **Orthophosphorsäure** bei 100° neben 6,6% Buten-1 auch 6% cis-Buten-2<sup>1</sup>. Durch **Aluminiumsulfat** wird diese Isomerisierung bei 270—280° herbeigeführt<sup>2</sup>. Bei den *Pentenen* mit unverzweigter Kette ist lediglich festgestellt, daß das Penten-2 mit Aluminiumsulfat bei 350—450° und mit Phosphorsäure bei 525° keine Isomeren bildet<sup>3</sup>. Von den Isokohlenwasserstoffen ist die Isomerisierung des Isopropyläthylens zu Trimethyläthylen eingehend untersucht. Unter gleichen Bedingungen tritt die Verschiebung der Doppelbindung mit **Aluminiumoxyd** bei 450° zu 60% und bei 525—535° zu 80%, mit **Kieselsäure** bei 500—505° zu 45% ein, während ohne Katalysator bei 400 bis 500° die Umlagerung nur in Spuren erfolgt<sup>4</sup>. Unter anderer Bedingungen<sup>5</sup> erhält man mit **Aluminiumoxyd** bei 450° 10%, mit **Phosphorsäure** bei 500° 24% und mit **Aluminiumsulfat** bei 425° 47% Trimethyläthylen. Das Gleichgewicht dürfte praktisch vollständig auf der Seite des Trimethyläthylens liegen, da dieses unter den gleichen Bedingungen nicht in Isopropyläthylen umgewandelt wird<sup>4, 5</sup>. Mit steigender Kettenlänge tritt neben der Verschiebung der Doppelbindung auch Isomerisierung unter Veränderung des Kohlenstoffgerüsts ein, so daß die Verhältnisse kompliziert werden<sup>6</sup>. Aus Hexen-1 bilden sich mit **Aluminiumoxyd** bei 398° 11% Hexen-3, 6% Hexen-1 werden zurückerhalten, der Rest besteht aus verzweigten Kohlenwasserstoffen. Aus *trans-3-Methylpenten-2* erhält man mit **Aluminiumoxyd** bei 398° unter Verschiebung der Doppelbindung 5%, bei 440° 6% 2-Äthyl-buten-1, 70 bzw. 52% Ausgangsmaterial werden zurückerhalten, der Rest besteht jeweils aus anderen Isomerisierungsprodukten. Die entsprechenden Zahlen für **Thoriumoxyd** als Katalysator sind 19 bzw. 30% 2-Äthyl-buten-1 neben 70 bzw. 40% unverändertem Ausgangsmaterial. Ähnlich verhalten sich die entsprechenden *Heptene*. Andere Verhältnisse treten dagegen bei der Verwendung von **MoS<sub>3</sub>** als Katalysator auf. *Hexen-1* wird dadurch bei 350—400° und 40 Atm. Wasserstoff in beträchtlichem Umfange zu Hexen-2, in geringem Maße zu Hexen-3 isomerisiert; Isokohlenwasserstoffe werden nicht beobachtet<sup>7</sup>. Durch **Palladiumasbest** im Kohlendioxydstrom wird *2,6-Dimethylocten-7* bei 200° fast vollständig in *2,6-Dimethylocten-6* umgewandelt<sup>8</sup>.

Bei *aromatischen Kohlenwasserstoffen* mit ungesättigter Seitenkette hat die Doppelbindung die Tendenz, in Konjugation zum aromatischen Kern zu wandern. So geht *Allylbenzol* durch alkoholisches **Kali** bei 130°<sup>9</sup> oder noch besser durch Kochen mit **Kalikalk** ohne Lösungsmittel<sup>10</sup> in Propenylbenzol über. Dieselbe

<sup>1</sup> V. N. IPATIEFF, H. PINES, R. E. SCHAAD: J. Amer. chem. Soc. 56, 2696 (1934).

<sup>2</sup> A. GILLET: Bull. Soc. chim. Belgique 29, 192 (1920).

<sup>3</sup> J. F. NORRIS, R. REUTER: J. Amer. chem. Soc. 49, 2635 (1927).

<sup>4</sup> WL. IPATIEW: Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2004 (1903).

<sup>5</sup> J. F. NORRIS, R. REUTER: J. Amer. chem. Soc. 49, 2635 (1927).

<sup>6</sup> S. GOLDWASSER, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. 61, 1762 (1939).

<sup>7</sup> A. D. PETROW, A. P. MESCHTSCHERJAKOW, D. N. ANDREJEW: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1 (1935).

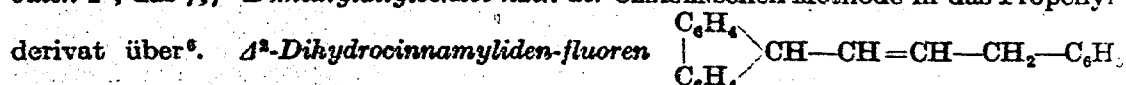
<sup>8</sup> N. D. ZELINSKY, R. J. LEWINA: Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1861 (1929).

<sup>9</sup> A. KLAGES: Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 2591 (1906).

<sup>10</sup> L. CLAISEN: J. prakt. Chem. (2) 105, 83 (1922).

Umlagerung läßt sich auch mit Palladium bei 300<sup>01</sup> oder mit Aluminiumoxyd bei 220—225<sup>02</sup> quantitativ erreichen, während mit Nickel auf Asbest bei 360<sup>0</sup> nur 28% Propenylbenzol entstanden<sup>2</sup>. Unter gleichen Bedingungen tritt die Umwandlung durch Chromoxyd bei 220<sup>0</sup> zu 93%, mit Eisen-3-oxyd bei 220<sup>0</sup> zu 72%, mit Ton bei 220<sup>0</sup> zu 26—35%, mit Silicagel bei 250—300<sup>0</sup> zu 43—58% und mit Aktivkohle bei 300<sup>0</sup> zu 38—42% ein<sup>3</sup>. Glasscherben sind bei 220—300<sup>0</sup> ohne Wirkung<sup>3</sup>.

In analoger Weise liefert  $\alpha$ -Allylnaphthalin<sup>4</sup> mit Aluminiumoxyd bei 300<sup>0</sup>  $\alpha$ -Propenyl-naphthalin, während *p*-Diallylbenzol<sup>4</sup> unter denselben Bedingungen 80—85% *p*-Propenyl-allyl-benzol und 15—20% *p*-Di-propenylbenzol ergibt. Auch in der Seitenkette substituierte Allylbenzole zeigen die Wanderung der Doppelbindung, so geht das 1-Phenylbuten-2 durch Kochen mit 20proz. äthylalkoholischer Kalilauge in 1-Phenylbuten-1<sup>5</sup>, das  $\gamma,\gamma'$ -Dimethylallylbenzol nach der CLAISENSCHEN Methode in das Propenyl-



wandelt sich durch Kochen mit Piperidin oder besser mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung unter Verschiebung der Doppelbindung in einen isomeren Kohlenwasserstoff um<sup>7</sup>.

Analog dem Allylbenzol lassen sich auch Allylphenol-alkyläther, nicht dagegen freie Allylphenole, nach CLAISEN<sup>6</sup> durch Kochen mit Kalikalk ohne Lösungsmittel in die entsprechenden Propenyl-derivate rasch und vollständig umwandeln. *p*-Methoxy-allylbenzol (Methylchavicol) geht durch äthylalkoholisches Kali in der Siedehitze in das *p*-Methoxy-propenylbenzol (Anethol) über<sup>8</sup>, genau so verhalten sich auch die Äther zweiwertiger Allylphenole wie *Safrol*, *Methyl-* und *Äthyl-eugenol* und *Äthyl-chavibetol*<sup>8, 9</sup>. Für die Umlagerung von freien Allylphenolen sind energischere Bedingungen notwendig, so erhält man aus *Eugenol* (3-Methoxy-4-oxy-allylbenzol) durch längeres Erhitzen mit amyalkoholischem Kali auf 140<sup>010</sup>, vollständiger durch kurzes Erhitzen mit Kaliumhydroxyd<sup>11, 12</sup> oder einem Gemisch von Natrium- und Kaliumhydroxyd<sup>12</sup> im Überschuß auf 220<sup>0</sup>, in Form des Kaliumsalzes in Glykol oder Glykoläthern in Gegenwart von Triäthanolamin auf 160<sup>013</sup>, sowie an einem platinieren Kohlekontakt bei 300<sup>014</sup> Isoeugenol (3-Methoxy-4-oxy-propenylbenzol).

Bei Allylphenol-alkyläthern, die in der Seitenkette substituiert sind, scheint die Isomerisierung schwerer einzutreten, so wird das 1-(*p*-Methoxyphenyl)-buten-2 durch längeres Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge nicht umgelagert<sup>15</sup>, dagegen liefert das 1-(*o*-Methoxyphenyl)-buten-2 beim Kochen mit Kalikalk (220—230<sup>0</sup>) glatt das ent-

<sup>1</sup> R. J. LEWINA, F. F. ZURIKOW: Chem. Zbl. 1936 I, 4289.

<sup>2</sup> R. JA. LEWINA: Chem. Zbl. 1937 II, 3596. Ebenso verhalten sich die drei Allyltoluole. <sup>3</sup> R. JA. LEWINA: Chem. Zbl. 1940 I, 2455.

<sup>4</sup> R. JA. LEWINA, L. JE. KARELOWA, I. A. ELJASCHBERG: Chem. Zbl. 1940 II, 3025.

<sup>5</sup> F. FICHTER, E. ALBER: J. prakt. Chem. (2) 74, 333 (1906).

<sup>6</sup> Siehe Ann. 10, S. 229.

<sup>7</sup> J. THIELE, F. HENLE: Liebigs Ann. Chem. 347, 310 (1906).

<sup>8</sup> J. F. EYKMAN: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 859 (1890).

<sup>9</sup> G. CIAMIGLIAN, P. SILBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 1159 (1890). Umlagerung mit Kaliumhydroxyd in Glykolen oder Monoglykoläthern unter Zusatz von Äthanolaminen bei 160—180<sup>0</sup>, E. P. 525705, Chem. Zbl. 1941 I, 3584. — Siehe dazu auch F. P. 863636, ebenda 1941 II, 2998.

<sup>10</sup> F. TIEMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2871 (1891).

<sup>11</sup> A. EINKORN, C. FREY: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2455 (1894).

<sup>12</sup> S. K. GOKKALE, J. J. SUDBOURGH, H. E. WATSON: Chem. Zbl. 1924 II, 324. Natriumhydroxyd allein bewirkt keine oder nur geringe Umlagerung.

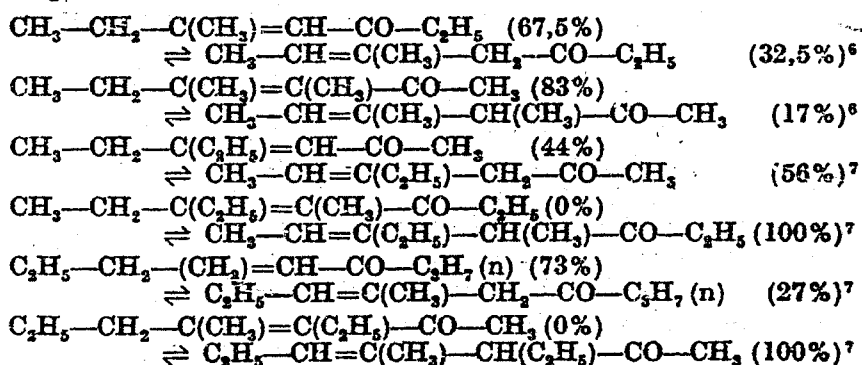
<sup>13</sup> T. F. WEST: J. Soc. chem. Ind. 59, 275 (1940).

<sup>14</sup> R. J. LEWINA: Chem. Zbl. 1937 I, 586.

<sup>15</sup> J. V. BRAUN, W. SCHIRMACHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 543 (1923).

sprechende Buten-1-derivat<sup>1</sup>. Auf der Ausbildung eines stärker konjugierten Systems beruht auch die Umwandlung des 3,4-Di-(4-methoxyphenyl)-pentens-2 durch Jod in das entsprechende Penten-3-derivat (Dimethyläther des Diäthylstilböstrols)<sup>2</sup>.

In der Reihe der *Ketone* tritt Wanderung der Doppelbindung sehr leicht ein bei den *Alkyl-allyl-ketonen*  $R-CO-CH_2-CH=CH_2$ , die durch Halogenwasserstoffsäuren in der Kälte, sowie durch 10proz. Schwefelsäure oder Piperidin in der Hitze in Alkyl-propenyl-ketone  $R-CO-CH=CH-CH_3$  übergehen<sup>3</sup>. Umgekehrt erhält man aus dem 3-Äthyl-hexen-(3)-on-(5) durch Kochen mit 25proz. Schwefelsäure das 3-Äthyl-hexen-(2)-on-(5)<sup>4</sup>. Eingehendere Untersuchungen an ungesättigten Ketonen mit Natriumäthylat als Katalysator<sup>4</sup> in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur zeigen, daß hierbei Gleichgewichte gebildet werden, deren Lage außerordentlich stark von Substituenten in der Kette abhängig ist. Während bei unverzweigten Ketonen die  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Verbindungen vollkommen in die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten überzugehen scheinen<sup>5</sup>, wird durch eine Verzweigung der Kette in  $\beta$ -Stellung nur eine teilweise Umlagerung erreicht. Ist gleichzeitig noch ein Substituent in  $\alpha$ -Stellung vorhanden, so wird das  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Keton noch mehr begünstigt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Wie das Gleichgewicht ist auch die Umlagerungsgeschwindigkeit sehr stark abhängig von den Substituenten in der Kette. Mineralsäuren<sup>8</sup> (siedende 20proz. Schwefelsäure und Mineralsäuren in wässrigem Alkohol bei 100°) sind ebenfalls katalytisch wirksam, die Wirksamkeit nimmt in der Reihe  $HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$  ab. Die Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie bei der Isomerisierung mit Alkoholat, doch ist die Zusammensetzung der Gleichgewichtsgemische eine andere. Eine Phenylgruppe in  $\beta$ -Stellung hat eine ähnliche Wirkung wie Alkyl, so lagern sich 3-Phenyl-hexen-(2)-on-(5) und 3-Phenyl-hexen-(3)-on-(5)<sup>9</sup> mit Natriumäthylat in Alkohol oder alkoholischer Kalilauge in der Kälte, sowie mit kochender 50proz. Schwefelsäure ineinander um.

<sup>1</sup> R. STOERMER, C. W. CHYDENIUS, E. SCHIRM: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 72, 77 (1924). <sup>2</sup> F. v. WESSELY, A. KLEEDORFER: Naturwiss. 27, 567 (1939).

<sup>3</sup> E. E. BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3) 33, 39 (1905).

<sup>4</sup> G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 127, 815 (1925).

<sup>5</sup> E. N. ECCOTT, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1930, 905. Umlagerung mit Schwefelsäure, mit Natriumäthylat läßt sich dies hier nicht prüfen, da damit hochsiedende Produkte entstehen.

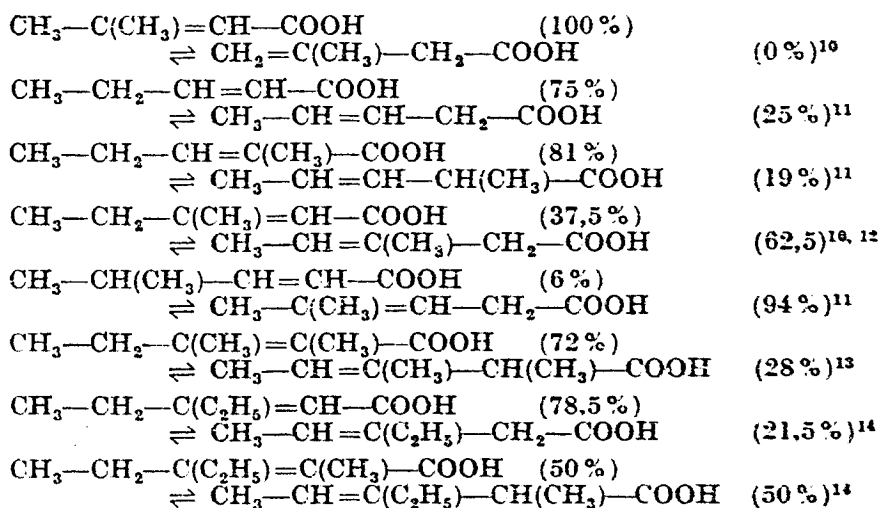
<sup>6</sup> A. E. ABBOTT, G. A. R. KON, R. D. SANKELL: J. chem. Soc. [London] 1928, 2514.

<sup>7</sup> G. A. R. KON, E. LETON: J. chem. Soc. [London] 1931, 2496.

<sup>8</sup> E. N. ECCOTT, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1930, 905. — G. A. R. KON K. S. NARGUND: Ebenda 1934, 623.

<sup>9</sup> G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD, G. W. G. MACLENNAN: J. chem. Soc. [London] 1932, 2452.

Verschiebungen der Doppelbindung sind bei ungesättigten *Carbonsäuren* häufig beobachtet, es ist vor allem hier die Umwandlung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren und ihren Derivaten in die  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Verbindungen, die durch Alkalihydroxyde, -carbonate, -acetate, Ammoniak, aliphatische Amine und Piperidin erreicht werden kann<sup>1, 2</sup>. Nicht wirksam sind Anilin, Pyridin, Chinolin und ähnliche Basen<sup>2</sup>. Bei den Säuren selbst wird die Doppelbindungsverschiebung nach FITTIG am besten durch 10—20stündiges Kochen mit einem großen Überschuß von 10proz. Natronlauge erreicht, sie ist nachgewiesen bei *Pentensäure*<sup>1</sup>, *Hexensäure*<sup>1</sup>, *Isoheptensäure*<sup>1</sup>, *Isooctensäure*<sup>1</sup>, *Phenylcrotonsäure*<sup>1</sup>,  *$\gamma$ -Benzylvinylelessigsäure*<sup>1</sup>, *Hydropiperinsäure*<sup>3</sup>; in einzelnen Fällen ist konzentriertere Lauge (*Hydromuconsäure*<sup>4</sup>,  *$\beta,\gamma$ -Diphenylvinylelessigsäure*<sup>5</sup>) oder sogar Schmelzen mit Alkalihydroxyd ( *$\alpha$ -Benzylcrotonsäure*  $\rightarrow$   *$\alpha$ -Benzalbuttersäure*)<sup>6</sup> erforderlich. Besonders leicht, schon in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, wird die *Vinylelessigsäure* in *Crotonsäure* umgewandelt<sup>7</sup>, und ebenso verhält sich die *Vinylchloressigsäure*<sup>8</sup>. Schon FITTIG<sup>9</sup> hat darauf hingewiesen, daß diese Umlagerungen nicht vollständig verlaufen, und neuere Untersuchungen haben bestätigt, daß es sich hier um Gleichgewichte handelt, die von beiden Seiten her erreicht werden und deren Lage stark von Verzweigungen in der Kohlenstoffkette abhängt, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:



<sup>1</sup> R. FITTIG: Liebigs Ann. Chem. 283, 47, 269 (1894). — J. THIELE: Ebenda 319, 148 (1901).

<sup>2</sup> J. THIELE: Liebigs Ann. Chem. 319, 148 (1901).

<sup>3</sup> R. FITTIG: Liebigs Ann. Chem. 216, 171 (1883); 227, 31 (1885).

<sup>4</sup> A. BAEYER, H. RUPE: Liebigs Ann. Chem. 256, 14 (1890).

<sup>5</sup> F. FICHTER, W. LATZKO: J. prakt. Chem. (2) 74, 331 (1906).

<sup>6</sup> F. FICHTER, E. ALBER: J. prakt. Chem. (2) 74, 333 (1906). Beide Säuren sind  $\alpha,\beta$ -ungesättigt, die Doppelbindung wandert hier in Konjugation zum Phenylkern.

<sup>7</sup> P. BRUYLANTS: Bull. Soc. chim. Belgique 33, 331 (1924).

<sup>8</sup> R. RAMBAUD: Bull. Soc. chim. France (5) 1, 1215 (1934).

<sup>9</sup> Liebigs Ann. Chem. 283, 50 (1894).

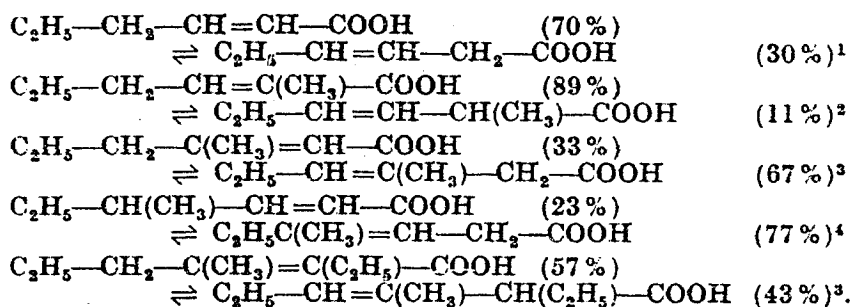
<sup>10</sup> G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 127, 616 (1925).

<sup>11</sup> A. A. GOFBERG, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1923, 2343. — Siehe auch D. J. G. IVES, R. H. KERLOGUE: Ebenda 1940, 1362.

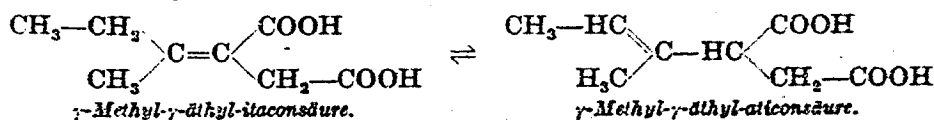
<sup>12</sup> G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD, J. M. WRIGHT: J. chem. Soc. [London] 1934, 599.

<sup>13</sup> G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD, G. W. G. MACLENNAN: J. chem. Soc. [London] 1932, 2452.

<sup>14</sup> G. A. R. KON, E. LETON, R. P. LINSTEAD, L. G. B. PARSONS: J. chem. Soc. [London] 1931, 1411.



Wie man sieht, beeinflußt eine in die Kette eintretende Alkylgruppe das Gleichgewicht sehr stark,  $\alpha$ -Substituenten begünstigen die  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Säure,  $\beta$ - und vor allem  $\gamma$ -Substituenten die  $\beta, \gamma$ -ungesättigte<sup>3</sup>. Außerdem haben die Substituenten einen großen Einfluß auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit;  $\alpha$ -Alkylgruppen haben beim Eintritt in die unverzweigte Kette eine geringe Wirkung, ist aber gleichzeitig ein  $\beta$ -Substituent vorhanden, dann wird die Umlagerung verzögert<sup>2</sup>. Ein Phenylrest in  $\beta$ -Stellung wirkt wie Alkyl<sup>5</sup>, in  $\gamma$ -Stellung scheint er jedoch die  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säure zu stabilisieren<sup>6</sup>. Die gegenseitige Umlagerung von  $\alpha, \beta$ - und  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säuren findet auch ohne Katalysatoren bei höheren Temperaturen (200° und darüber) statt, sie wird durch Lösungsmittel nicht oder nur in geringem Maße beschleunigt, wenn diese keine Zersetzung hervorrufen<sup>7</sup>. Alkalien erhöhen die Isomerisierungsgeschwindigkeit außerordentlich, Neutralsalze wirken schwächer; gibt man zu einer wässrigen Lösung der Säure Alkalilauge, dann nimmt die Geschwindigkeit zunächst zu, bis die Hälfte der Säure neutralisiert ist, und dann wieder ab, bis zur völligen Neutralisation, um dann bei weiterem Zusatz von Alkali sehr stark anzusteigen<sup>8</sup>. Bei den in der Zusammenstellung aufgeführten Säuren ist die Isomerisierung in der Regel mit 25proz. Kalilauge bei 100° durchgeführt, in manchen Fällen ist stärkere Lauge (bis zu 60%) bzw. höhere Temperatur notwendig. Für präparative Zwecke empfiehlt sich<sup>6</sup> im Gegensatz zu FITTIG ein kleiner Alkaliüberschuß in hoher Konzentration. Durch Erhitzen mit Alkalilauge tritt eine Wanderung der Doppelbindung auch bei ungesättigten *Dicarbonensäuren* ein, so bilden *Itaconsäure* einerseits und *Citraconsäure* (*cis*) bzw. *Mesaconsäure* (*trans*) andererseits unter diesen Bedingungen ein Gleichgewichtsgemisch<sup>8, 9, 10</sup>, das bei Verwendung von 25proz. Kalilauge bei ungefähr 100° 16% Itacon-, 15% Citracon- und 69% Mesaconsäure enthält<sup>10</sup>. Bei den höheren Homologen komplizieren sich die Verhältnisse noch dadurch, daß an dem Gleichgewicht auch die entsprechende *Aticonsäure* beteiligt ist<sup>9, 10</sup>, z. B.:



Im Gegensatz zu den  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säuren scheinen die  $\gamma, \delta$ -ungesättigten durch Alkalilauge keine Isomerisierung zu erleiden, jedenfalls wird die *Allyl-*

<sup>1</sup> E. N. ECCOTT, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1929, 2153.

<sup>2</sup> Siehe Anm. 13, S. 232. \* Siehe Anm. 14, S. 232.

<sup>3</sup> R. P. LINSTEAD, J. TH. W. MANN: J. chem. Soc. [London] 1930, 2064.

<sup>4</sup> J. D. A. JOHNSON, G. A. R. KON: J. chem. Soc. [London] 1926, 2748. — G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD, J. M. WRIGHT: Ebenda 1934, 599.

<sup>5</sup> R. P. LINSTEAD, L. TH. D. WILLIAMS: J. chem. Soc. [London] 1926, 2735.

<sup>6</sup> R. P. LINSTEAD, E. G. NOBLE: J. chem. Soc. [London] 1934, 614.

<sup>7</sup> A. DELISLE: Liebigs Ann. Chem. 269, 74 (1892).

<sup>8</sup> R. FITTIG: Liebigs Ann. Chem. 304, 117, 128; 305, 1 (1899).

<sup>10</sup> R. P. LINSTEAD, J. TH. W. MANN: J. chem. Soc. [London] 1931, 726.

essigsäure durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert<sup>1</sup>. Eine Ausnahme bildet das Verhalten der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Benzylcrotonsäure<sup>2</sup> und der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Benzylvinylessigsäure<sup>3</sup>, die mit heißer verdünnter Natronlauge in die  $\gamma, \delta$ -ungesättigten Säuren übergehen. In diesem Falle ist wohl die Ausbildung einer Konjugation zum Phenylkern die Ursache für die Wanderung der Doppelbindung. Unter energischeren Bedingungen (Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 210—230°) tritt auch bei ungesättigten Säuren, die die Doppelbindung weit entfernt von der Carboxylgruppe tragen, neben der Bildung anderer Reaktionsprodukte Isomerisierung ein, so geht die Undecylen-10-säure in die Undecylen-9-säure, die Ölsäure (Octadecen-9-säure) in Octadecen-5-säure über<sup>4</sup>. Die Verschiebung der doppelten Bindung in ungesättigten Carbonsäuren wird auch noch durch andere Mittel hervorgerufen, so tritt eine Isomerisierung von  $\alpha, \beta$ - bzw.  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säuren auch durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure ein<sup>5</sup>, die allerdings dann häufig sekundäre Veränderungen hervorruft. Vinylessigsäure geht beim Kochen mit 5proz. Schwefelsäure oder mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei 0° vollständig in Crotonsäure über<sup>6</sup>, Hexen-2-säure bildet mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff ein Gemisch von viel Hexen-3-säure und wenig Hexen-4-säure<sup>7</sup>, und aus Ölsäure entsteht beim Erhitzen mit Nickel auf Ton oder mit Ton allein auf 250° Octadecen-10-säure<sup>8</sup>.

Analoge Isomerisierungen treten bei den Derivaten der ungesättigten Carbonsäuren auf. So bilden die Ester der  $\alpha, \beta$ - bzw.  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Carbonsäuren unter der Einwirkung von Natriumalkoholat bei gewöhnlicher Temperatur ein Gleichgewichtsgemisch<sup>9, 10, 11</sup>, dessen Zusammensetzung wiederum stark von der Kettenverzweigung abhängig ist, Alkylreste in  $\beta$ -Stellung bewirken eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Esters, die durch einen Alkylrest in  $\alpha$ -Stellung wieder rückgängig gemacht wird<sup>10</sup>. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung ist ebenfalls weitgehend von den Substituenten in der Kette abhängig<sup>10</sup>. In manchen Fällen wird unter diesen Bedingungen die Anlagerung von Alkohol an die Doppelbindung als Nebenreaktion beobachtet, eine Reaktion, die auch bei der Isomerisierung von Dicarbonsäureestern (Itaconsäureester bzw. Citracon- und Mesaconsäureester) mit Hilfe von alkoholischer Kalilauge<sup>12</sup> stattfindet. Mit Natriumäthylat und anderen Basen bilden Isopropyliden- und Isopropenylmalonester ein Gleichgewicht, das fast vollständig auf der Seite der ersteren liegt<sup>13</sup>. Die Verschiebung der Doppelbindung läßt sich bei diesen Verbindungen wie bei den entsprechenden 1-Methylderivaten auch durch Raney-Nickel bei 180° erreichen<sup>13</sup>. Durch Kochen mit Natriumacetat in Essigsäure oder beim Behandeln mit Diäthylamin in absolutem Äther bei gewöhnlicher Temperatur endlich werden die Vinylchloroessigester vollkommen in  $\alpha$ -Chlorcrotonsäureester umgewandelt<sup>14</sup>, und auch andere  $\alpha, \beta$ - bzw.  $\beta, \gamma$ -ungesättigte

<sup>1</sup> R. FITZG: Liebigs Ann. Chem. 288, 63 (1894).

<sup>2</sup> J. BOUGAULT: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 152, 197 (1911).

<sup>3</sup> C. N. RIIBER: Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 2747 (1905).

<sup>4</sup> J. JEGROW: Chem. Zbl. 1915 I, 934.

<sup>5</sup> E. E. BLAISE, A. LUTTINGER: Bull. Soc. chim. France (3) 83, 816 (1905). — F. FICHTER, A. KIEFER, W. BRENOULLI: Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 4710 (1909).

<sup>6</sup> F. FICHTER, F. SONNEBORN: Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 940 (1902).

<sup>7</sup> C. D. NEMITZESCU, I. G. GAVAT, D. COCORA: Ber. deutsch. chem. Ges. 73, 233 (1940).

<sup>8</sup> K. H. BAUER, M. KRALLIS: Chem. Zbl. 1931 II, 1999.

<sup>9</sup> R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1929, 2498.

<sup>10</sup> G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD, G. W. G. MACLENNAN: J. chem. Soc. [London] 1932, 2454. <sup>11</sup> R. P. LINSTEAD, E. G. NOBLE: J. chem. Soc. [London] 1934, 610.

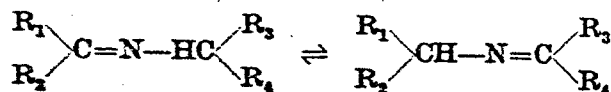
<sup>12</sup> E. H. COULSON, G. A. R. KON: J. chem. Soc. [London] 1932, 2568.

<sup>13</sup> A. C. COPE, E. M. HARDY: J. Amer. chem. Soc. 62, 3319 (1940).

<sup>14</sup> R. RAMBAUD: Bull. Soc. chim. France (5) 1, 1215, 1353, 1354 (1934).

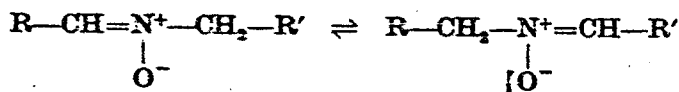
Ester werden in saurer Lösung (alkoholische Salz- oder Schwefelsäure) isomisiert<sup>1</sup>. Leicht verschiebbar ist die Doppelbindung bei ungesättigten *Lactonen* speziell den *Crotonlactonen* (z. B. Angelicalacton, Phenylcrotonlacton), durch Kochen mit Essigsäureanhydrid<sup>2</sup> oder durch Ammoniak und stark basische Amine, besonders Piperidin, sowie durch Alkalihydroxyde, -carbonate und -acetate in heißer alkoholischer Lösung<sup>3</sup>, wobei sich auch hier ein Gleichgewicht zwischen  $\Delta^1$ - und  $\Delta^2$ -Crotonlacton ausbildet. Ähnlich wie die Ester verhalten sich die  $\alpha, \beta$ - bzw.  $\beta, \gamma$ -ungesättigten *Nitrile*, die mit Natriumäthylat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ein Gleichgewichtsgemisch liefern; der Einfluß  $\gamma$ -ständiger Alkylreste auf die Lage des Gleichgewichts ist hier fast ebenso groß wie bei den entsprechenden Säuren<sup>4</sup>.

Eine Verschiebung der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung tritt bei *Schiff-schen Basen* vom Typ:



$R_1$  und  $R_2$ , aromatische Reste,  $R_3$  und  $R_4$ , Wasserstoff, aliphatische und aromatische Reste

mit Natriumäthylat in Alkohol bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur ein und führt zu einem Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Verbindungen<sup>5</sup>. Eine ähnliche Umlagerung ist bei *Oxim-N-äthern* der Zusammensetzung



unter dem Einfluß von Natriumäthylat in heißer alkoholischer Lösung beobachtet<sup>6</sup>.

Besondere Verhältnisse herrschen bezüglich der Wanderung von Doppelbindungen bei den *cyclischen Verbindungen*, da z. B. bei den Terpenen derartige Verschiebungen außerordentlich leicht eintreten und ganz allgemein Doppelbindungen in der Seitenkette die Neigung besitzen, zum Ring oder in den Ring hinein zu wandern. In der Reihe der *Kohlenwasserstoffe* geht das *Methylen-cyclobutan* an einem Aluminiumoxydkontakt bei 300° in 1-Methyl-cyclobuten-(1) über<sup>7</sup>, das auch bei 400° an demselben Kontakt neben anderen Produkten entsteht<sup>8</sup>. Dieselbe Isomerisierung findet auch mit Schwefelsäure, Bromwasserstoff oder Alkalien<sup>9</sup> sowie beim Erwärmen mit Natrium auf 180—185°<sup>10</sup> statt. Durch Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure bildet sich aus *Isopropylidencyclopentan* unter Wanderung der Doppelbindung in den Ring das 1-Isopropyl-cyclopenten-(1)<sup>11</sup>, während eine Verschiebung im Fünfring selbst beim 1,2-Di-

<sup>1</sup> G. A. R. KON, K. S. NARGUND: J. chem. Soc. [London] 1934, 623.

<sup>2</sup> J. THIELE, E. MAYR: Liebigs Ann. Chem. 306, 190, 196 (1899).

<sup>3</sup> J. THIELE: Liebigs Ann. Chem. 319, 148 (1901).

<sup>4</sup> A. KANDIAH, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1929, 2139. — R. A. LETCH, R. P. LINSTEAD: Ebenda 1932, 443.

<sup>5</sup> CH. K. INGOLD, CH. W. SHOPPER: J. chem. Soc. [London] 1929, 1199. —

CH. W. SHOPPER: Ebenda 1931, 1225. — CH. K. INGOLD, CH. L. WILSON: Ebenda 1933, 1493. — SHING KONG HSÜ, CH. K. INGOLD, CH. L. WILSON: Ebenda 1935, 1778.

— J. W. BAKER, W. S. NATHAN, CH. W. SHOPPER: Ebenda 1935, 1847. — G. T. BOBCHERDT, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 60, 3 (1938).

<sup>6</sup> R. BEHREND: Liebigs Ann. Chem. 265, 238 (1891). — C. NEUBAUER: Ebenda 298, 187 (1897). — F. WEGENER: Ebenda 314, 231 (1901).

<sup>7</sup> O. FILIPOW: J. russ. physik.-chem. Ges. 45, 1197 (1914).

<sup>8</sup> M. DOJARENKO: Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 2933 (1926).

<sup>9</sup> G. G. GUSTAVSON, zitiert bei 8.

<sup>10</sup> N. ZELINSKY, B. STSCHERRAK: J. russ. physik.-chem. Ges. 45, 379 (1913).

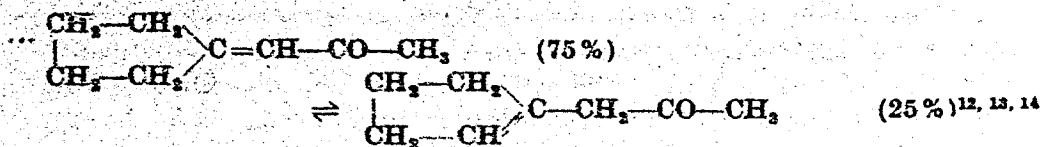
<sup>11</sup> O. WALLACE: Liebigs Ann. Chem. 358, 308 (1907).



*phenyl-3-p-tolyl-inden* durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge stattfindet, dabei entsteht zu 90% das 1-p-Tolyl-2,3-diphenylinden<sup>1</sup>. Viel zahlreicher sind die Beobachtungen bei den Derivaten des Cyclohexans, zu denen auch die einfachsten Terpene zu zählen sind. Verlagerungen von Doppelbindungen, vor allem von semicyclischen, treten hier unter der Einwirkung von starken Säuren oft schon in der Kälte ein. So geht das *Methylen-cyclohexan* durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure in 1-Methyl-cyclohexen-(1) über<sup>2</sup>, eine Umlagerung, die auch beim Erhitzen mit Chinoiinodhydrat auf 140° oder mit Benzoesäure auf 150—170° stattfindet<sup>3</sup>. Dasselbe Verhalten gegenüber siedender alkoholischer Schwefelsäure zeigen substituierte Methylen-cyclohexane (*Äthyliden-, Propyliden-, Isopropyliden-cyclohexan* und *Methyl-derivate (Menthene)*<sup>4</sup>, und mit dem gleichen Reagens lassen sich *Dipenten* und *Phellandren* in *Terpinen* überführen<sup>5</sup>. Mit Floridin bei 210—240° entsteht aus 1-Äthyliden-cyclohexen-(3) das 1-Äthyliden-cyclohexen-(2)<sup>6</sup>, und unter den gleichen Bedingungen bildet sich aus *Limonen* *Isolimonen*<sup>6</sup>. Auch die Umwandlung des  $\beta$ -*Carotins* in pseudo- $\alpha$ -*Carotin* durch Adsorption an Aluminiumoxyd beruht wahrscheinlich auf der Verschiebung einer Doppelbindung in einem der beiden hydroaromatischen Ringsysteme<sup>7</sup>. Mit der Wanderung einer semicyclischen Doppelbindung in das bicyclische Ringsystem ist die Isomerisierung des  $\beta$ -*Pinens* (*Nopinens*) in  $\alpha$ -*Pinen* verbunden, die beim Erhitzen mit Abietinsäure auf 160—170°, mit Stearinsäure auf 145°, mit Benzoesäure auf 128—130° (neben monocyclischen Terpenen) oder mit Trichlorphenol auf 145° stattfindet<sup>8</sup> und auch mit Palladium und Wasserstoff in Äther bei gewöhnlicher Temperatur<sup>9</sup> oder mit Tonscherben, getrockneten Permutiten, Bleich- und Fullererden, die mit Säuren und Wasser vorbehandelt sind, bei 150° erreicht werden kann<sup>10</sup>.

Bei den cyclischen *Alkoholen* wird das *Allocholesterin* in Äther durch Schütteln mit Platin in Stickstoffatmosphäre in *Cholesterin* umgewandelt<sup>11</sup>.

In der Reihe der cyclischen *Ketone* sind Doppelbindungsverschiebungen sowohl bei solchen Verbindungen, die die Ketogruppe außerhalb, als auch bei solchen, die sie innerhalb des Ringsystems tragen, beobachtet. Bei den ersteren sind die Gleichgewichte, die aus  $\alpha,\beta$ - bzw.  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketonen mit Natriumalkoholaten in *Alkoholen* bei gewöhnlicher Temperatur entstehen, eingehend untersucht, es ergibt sich dabei folgendes Bild:



<sup>1</sup> C. F. KOELSCH: J. Amer. chem. Soc. 56, 1337 (1934).

<sup>2</sup> O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 359, 292 (1908).

<sup>3</sup> A. FAWORSKY, I. BORGMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4863 (1907).

<sup>4</sup> O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 360, 26 (1908); Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 2504 (1906).

<sup>5</sup> O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 239, 15, 44 (1887); 252, 102 (1889).

<sup>6</sup> J. M. SLOBODIN: Chem. Zbl. 1937 I, 1933.

<sup>7</sup> A. E. GILLAM, M. S. EL RIDI: Biochemic. J. 30, 1735 (1936).

<sup>8</sup> G. AUSTRERWEIL: Bull. Soc. chim. France (4) 39, 695, 1643 (1926). — Siehe auch M. DELÉPINE: Ebenda (4) 35, 1643 (1924) u. folg. Arb.

<sup>9</sup> F. RICHTER, W. WOLFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1733 (1926).

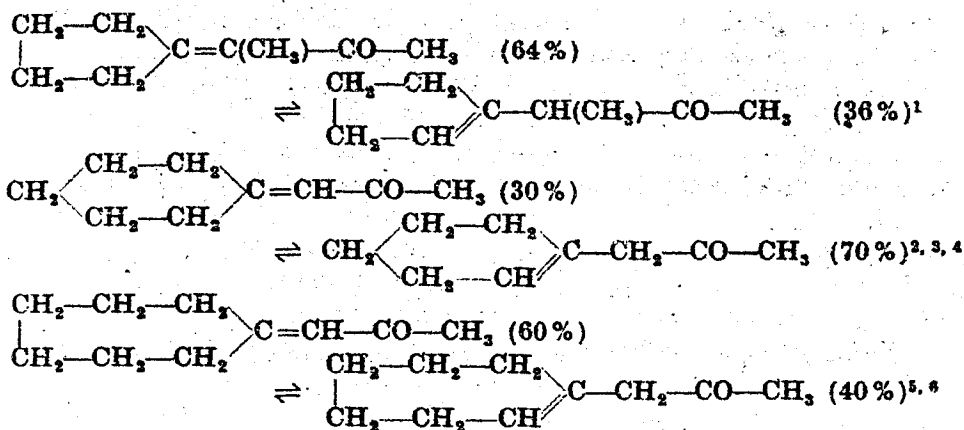
<sup>10</sup> F. P. 704809, Chem. Zbl. 1931 II, 1195.

<sup>11</sup> A. WINDAUS: Liebigs Ann. Chem. 453, 105 (1927).

<sup>12</sup> A. H. DICKINS, W. E. HUGH, G. A. R. KON: J. chem. Soc. [London] 1929, 572.

<sup>13</sup> G. A. R. KON: J. chem. Soc. [London] 1930, 1616.

<sup>14</sup> G. A. R. KON, R. S. THAKUR: J. chem. Soc. [London] 1930, 2217.



Die Lage des Gleichgewichts ist abhängig von den Substituenten in  $\alpha$ -Stellung zur Ketogruppe und vom Ringsystem, auch die Umlagerungsgeschwindigkeiten sind unter gleichen Bedingungen sehr verschieden. Über weitere Ketone dieser Art vgl.<sup>2,7</sup> Vergleicht man verschiedene Natriumalkoholate, so ergibt sich bezüglich der Umlagerungsgeschwindigkeit folgende Reihe: Isopropylat > Propylat > Äthylat > Methylat<sup>3</sup>. Wässrig-alkoholische n-Salzsäure und Schwefelsäure wirken bei 100° auf *Cyclohexyldenaceton* bzw. *Cyclohexen-(1)-ylaceton* ebenfalls umlagernd, wenn auch nicht so stark wie Alkoholate, 2 n-alkoholische Oxalsäure wirkt bedeutend schwächer<sup>8</sup>. Bei den Ketonen, die die Ketogruppe innerhalb des Rings tragen, sind folgende Beispiele zu erwähnen: 4,5-Diphenyl-1,3-dimethyl-cyclopenten-(5)-on-(2) geht mit alkoholischer Salzsäure bei 100° unter Wanderung der Doppelbindung im Ring über in 4,5-Diphenyl-1,3-dimethyl-cyclopenten-(4)-on-(2)<sup>9</sup>, bei *Dihydrocarvon* tritt mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte<sup>10</sup> oder mit verdünnter Schwefelsäure<sup>11</sup> oder Ameisensäure<sup>12</sup> in der Hitze eine Verschiebung der Doppelbindung in den Ring ein unter Bildung von Carvenon, und dasselbe ist der Fall bei *Carvon*, das beim Erhitzen mit Phosphorsäure<sup>13</sup> oder Kaliumhydroxyd<sup>13</sup>, bei gelindem Erwärmen mit Phosphoroxchlorid<sup>14</sup>, beim Kochen mit Ameisensäure<sup>12</sup> oder durch Erhitzen mit palladiniertes Holzkohle auf 230°<sup>15</sup> in Carvacrol umgewandelt wird. Besonders empfindlich gegen katalytische Einflüsse ist das *Isopulegon*, das durch geringe Mengen Natriumalkoholat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur rasch in Pulegon umgelagert wird<sup>16,17</sup>; das Gleichgewicht liegt so gut wie quan-

<sup>1</sup> Siehe Anm. 14, S. 236.

<sup>2</sup> A. H. DICKINS, W. E. HUGH, G. A. R. KON: J. chem. Soc. [London] 1928, 1630.

<sup>3</sup> G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1929, 1269.

<sup>4</sup> R. P. LINSTEAD, E. G. NOBLE: J. chem. Soc. [London] 1934, 610.

<sup>5</sup> Siehe Anm. 13, S. 236.

<sup>6</sup> W. E. HUGH, G. A. R. KON, TH. MITCHELL: J. chem. Soc. [London] 1929, 1435.

<sup>7</sup> Siehe Anm. 12, S. 236.

<sup>8</sup> G. A. R. KON: J. chem. Soc. [London] 1931, 248.

<sup>9</sup> F. R. JAPP, W. MATTLAND: J. chem. Soc. [London] 85, 1487 (1904).

<sup>10</sup> A. v. BAeyer: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1921 (1894).

<sup>11</sup> O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 236, 130 (1895).

<sup>12</sup> F. KLAGES: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1516 (1899).

<sup>13</sup> SCHWEIZER: J. prakt. Chem. (1) 24, 262 (1841). — C. VÖLCKEL: Liebigs Ann. Chem. 85, 246 (1853). — A. KÉKULÉ, A. FLEISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 1088 (1873). — A. REYCHLER: Bull. Soc. chim. France (3) 7, 31 (1892).

<sup>14</sup> E. KREYSLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 1704 (1885).

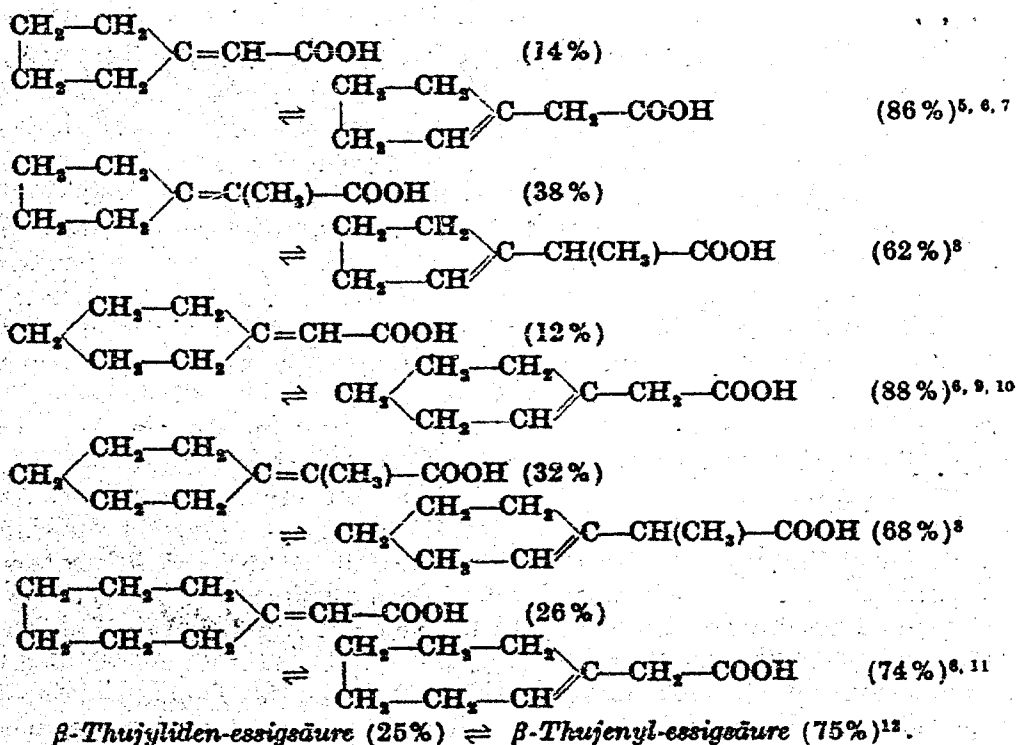
<sup>15</sup> R. P. LINSTEAD, K. O. A. MICHAELIS, S. L. S. THOMAS: J. chem. Soc. [London] 1940, 1139.

<sup>16</sup> W. E. HUGH, G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1927, 2585.

<sup>17</sup> R. P. LINSTEAD, E. G. NOBLE: J. chem. Soc. [London] 1934, 610.

titativ auf der Seite des letzteren. Langsamer wirkt Bariumhydroxyd in Alkohol oder Wasser<sup>1, 2</sup>, noch langsamer Natriumcarbonat und Piperidin in Alkohol<sup>1</sup>. Alkoholische Schwefelsäure hat in der Kälte nur einen geringen Einfluß, lagert jedoch in der Hitze rasch um<sup>1, 3</sup>, und auch schwächere Säuren wie Trichloressigsäure isomerisieren in nichtwässrigen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Umwandlung in Chloroform rascher verläuft, als in Aceton und Acetonitril<sup>4</sup>.

Von den cyclischen Carbonsäuren sind am besten untersucht die  $\alpha, \beta$ - bzw.  $\beta, \gamma$ -ungesättigten cyclischen Essigsäuren, die analog den aliphatischen Säuren durch Erhitzen mit 25–60proz. Alkallilauge auf 100° und höher in ein Gleichgewichtsgemisch umgelagert werden, dessen Zusammensetzung vom Ringsystem und den Substituenten abhängig ist, z. B.:



Eine Methylgruppe in der  $\alpha$ -Stellung bewirkt eine starke Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Verbindung und setzt die Isomerisierungsgeschwindigkeit herab, Methyl im Kern (*o*, *m* und *p*) hat dagegen nur einen geringfügigen Einfluß<sup>8</sup>. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die Ester der cyclischen Essigsäuren, die viel leichter, schon durch Natriumalkoholat in

<sup>1</sup> Siehe Anm. 16, S. 237.

<sup>2</sup> F. TIEMANN, R. SCHMIDT: Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 29 (1897). — C. HARRIES, G. RÖDER: Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 3371 (1899).

<sup>3</sup> G. A. R. KON: J. chem. Soc. [London] 1931, 248.

<sup>4</sup> G. A. R. KON, K. S. NARGUND: J. chem. Soc. [London] 1934, 623.

<sup>5</sup> G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 127, 616 (1925).

<sup>6</sup> G. A. R. KON, C. J. MAY: J. chem. Soc. [London] 1927, 1549.

<sup>7</sup> A. A. GOLDBERG, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1928, 2343.

<sup>8</sup> G. A. R. KON, R. S. TEAKUR: J. chem. Soc. [London] 1930, 2217.

<sup>9</sup> R. M. BEESLEY, CH. K. INGOLD, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] 107, 1080 (1915).

<sup>10</sup> R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1927, 2579.

<sup>11</sup> W. E. HUGH, G. A. R. KON, TH. MITCHELL: J. chem. Soc. [London] 1929, 1435.

<sup>12</sup> W. E. HUGH, G. A. R. KON: J. chem. Soc. [London] 1927, 2594.

Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur isomerisiert werden. Die entsprechenden Zahlen für das Gleichgewicht  $\alpha, \beta \rightleftharpoons \beta, \gamma$ -ungesättigter Äthylester der ersten vier Säurepaare aus obiger Zusammenstellung sind: 60% : 40%<sup>1</sup> (Methylester 65% : 35%<sup>2</sup>), 88% : 12%<sup>1</sup>, 38% : 62%<sup>3</sup> und 5% : 95%<sup>1</sup>. Eine Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung verschiebt beim Cyclopentanderivat das Gleichgewicht auf die Seite des  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Esters, während sie beim Cyclohexanderivat umgekehrt wirkt; die Isomerisierungsgeschwindigkeiten sind unter gleichen Bedingungen bei den einzelnen Estern sehr verschieden. Saure Katalysatoren, wie heiße alkoholische Salzsäure und Schwefelsäure<sup>4</sup> oder feuchtes Kaliumbisulfat in der Hitze<sup>5</sup>, sind ebenfalls wirksam, die Gleichgewichtsgemische besitzen in diesem Falle eine etwas andere Zusammensetzung als mit Alkoholat<sup>4</sup>. Die gegenseitige Umwandlung von *Cyclopentyliden-* bzw. *Cyclopenten-(1)-yl-malonester* kann durch Erhitzen mit Raney-Nickel auf 180° erreicht werden<sup>6</sup>. Auch die von den cyclischen Essigsäuren sich ableitenden *Nitrile* lassen sich leicht, durch Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur isomerisieren<sup>7</sup>, die Gleichgewichte liegen hier überwiegend auf der Seite des  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Nitrils. In der Reihe der cyclischen *Dicarbonsäuren* geht die  $\Delta^1$ -Tetrahydro-*o*-phthalsäure durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser in die  $\Delta^2$ -Verbindung über<sup>8</sup>, durch Kochen mit Kalilauge wird die  $\Delta^1$ - und  $\Delta^4$ -Tetrahydroisophthalsäure in die  $\Delta^3$ -Verbindung umgewandelt<sup>9</sup>, und durch Kochen mit Natronlauge oder durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180° wird die  $\Delta^2$ -Tetrahydroterephthalsäure zur  $\Delta^1$ -Säure isomerisiert<sup>10</sup>. Die  $\Delta^{2,4}$ - und  $\Delta^{3,5}$ -Dihydro-*o*-phthalsäure gehen durch Kochen mit Natronlauge in die  $\Delta^{2,6}$ -Säure über<sup>11</sup>,  $\Delta^{2,6}$ - und  $\Delta^{2,4}$ -Säure bilden unter diesen Bedingungen ein Gleichgewichtsgemisch, und unter den gleichen Bedingungen werden  $\Delta^{1,3}$ -,  $\Delta^{1,5}$ - und  $\Delta^{2,5}$ -Dihydroterephthalsäure in die  $\Delta^{1,4}$ -Säure umgewandelt<sup>12</sup>. Von den *heterocyclischen Verbindungen* ist noch die Umlagerung der 2,6-Epoxy-hepten-(3)-carbonsäure-(3) beim Erhitzen des Natriumsalzes in Wasser mit Raney-Nickel auf 160° in die Hepten-(2)-verbindung zu erwähnen<sup>13</sup>.

In den vorhergehenden Abschnitten sind gelegentlich schon Verbindungen abgehandelt worden, die mehrere Doppelbindungen im Molekül enthalten, soweit es der Zusammenhang erfordert. Die Mehrzahl dieser Verbindungen soll jedoch erst im folgenden besprochen werden, da die wichtigsten von ihnen, namentlich solche mit konjugierten oder gehäuften Doppelbindungen, in ihren Umlagerungen eng mit den Acetylenen zusammenhängen. *Kohlenwasserstoffe mit isolierten Doppelbindungen* haben die Neigung, unter Wanderung der Doppelbindungen in solche mit *konjugierten* Doppelbindungen überzugehen, so wird *Hexadien-(1,5)* (Diallyl) durch alkoholische Kalilauge bei 170—180°<sup>14</sup>, durch

<sup>1</sup> G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD, G. W. G. MACLENNAN: J. chem. Soc. [London] 1932, 2454.

<sup>2</sup> R. P. LINSTEAD, E. G. NOBLE: J. chem. Soc. [London] 1934, 610.

<sup>3</sup> G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1929, 1269.

<sup>4</sup> G. A. R. KON, K. S. NARGUND: J. chem. Soc. [London] 1934, 623.

<sup>5</sup> ST. F. BIRCH, G. A. R. KON, W. ST. G. P. NORRIS: J. chem. Soc. [London] 123, 1361 (1923).

<sup>6</sup> A. C. COPE, E. M. HARDY: J. Amer. chem. Soc. 62, 3319 (1940).

<sup>7</sup> A. KANDIAH, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1929, 2139. — R. P. LINSTEAD, E. G. NOBLE: Ebenda 1934, 610.

<sup>8</sup> A. BAEYER: Liebigs Ann. Chem. 258, 209 (1890).

<sup>9</sup> W. H. PERKIN, S. S. PICKLES: J. chem. Soc. [London] 87, 293 (1905).

<sup>10</sup> A. BAEYER: Liebigs Ann. Chem. 251, 308, 309 (1889).

<sup>11</sup> A. BAEYER: Liebigs Ann. Chem. 249, 194, 201 (1892).

<sup>12</sup> A. BAEYER: Liebigs Ann. Chem. 251, 272 (1889).

<sup>13</sup> M. DÉLÉPINE, A. WILLEMART: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 211, 313 (1940).

<sup>14</sup> A. FAWORSKY: J. prakt. Chem. (2) 44, 216, 227 (1891).

Floridin bei 325<sup>01</sup>, durch plattinierte Kohle bei 300<sup>02</sup>, durch Aluminiumoxyd bei 300<sup>03</sup> oder durch Chromoxyd bei 225—250<sup>04</sup> in Hexadien-(2,4) (Dipropenyl) und unter denselben Bedingungen<sup>1, 5</sup> sowie durch Calciumammoniakat<sup>6</sup> 2,5-Dimethylhexadien-(1,5) in 2,5-Dimethylhexadien-(2,4) umgelagert. Kohlenwasserstoffe mit kumulierten Doppelbindungen (Allene) werden zum Teil in solche mit konjugierten Doppelbindungen, zum Teil in Acetylene isomerisiert und umgekehrt. Allen und Methylacetylen bilden am Floridinkontakt bei höheren Temperaturen ein Gleichgewicht, das bei 325<sup>0</sup> bei 61,5% des letzteren und 38,5% des ersteren liegt<sup>7</sup>, daneben treten Polymerisation und andere Nebenreaktionen ein. Methylallen wird durch Floridin bei 330<sup>0</sup> nur schwierig in Butadien-(1,3) (21%) und Äthylacetylen (4%) umgewandelt<sup>8</sup>, während Äthylacetylen mit Floridin bei 275<sup>0</sup> ein Gemisch von viel Methylallen und wenig Butadien-(1,3) liefert und Dimethylacetylen bei 275—285<sup>0</sup> weit schwieriger zu Äthylacetylen (5—14%) und Methylallen (37%) isomerisiert wird<sup>9</sup>. Asymmetrisches Dimethylallen bildet dagegen mit demselben Katalysator schon bei 280<sup>0</sup> 20% Isopren neben wenig Isopropylacetylen, mit steigender Temperatur nimmt die Menge des letzteren zu, so daß man bei 334<sup>0</sup> 20% Isopren und 60% Isopropylacetylen erhält<sup>10</sup>. Isopren neben wenig Isopropylacetylen entsteht auch aus asymmetrischem Dimethylallen mit Chinolinbromhydrat in Chinolin bei 130—135<sup>011</sup> oder an einem Kontakt aus erhitzter Tonerde bei vermindertem Druck<sup>12</sup>. Beim Erhitzen mit Natrium auf 100<sup>0</sup> erhält man dagegen ausschließlich Isopropylacetylen<sup>13</sup>, allerdings in Gestalt seines Natriumderivats. Dieses geht andererseits wieder mit alkoholischer Kalilauge bei 150<sup>0</sup> in asymmetrisches Dimethylallen über<sup>14</sup>, während am Tonerdekontakt bei 400<sup>0</sup> und 50 mm Druck Isopren entsteht<sup>15</sup>. Umgekehrt wirkt Floridin bei 2,4-Dimethylpentadien-(1,3), das bei 170—200<sup>0</sup> fast vollständig in Tetramethylallen verwandelt wird<sup>16</sup>, Cyclohexylidenäthylen (Allentyp) geht beim Erhitzen mit Benzoesäure auf 170<sup>0</sup> in 1-Vinylcyclohexen-(1), mit Natrium auf 100<sup>0</sup> in Cyclohexylacetylen über, während letzteres mit alkoholischer Kalilauge bei 140<sup>0</sup> wieder Cyclohexylidenäthylen liefert<sup>17</sup>. Auch bei halogenierten Kohlenwasserstoffen sind ähnliche Umlagerungen beobachtet, so geht 1-Chlor-3-methylpentadien-(1,2) mit Kupferchlorür, Ammonchlorid und Salzsäure in 1-Chlor-3-methylpentadien-(1,3) über<sup>18</sup>. Viel einfacher liegen die Verhältnisse bei Acetylenen mit unverzweigter Kette<sup>19</sup> bzw. solchen, die einen alicyclischen Rest nicht in Nachbarschaft zur Acetylenbindung oder einen aromatischen Rest enthalten. Hier gilt ganz allgemein, daß Acetylene mit endständiger Dreifachbindung (Butin-1, Pentin-1, Heptin-1, Octin-1, Dipropargyl usw.) beim Erhitzen

<sup>1</sup> S. W. LEBEDEV, J. M. SLOBODIN: Chem. Zbl. 1934 II, 3741.

<sup>2</sup> R. J. LEWINA: Chem. Zbl. 1937 I, 586.

<sup>3</sup> R. J. LEWINA: Chem. Zbl. 1937 II, 3596.

<sup>4</sup> R. J. LEWINA, P. J. KIRJUSCHOW: Chem. Zbl. 1940 I, 2454.

<sup>5</sup> Siehe Ann. 14, S. 239.

<sup>6</sup> B. A. KASANSKI, N. F. GLUSCHNEW: Chem. Zbl. 1940 I, 2308.

<sup>7</sup> J. M. SLOBODIN: Chem. Zbl. 1937 I, 4491.

<sup>8</sup> J. M. SLOBODIN: Chem. Zbl. 1936 II, 3089.

<sup>9</sup> J. M. SLOBODIN: Chem. Zbl. 1938 II, 1559.

<sup>10</sup> J. M. SLOBODIN: Chem. Zbl. 1935 II, 1335.

<sup>11</sup> L. KUTSCHEROW: Chem. Zbl. 1914 I, 753.

<sup>12</sup> DRP. 251216, Chem. Zbl. 1912 II, 1244.

<sup>13</sup> A. FAWORSKY: J. prakt. Chem. (2) 37, 423 (1888).

<sup>14</sup> A. FAWORSEY: J. prakt. Chem. (2) 37, 391 (1888).

<sup>15</sup> DRP. 268102, Chem. Zbl. 1914 I, 308.

<sup>16</sup> J. M. SLOBODIN: Chem. Zbl. 1937 I, 4491.

<sup>17</sup> W. JEGOROWA: Chem. Zbl. 1913 I, 1010.

<sup>18</sup> T. A. FAWORSKAJA, A. I. SACHAROWA: Chem. Zbl. 1940 II, 1567.

<sup>19</sup> Abgesehen von Floridin als Katalysator, siehe oben bei Äthylacetylen.

mit alkoholischer Kalilauge auf 150—170<sup>01</sup>, mit Natronkalk im Eisenrohr auf 360—420<sup>02, 3</sup> oder mit Bimsstein im Eisenrohr auf 350<sup>03</sup> ganz oder teilweise in Methyl-alkyl-acetylene (Butin-2, Pentin-2, Heptin-2, Octin-2, Dimethyl-diacytylen usw.) übergehen. Umgekehrt wandert die Dreifachbindung beim Erhitzen mit Natrium auf 100—160<sup>04</sup> oder besser mit Natriumamid auf 100—170<sup>05</sup> an das Ende der Kette, und man erhält aus *Butin-2*, *Pentin-2*, *Hexin-2*, *Octin-2*, *Nonin-2*, *3-Phenyl-propin-2*, *4-Cyclohexyl-butin-2*, *5-Cyclohexyl-pentin-2*, *6-Cyclohexyl-hexin-2* usw. in überwiegender Menge die 1-Verbindungen in Gestalt der Natriumderivate, mit Natriumamid geht sogar *Octin-3* in *Octin-1* über.

## 2. Wanderung von Alkyl- und Arylresten

(Änderung des Kohlenstoffgerüsts, Isomerisierung unter Bildung, Sprengung und Änderung eines Ringsystems).

Für die Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts werden eine große Anzahl von Katalysatoren verwendet. In erster Linie kommt hierfür Aluminiumchlorid in Frage, das in Gegenwart geringer Mengen von Wasser oder Chlorwasserstoff seine größte Wirksamkeit entfaltet<sup>6</sup> und vorteilhaft bei niederen Temperaturen und normalem oder schwach erhöhtem Druck angewandt wird, da es gleichzeitig spaltend auf die Kohlenwasserstoffe wirkt und diese Wirkung vornehmlich bei höheren Temperaturen entfaltet. Aluminiumbromid wirkt in der Regel zu heftig, so daß die spaltende und polymerisierende Wirkung in den Vordergrund tritt. Auch andere Chloride wie Eisenchlorid und Zinkchlorid kommen in Frage. Von Katalysatoren, die bei höheren Temperaturen, vielfach in Verbindung mit Druck und Zusatz von Wasserstoff angewandt werden, sind zu nennen: Aluminiumoxyd, Thoroxyd, Kieselsäure und Silicate, Phosphorsäure auf Silicaten, Kupferoxyd und Molybdän-sulfide.

Bei den gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist der einfachste Fall einer derartigen Isomerisierung beim *n-Butan* gegeben, das durch Aluminiumchlorid + Chlorwasserstoff bei 150—175° und 30—35 at<sup>7, 8</sup> zu einem beträchtlichen Anteil in Isobutan umgewandelt wird, nebenbei bilden sich als Spaltprodukte die niederen Paraffine. Die Isomerisierung führt zu einem Gleichgewicht, das mit AlCl<sub>3</sub> + HCl unter Druck bei 60° (flüssige Phase) 63%, bei 100° (flüssige Phase) 66% und bei 140° (Gasphase) 59% Isobutan enthält<sup>9</sup>. Unter anderen Bedingungen ist der Isobutangehalt im Gleichgewicht mit AlCl<sub>3</sub> + CuSO<sub>4</sub> + 2HCl bei 70° (flüssige Phase) 79%, mit AlCl<sub>3</sub> + HCl bei 110°

<sup>1</sup> A. FAWORSKY: J. prakt. Chem. (2) 37, 382 (1888); 44, 229 (1889). — A. BÉHAL: Bull. Soc. chim. France (2) 49, 581 (1888); Ann. Chimie (6) 15, 408 (1888). — F. KRAFFT Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2243 (1892); 29, 2232 (1896).

<sup>2</sup> A. J. HILL, F. TYSON: J. Amer. chem. Soc. 50, 172 (1928).

<sup>3</sup> H. H. GUEST: J. Amer. chem. Soc. 50, 1744 (1928).

<sup>4</sup> A. FAWORSKY: J. prakt. Chem. (2) 37, 417 (1888). — F. KRAFFT, L. REUTER: Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2243 (1892). — A. BÉHAL: Bull. Soc. chim. France (2) 50, 629 (1888).

<sup>5</sup> M. BOURGUEL: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 178, 1984 (1924); Ann. Chimie (10) 3, 191, 325 (1925); Bull. Soc. chim. France (4) 41, 192 (1927).

<sup>6</sup> C. D. NENITZESCU, I. P. CANTUNIARI: Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1098 (1933). — A. L. GLASEBROOK, N. E. PHILLIPS, W. G. LOVELL: J. Amer. chem. Soc. 58, 1944 (1936). Auch Zusatz von Alkylchloriden wirkt aktivierend.

<sup>7</sup> V. N. IPATIEFF, A. v. GROSSE: Ind. Engng. Chem. 28, 461 (1936).

<sup>8</sup> F. P. 823595, Chem. Zbl. 1938 I, 3993. Auch Chloride des Zn, Sn, Fe, Zr, Be, Nb, Ta und B können angewandt werden.

<sup>9</sup> G. C. A. SCHUIT, H. HOOG, J. VERHEUS: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 793 (1940), dort (S. 807) sind noch die Befunde anderer Autoren über die Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

(Gasphase) 72%, 130° 67%, 150° 63% und 180° 58%<sup>1</sup>. Mit Aluminiumbromid bildet sich bei 27° und 3 at in über zwei Monaten ein Gleichgewicht aus, das rund 80% Isobutan enthält<sup>2</sup>. Die Umwandlung von *n*-Pentan in Isopentan läßt sich ebenfalls mit Aluminiumbromid bei Zimmertemperatur zu 56% erreichen. Zusätze von Wasser oder Bromwasserstoff erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit, nebenbei bilden sich Spalt- und Polymerisationsprodukte<sup>3</sup>. Aluminiumchlorid wirkt träger und nur bei Zusatz von Wasser oder Alkylchloriden auf siedendes Pentan oder bei 40° und höheren Temperaturen unter Druck ein, es entstehen dabei aber nur 13% Isopentan neben 34% Butan + Isobutan<sup>3</sup>, mit Aluminiumchlorid auf Aktivkohle und Chlorwasserstoff bei 200° und 30 at können 27% Isopentan erhalten werden<sup>4</sup>. Die Nebenreaktionen können durch Hinzufügen von Wasserstoff weitgehend unterdrückt werden<sup>5</sup>, das Gleichgewicht liegt so bei 80° und 20 at Wasserstoff mit AlCl<sub>3</sub> + HCl als Katalysator bei 82% Isopentan<sup>6, 7</sup>.

Bei den höheren Kohlenwasserstoffen werden die Verhältnisse dadurch verwickelt, daß mehrere verzweigte Verbindungen entstehen können. *n*-Hexan wird durch Aluminiumchlorid bei 69° zum Teil gespalten, zum Teil isomerisiert<sup>8</sup>, mit wasserhaltigem Aluminiumchlorid entsteht bei derselben Temperatur zum größten Teil Isohexan (2- oder 3-Methylpentan)<sup>9</sup>. Das Gleichgewicht liegt ausgehend von *n*-Hexan, 2-Methylpentan und 2,3-Dimethylbutan bei 80° unter Wasserstoffdruck mit AlCl<sub>3</sub> + HCl bei ungefähr 75% Methylpentan (2- oder 3-), 20% Dimethylbutan und 5% *n*-Hexan. 2,2-Dimethylbutan wird unter diesen Bedingungen nicht isomerisiert, sondern nur gespalten<sup>6</sup>. Mit MoS<sub>2</sub> erhält man aus *n*-Hexan bei 400° und 90 at Wasserstoff ungefähr 30% Isohexane<sup>10</sup>. Beim *n*-Heptan sind folgende Ergebnisse erzielt worden:

Mit wasserhaltigem Aluminiumchlorid entstehen bei Siedetemperatur neben Spalt- und Cyclisierungsprodukten zu einem großen Teil Isoheptane<sup>9</sup>, mit Aluminiumchlorid bei 220° und 50 at Wasserstoff 8%<sup>11</sup>, mit Zinkchlorid bei 300–400° und 50–60 at Wasserstoff 27–18%<sup>11</sup>, mit MoS<sub>2</sub> + CuO bei 400° und 60 at Stickstoff 15%<sup>11</sup>, mit MoS<sub>2</sub> bei 420° und 70 at Wasserstoff in ungefähr demselben Umfang<sup>11</sup>, mit MoS<sub>2</sub> bei 400° und 140 at Wasserstoff teilweise Isoheptane<sup>12</sup>. Die genauere Untersuchung der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf siedendes *n*-Heptan zeigt jedoch<sup>13</sup>, daß Isomerisierung nur in geringem Umfang eintritt, neben großen Mengen von Spalt- und Polymerisationsprodukten entstehen nur 1,5% 2,4-Dimethylpentan, 0,5% 2,2,3-Trimethylbutan, 0,4% 3,3-Dimethylpentan, 1,2% 2-Methylhexan und 1,6% 3-Methylhexan. Ähnliche Verhältnisse findet man beim *n*-Octan<sup>11, 14</sup>.

<sup>1</sup> B. L. MOLDAWSKI, T. V. NISOWKINA: Chem. Zbl. 1940 I, 3767.

<sup>2</sup> C. W. MONTGOMERY, J. H. MCATEER, N. W. FRANKE: J. Amer. chem. Soc. 59, 1769 (1937).

<sup>3</sup> A. L. GLASERBROOK, N. E. PHILLIPS, W. G. LOVELL: J. Amer. chem. Soc. 58, 1944 (1936). — Siehe auch B. L. MOLDAWSKI, M. W. KOBYSKAJA, S. J. LIWSCHITZ: Chem. Zbl. 1937 I, 2578. <sup>4</sup> Siehe Anm. 8, S. 241.

<sup>5</sup> Ital. P. 375753, zitiert nach Anm. 9, S. 241.

<sup>6</sup> Siehe Anm. 9, S. 241.

<sup>7</sup> Siehe auch B. MOLDAWSKI, T. NISOWKINA: Chem. Zbl. 1941 II, 324. Gleichgewicht mit AlCl<sub>3</sub> + CuSO<sub>4</sub> + 2HCl, AlCl<sub>3</sub> + HCl und AlBr<sub>3</sub> zwischen 25 und 90°.

<sup>8</sup> Siehe Anm. 7, S. 241.

<sup>9</sup> C. D. NENITZESCU, A. DRĂGAN: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1892 (1933).

<sup>10</sup> A. F. NIKOLAJEWA, P. W. PUTSCHKOW: Chem. Zbl. 1940 I, 464.

<sup>11</sup> A. D. PETROW, A. P. MESCHTSCHERJAKOW, D. N. ANDREJEW: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1 (1935).

<sup>12</sup> A. F. NIKOLAJEWA, P. W. PUTSCHKOW: Chem. Zbl. 1940 I, 1273.

<sup>13</sup> G. CALINGAERT, D. T. FLOOD: J. Amer. chem. Soc. 57, 956 (1935). — G. CALINGAERT, H. A. BEATTY: Ebenda 58, 51 (1936).

<sup>14</sup> A. P. MESCHTSCHERJAKOW, J. P. KAFLAN: Chem. Zbl. 1940 I, 1333. — A. P. SSIWERZEW: Ebenda 1940 II, 3319. — Siehe auch B. L. MOLDAWSKI, M. W. KOBYSKAJA, S. J. LIWSCHITZ: Ebenda 1937 I, 2578.



Da Aluminiumchlorid, namentlich bei höheren Temperaturen, auch in wesentlichem Umfange spaltend und polymerisierend wirkt, hat man einerseits versucht, durch aktivierende Zusätze von Alkali- oder Erdalkalihalogeniden, von Borfluorid, Chlorwasserstoff oder Wasser<sup>1</sup>, bzw. von Schwefelsäure, Fluor- oder Brom-sulfonsäure<sup>2</sup>, von alkylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen oder von Chlorwasserstoff oder Alkylchloriden unter Zusatz von etwas Wasserstoff<sup>3</sup> die Reaktionstemperaturen möglichst niedrig zu halten, und andererseits andere Katalysatoren, wie Zirkontetrachlorid + Chlorwasserstoff bei 150°<sup>4</sup> oder aktivierte Kohle, Ton, Silicagel, Silicate, Zinkoxyd und Sulfide der Schwermetalle der 6. bis 8. Gruppe des periodischen Systems bei 350—500° und 100—200 at Wasserstoff angewandt<sup>5</sup>.

Derartige Isomerisierungen treten jedoch nicht nur bei gesättigten, sondern auch bei ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf, unter gelinden Bedingungen finden hier zunächst Wanderungen der Doppelbindungen statt (siehe unter 1), unter energischeren dagegen auch Änderungen im Kohlenstoffgerüst. So geht *Buten-1* oder *-2* mit Phosphorsäure auf Kieselgur<sup>6</sup> und anderen Trägern<sup>7, 8</sup> bei Temperaturen von 300—600° und gewöhnlichem Druck am besten unter Zusatz von Wasserdampf bis zu 33% in Isobuten über, die gleiche Umlagerung erreicht man mit Permutiten oder Zeolithen bei 400—450°<sup>9, 10</sup>, das Gleichgewicht liegt bei 400° bei 36% Isobuten. Analog erhält man aus *n-Pentenen* mit Phosphorsäure<sup>8</sup> auf Trägern bei 400° 53% Isopentene (Methylbutene), mit Permutit<sup>10</sup> liegt das Gleichgewicht ausgehend von *n-Pentenen* und *2-Methyl-buten-2* bei 80% Isopentenen; mit Aluminiumoxyd entsteht aus *n-Pentenen* bei 450° *2-Methyl-buten-2* (Trimethyläthylen)<sup>11</sup>. *Hexen-1* geht mit Zinkchlorid bei höheren Temperaturen unter Druck in erheblichem Umfang in Isohexene über<sup>12</sup>, mit Phosphorsäure auf Bimsstein erhält man bei 325—350° und 60 at Wasserstoff *2-Methyl-penten-2*<sup>13</sup>, während *3-Methyl-penten-2*, *2,3-Dimethyl-buten-2* und *3,3-Dimethyl-buten-1* mit Phosphorpentoxyd auf Silicagel bei 300° ein Gemisch dieser drei Kohlenwasserstoffe im Verhältnis 31:61:3 liefern<sup>14</sup>. Eine eingehende Untersuchung der Isomerisierung mit Aluminium- und Thoriumoxyd ergibt folgendes Bild<sup>15</sup>:

*Hexen-1* gibt bei 398° mit Aluminiumoxyd 38% *2-Äthyl-buten-1*, 28% *2-Methyl-penten-2*, 5% *cis-* und 10% *trans-3-Methyl-penten-2* neben 11% *Hexen-3* (Doppelbindungsverschiebung) und 6% Ausgangsmaterial, mit Thoriumoxyd dagegen 5% *2-Äthyl-buten-1* und 90% *trans-3-Methyl-penten-2* neben 5% Polymeren. Aus *2-Methyl-penten-2* entstehen bei 398° mit Aluminiumoxyd 35% *trans-3-Methyl-penten-2* neben 3% Polymeren und 62% Ausgangsmaterial, mit Thoriumoxyd da-

<sup>1</sup> Amer. P. 2216221, Chem. Zbl. 1941 I, 1093. — F. P. 866117, ebenda 1941 II, 2997.

<sup>2</sup> Amer. P. 2223180, Chem. Zbl. 1941 I, 3003.

<sup>3</sup> Ital. P. 371429, Chem. Zbl. 1940 I, 3850; F. P. 858630, ebenda 1941 II, 112; F. P. 862162, ebenda 1941 II, 1327.

<sup>4</sup> Amer. P. 2225776, Chem. Zbl. 1941 II, 406.

<sup>5</sup> F. P. 851336, Chem. Zbl. 1940 II, 689.

<sup>6</sup> F. P. 823545, Chem. Zbl. 1938 I, 4406.

<sup>7</sup> J. K. SZEREBRZAKOWA, A. W. FROST: Chem. Zbl. 1937 I, 4624.

<sup>8</sup> G. EGLOFF, J. C. MORRELL, CH. L. THOMAS, H. S. BLOCH: J. Amer. chem. Soc. 61, 3571 (1939).

<sup>9</sup> E. P. 501896, Chem. Zbl. 1939 I, 5042.

<sup>10</sup> G. C. A. SCHUIT, H. HOOG, J. VERHEUS: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 793 (1940). <sup>11</sup> DRP. 263017, Chem. Zbl. 1918 II, 729.

<sup>12</sup> A. D. PETROW, M. A. CELCOVA: Chem. Zbl. 1938 I, 2700.

<sup>13</sup> A. D. PETROW, W. SCHTSCHUKIN: Chem. Zbl. 1940 I, 687.

<sup>14</sup> K. C. LAUGHLIN, C. W. NASH, F. C. WITMORE: J. Amer. chem. Soc. 56, 1395 (1934).

<sup>15</sup> S. GOLDWASSER, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. 61, 1762 (1939).



gegen 25 % 2-Äthyl-buten-1 und 70 % trans-3-Methyl-penten-2 neben 3 % Polymeren und 2 % Ausgangsmaterial. Bei trans-3-Methyl-penten-2 sind die Ergebnisse je nach der Temperatur verschieden, bei 398° bilden sich mit Aluminiumoxyd 22 % 2-Methyl-penten-2 neben 5 % 2-Äthyl-buten-1 (Doppelbindungsverschiebung), 3 % Polymeren und 70 % Ausgangsmaterial, mit Thoriumoxyd 7 % 2-Methyl-penten-2 neben 19 % 2-Äthyl-buten-1, 4 % Polymeren und 70 % Ausgangsmaterial; bei 440° mit Aluminiumoxyd 8 % 2-Methyl-penten-2 und 29 % 2-Methyl-penten-1 neben 6 % 2-Äthyl-buten-1, 3 % Polymeren, 2 % Isohexan und 52 % Ausgangsmaterial, mit Thoriumoxyd 5 % 2-Methyl-penten-2 und 16 % 2-Methyl-penten-1 neben 30 % 2-Äthyl-buten-1, 6 % Polymeren, 3 % Isohexan und 40 % Ausgangsmaterial.

Thoriumoxyd beschleunigt stärker als Aluminiumoxyd, die Stabilitätsfolge bei 400° ist: trans-3-Methyl-penten-2 > 2-Äthyl-buten-1 > cis-3-Methyl-penten-2 > 2-Methyl-penten-2 > 2-Methyl-penten-1 > Hexen-1. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei der Umlagerung der Heptene mit Aluminiumoxyd bzw. Thoriumoxyd<sup>1</sup>, die Stabilitätsfolge bei 400° ist hier: trans-3-Methyl-hexen-2 > 2-Äthyl-penten-1 > cis-3-Methyl-hexen-2 > 2-Methyl-hexen-2 > 2-Methyl-hexen-1 > Hepten-1. Durch Zinkchlorid oder Phosphorsäure auf Trägern lassen sich auch höhere Olefine wie *n*-Octene und Ceten bei 300—450° isomerisieren<sup>2, 3</sup>.

Auch bei Kohlenwasserstoffen mit mehreren Doppelbindungen sind Isomerisierungen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts beobachtet, so geht tertiäres Butyl-allen mit Floridin bei 230—235° in Tetramethylallen über<sup>4</sup>, und 1,1,6,6-Tetraphenyl-3,4-di-tert.-butyl-hexatetraen-(1,2,4,5) wird durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig in 3,3'-Diphenyl-1,1'-di-tert.-butyl-diindenyl-(1,1') umgewandelt<sup>5</sup>.

Bei den Isomerisierungen der cyclischen Kohlenwasserstoffe sind von besonderem Interesse die Änderung, Sprengung oder Bildung des Ringsystems bei den alicyclischen Verbindungen, da sie außerordentlich mannigfaltig und auch gut untersucht sind. Kohlenwasserstoffe mit Drei- und Vierringen enthalten ein stark gespanntes Ringsystem und neigen zum Übergang in aliphatische Verbindungen. Während Cyclopropan erst über 400° und bei 550° quantitativ in Propylen übergeht<sup>6</sup>, geht die Aufspaltung des Ringsystems mit Katalysatoren schon bei niedrigeren Temperaturen vor sich, so wird trockenes Cyclopropan durch Eisenspäne bei 100°<sup>7</sup>, durch Aluminiumoxyd bei 350—385°<sup>8</sup>, durch Platinmohr bei 200—315°<sup>9</sup> oder Platinasbest bei 310—450°<sup>10</sup> teilweise in Propylen übergeführt, während bei feuchtem lufthaltigem Cyclopropan Platinschwarz schon bei 100°, ja sogar schon bei Zimmertemperatur wirksam ist<sup>10</sup>. Mit Aluminiumoxyd wandelt sich Methyl-cyclopropan bei 340—360° in ein Gemisch von viel Buten-2 und wenig Isobuten<sup>11</sup>, Äthyl-cyclopropan bei 300—310° in Penten-2<sup>12</sup> und 1,1-Dimethyl-cyclopropan bei 340—345° in 2-Methyl-buten-2<sup>8</sup>, 1-Methyl-cyclopropan bei 325° in Butadien-1,3<sup>13</sup> um.

<sup>1</sup> Siehe Anm. 15, S. 243.

<sup>2</sup> Siehe Anm. 12, S. 243.

<sup>3</sup> G. EGLOFF, J. C. MORRELL, CH. L. THOMAS, E. S. BLOCH: J. Amer. chem. Soc. 61, 3571 (1939).

<sup>4</sup> J. M. SLOBODIN: Chem. Zbl. 1938 I, 3758.

<sup>5</sup> C. S. MARVEL: J. Amer. chem. Soc. 54, 1174 (1932); 58, 29 (1936).

<sup>6</sup> S. TANATAB: Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 1297 (1896); 32, 702, 1965 (1899). — BERTHELOT: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 129, 483 (1899); Ann. Chimie (7) 20, 27 (1900). — TH. S. CHAMBERS, G. B. KISTIAKOWSKY: J. Amer. chem. Soc. 56, 399 (1934).

<sup>7</sup> W. IPATIEW: Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 1063 (1902).

<sup>8</sup> W. IPATIEW, W. HUHN: Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 2014 (1903).

<sup>9</sup> S. Z. ROGINSKI, F. H. RATHMANN: J. Amer. chem. Soc. 55, 2804 (1933).

<sup>10</sup> S. TANATAB: Z. physik. Chem. 41, 735 (1902).

<sup>11</sup> M. DOJARENKO: Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 2933 (1926).

<sup>12</sup> N. A. ROSANOW: Chem. Zbl. 1923 I, 1490.

<sup>13</sup> B. MERESHKOWSKI: Chem. Zbl. 1914 I, 2160.

*Methyl-cyclobutan* erleidet mit Aluminiumoxyd bei 300—350° eine Spaltung in Penten-2, 2-Methyl-buten-1 und hauptsächlich in 3-Methyl-buten-1, Thesiumoxyd ist weniger wirksam<sup>1</sup>; *Methylen-cyclobutan* geht unter der Einwirkung von Aluminiumoxyd bei 410—430° in Isopren und dessen Polymerisations-, Dehydrierungs- und Hydrierungsprodukte über<sup>2</sup>.

Viel eingehender sind Kohlenwasserstoffe der *Cyclopentan-* und *Cyclohexanreihe* untersucht, die unter der Einwirkung verschiedener Katalysatoren eine Ringveränderung erfahren und wechselseitig ineinander übergehen. Völlig wasserfreies Aluminiumchlorid wirkt selbst bei 140° auf *Cyclohexan* bzw. *Methyl-cyclopentan* nicht ein<sup>3, 4</sup>, bei Zusatz von Wasser<sup>5, 6</sup> oder Chlorwasserstoff<sup>7, 8</sup> tritt dagegen bei Temperaturen bis zu 150° Isomerisierung zu Methyl-cyclopentan bzw. Cyclohexan ein, wobei höhere Temperaturen die Bildung von Dehydrierungs- und Polymerisationsprodukten begünstigen<sup>7</sup>. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht<sup>5, 6, 8</sup>, das von beiden Seiten her erreicht werden kann und bei 20° 11%<sup>8</sup>, bei 25° 13%<sup>6</sup>, bei 35° 15%<sup>6</sup>, bei 45° 16%<sup>6</sup>, bei 55° 19%<sup>6</sup>, bei 65° 21%<sup>6</sup>, bei 77,4° (Siedepunkt) 26%<sup>6</sup> bzw. 23%<sup>5</sup>, bei 80° 23%<sup>8</sup>, bei 110° 35%<sup>8</sup> und bei 140° 49%<sup>8, 9</sup> Methyl-cyclopentan enthält. Bei längerem Kochen von Cyclohexan mit trockenem Aluminiumchlorid bzw. -bromid scheint sich neben anderen Produkten auch Dimethyl-cyclobutan zu bilden<sup>10</sup>, während nach anderen Angaben<sup>6</sup> Aluminiumbromid Harzbildung und teilweise Spaltung zu Paraffinen hervorruft. Mit Aluminiumoxyd entsteht aus Cyclohexan bei 500—510° (110—120 at) neben anderen Produkten Methyl-cyclopentan<sup>11</sup>, mit MoS<sub>2</sub> bei 400—500° und 140 at Wasserstoff derselbe Kohlenwasserstoff neben n-Hexan und Isohexanen<sup>12</sup>.

Ähnliche Verhältnisse herrschen bei homologen Cyclopentanen bzw. Cyclohexanen, so wird *Methyl-cyclohexan* durch Aluminiumchlorid bis 150°<sup>3</sup> oder Aluminiumbromid in der Siedehitze<sup>13</sup> nicht verändert, ebensowenig wirkt Zink- und Zinnchlorid auf *Methyl-*, *Dimethyl-* und *Äthyl-cyclohexan* ein<sup>14</sup>. Durch wasser- oder chlorwasserstoffhaltiges Aluminiumchlorid wird dagegen Methyl-cyclohexan, wenn auch nur in geringem Umfange, isomerisiert, mit AlCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O entsteht in der Siedehitze 1% 1,2-Dimethyl-cyclopentan<sup>15</sup>, bei 110—115° 6,3% Äthyl-cyclopentan (?)<sup>16</sup>, mit AlCl<sub>3</sub> + HCl bei 80° 3,5% eines Gemisches von 1,2- und 1,3-Dimethyl-cyclopentan<sup>6</sup>. *Äthyl-cyclopentan* wird durch AlCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O bei 50° zu 80%<sup>17</sup>, bei 110—115° zu 97% in Methyl-cyclohexan übergeführt<sup>16</sup>. Bei der Einwirkung von MoS<sub>2</sub> bei 400°

<sup>1</sup> N. A. ROSANOW: Chem. Zbl. 1930 I, 234.      <sup>2</sup> Siehe Anm. 11, S. 244.

<sup>3</sup> V. GRIGNARD, R. STRATFORD: Bull. Soc. chim. France (4) 35, 931 (1924). — R. STRATFORD: Chem. Zbl. 1929 II, 1285.

<sup>4</sup> C. D. NENITZESCU, C. N. IONESCU: Liebigs Ann. Chem. 491, 193 (1931). — H. HOPFF: Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 482 (1932). — Ebenso mit Aluminiumbromid bis 180°, N. D. ZELINSKY, M. B. TUROWA-POLLAK: Ebenda 62, 1658 (1929).

<sup>5</sup> C. D. NENITZESCU, I. P. CANTUNARI: Ber. deutsch. chem. Ges. 66, 1097 (1933). — Wasserhaltiges AlCl<sub>3</sub> haben wohl auch O. ASCHAN [Liebigs Ann. Chem. 324, 12 (1902)] und M. B. TUROWA-POLJAK, N. B. BARANOWSKAJA [Zbl. Chem. 1940 I, 698] angewandt.

<sup>6</sup> A. L. GLASEBROOK, W. G. LOVELL: J. Amer. chem. Soc. 61, 1717 (1939).

<sup>7</sup> V. N. IPATIEFF, V. I. KOMAREWSKY: J. Amer. chem. Soc. 56, 1926 (1934).

<sup>8</sup> G. C. A. SCHUIT, H. HOOG, J. VERHEUS: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 793 (1940).      <sup>9</sup> Unter Zusatz von Wasserstoff.

<sup>10</sup> N. D. ZELINSKY, M. B. TUROWA-POLLAK: Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 1171 (1932).

<sup>11</sup> W. IPATIEW, N. DOWGELEWITSCH: Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 2987 (1911).

<sup>12</sup> P. W. PUTSCHKOW, A. F. NIKOLAJEWA: Chem. Zbl. 1939 II, 3552.

<sup>13</sup> N. D. ZELINSKY, M. B. TUROWA-POLLAK: Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 1658 (1929).

<sup>14</sup> M. B. TUROWA-POLLAK: Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 1781 (1935).

<sup>15</sup> C. D. NENITZESCU, E. CIORĂNESCU, I. P. CANTUNARI: Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 279 (1937).      <sup>16</sup> M. B. TUROWA-POLJAK, S. MAKAJEWA: Chem. Zbl. 1940 I, 1651.

<sup>17</sup> H. PINES, V. N. IPATIEFF: J. Amer. chem. Soc. 61, 1076 (1939).

unter 350 at Wasserstoff bilden sich aus Methyl-cyclohexan neben Isoparaffinen in der Hauptsache Cyclopentankohlenwasserstoffe, und zwar viel 1,2- und 1,3-Dimethyl-cyclopentan und wenig Äthyl-cyclopentan<sup>1</sup>. Von weiteren Cyclohexanderivaten liefern: Äthyl-cyclohexan mit AlCl<sub>3</sub> bei 115—140° 90—95% 1,3-Dimethylhexan<sup>2,3</sup>, 1,1-Dimethyl-cyclohexan mit AlCl<sub>3</sub> + HCl bei 80° hauptsächlich 1,3- und 1,4- und wenig 1,2-Dimethyl-cyclohexan<sup>4</sup>, 1,2- und 1,4-Dimethyl-cyclohexan mit AlCl<sub>3</sub> bei 115—120° 1,3-Dimethyl-cyclohexan<sup>2</sup> (das unter diesen Bedingungen unverändert bleibt, während es nach anderen Angaben<sup>5</sup> bei 120—130° rund 15% Cyclopentankohlenwasserstoffe liefert), *n*-Propyl-cyclohexan und Isopropyl-cyclohexan mit AlCl<sub>3</sub> bei 135—145° 80—90% 1,3,5-Trimethyl-cyclohexan<sup>2</sup>, *n*-Butyl-, sek. Butyl- und tert. Butyl-cyclohexan mit AlCl<sub>3</sub> bei 150—160° 85% Tetramethyl-cyclohexan<sup>2</sup>, *m*-Diäthyl-cyclohexan 80% des letzteren<sup>2</sup> und Isoamyl-cyclohexan mit AlCl<sub>3</sub> bei 130—140° 50—55% Pentamethylcyclohexan<sup>2</sup>. Cyclopentanderivate werden demnach aus alkylsubstituierten Cyclohexanen mit Aluminiumchlorid gar nicht oder nur in geringem Umfang gebildet, es gehen vielmehr umgekehrt erstere überwiegend in die letzteren über, so entstehen aus: Propyl- und Isopropyl-cyclopentan mit AlCl<sub>3</sub> bei 50° 90% bzw. 80% 1,3-Dimethyl-cyclohexan<sup>5</sup>, mit AlCl<sub>3</sub> bei 125—145° 92% bzw. 88% 1,3- und 1,4-Dimethyl-cyclohexan<sup>6</sup>, *n*-Butyl-, sek. Butyl- und tert. Butyl-cyclopentan mit AlCl<sub>3</sub> bei 50° 78%, 75% bzw. 60% 1,3,5-Trimethyl-cyclohexan<sup>5</sup>, *n*-Butyl-cyclopentan mit AlCl<sub>3</sub> bei 160—165° 80% Cyclohexankohlenwasserstoffe, die hauptsächlich aus 1,2,4-Trimethyl-cyclohexan bestehen<sup>7</sup>. Als Nebenprodukte entstehen durch Ringspaltung in mehr oder weniger großem Umfang Paraffinkohlenwasserstoffe.

Über die Isomerisierung höhergliedriger Ringsysteme ist wenig bekannt, Cycloheptan geht mit Nickel und Wasserstoff bei 235° in Methyl-cyclohexan<sup>8</sup>, Cyclooctan schon bei 210° in Dimethyl-cyclohexan über<sup>8</sup>; dagegen bildet Cyclooctan mit Platin-kohle bei 300° anscheinend teilweise Methyl-cycloheptan<sup>9</sup>.

Auch bei Cycloolefinen sind derartige Isomerisierungen beobachtet, so bildet sich aus Cyclohexen am Aluminiumoxyd- oder Silicagelkontakt bei 450° und gewöhnlichem Druck ein Methyl-cyclopentan und aus 1-Methyl-cyclohexen-(3) ein Dimethyl-cyclopentan<sup>10</sup>; die erstere Umwandlung läßt sich auch mit Phosphorsäure auf Kieselsäure erreichen und führt zu einem Gleichgewichtsgemisch, das bei 350° 75%, bei 400° 78% Methyl-cyclopentan neben 2% Paraffinen enthält<sup>11</sup>. Isomerisierung unter Ringschluß tritt beim 2,6-Dimethyl-heptadien-(1,5) (Geraniolen) durch Erwärmen mit 60proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad<sup>12</sup> oder besser durch längeres Schütteln mit 65proz. Schwefelsäure unter 15°<sup>13</sup> ein, es bildet sich dabei ein Gemisch von 1,1,3-Trimethyl-cyclohexen-(2) ( $\beta$ -Cyclogeraniolen) und 1,1,3-Trimethyl-cyclohexen-(3) ( $\alpha$ -Cyclogeraniolen). Analog geht 2,6-Dimethyl-octadien-(2,6) (Dihydromyrcen) durch Eisessig-Schwefelsäure in 1,1,2,3-Tetramethyl-cyclohexen-(3) (Cyclodihydromyrcen) über<sup>14</sup>.

Ebenso mannigfaltig sind die Isomerisierungen bei den mehrkernigen, vor allen Dingen den zweikernigen alicyclischen Kohlenwasserstoffen, sie können nur zu

<sup>1</sup> P. W. PUTSCHKOW, A. F. NIKOLAJEWA: Chem. Zbl. 1939 II, 3553.

<sup>2</sup> Siehe Anm. 3, S. 245.    <sup>3</sup> Siehe Anm. 14, S. 245.    <sup>4</sup> Siehe Anm. 8, S. 245.

<sup>5</sup> Siehe Anm. 17, S. 245.

<sup>6</sup> M. B. TUROWA-POLJAK, O. I. POLJAKOWA: Chem. Zbl. 1939 II, 1044. — M. B. TUROWA-POLJAK, T. A. SLOWOCHOTOWA: Ebenda 1941 I, 1537.

<sup>7</sup> M. B. TUROWA-POLJAK, A. F. KOSCHELEW: Chem. Zbl. 1940 II, 201.

<sup>8</sup> R. WILLSTÄTTER, T. KAMETAKA: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 1480 (1908).

<sup>9</sup> N. D. ZELINSKY, M. G. FREEMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1485 (1930).

<sup>10</sup> N. D. ZELINSKY, J. A. ARBUSOW: Chem. Zbl. 1940 I, 702. — Isomerisierung von *p*-Menthen-3 [N. D. ZELINSKY, J. A. ARBUSOW: Chem. Zbl. 1941 II, 3074].

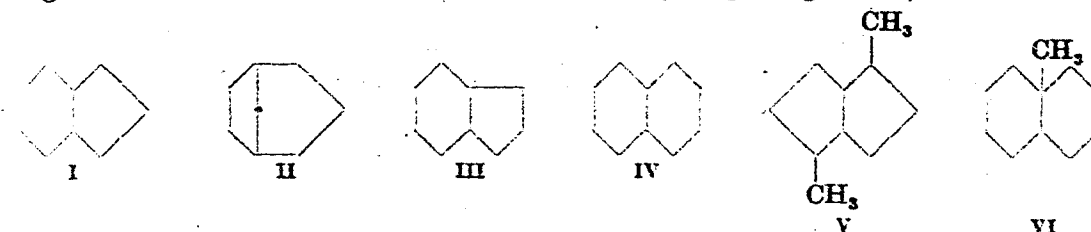
<sup>11</sup> G. C. A. SCHUIT, H. HOOG, J. VERHEUS: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 793 (1940).

<sup>12</sup> F. TIEMANN, F. W. SEMMLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2727 (1893).

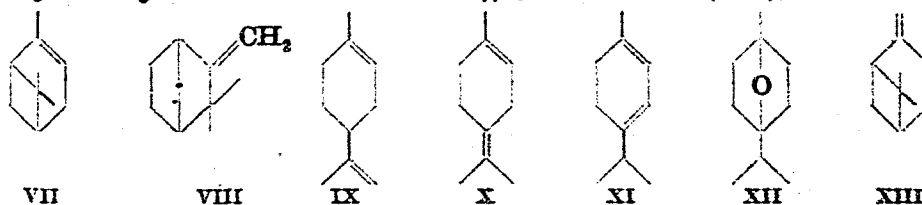
<sup>13</sup> F. TIEMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3711 (1900). — O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 224, 101 (1902).

<sup>14</sup> F. W. SEMMLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3128 (1901).

einer *cis,trans*-Isomerisierung an den Brückenköpfen (bei der ein Ring vorübergehend geöffnet werden muß) oder zu einer Änderung des Ringsystems, schließlich auch zu der Sprengung eines oder zweier Ringe führen. *cis*-Bicyclo-[0,3,3]-octan (I) geht mit Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur zum größten Teil in Bicyclo-[1,2,3]-octan (II) über<sup>1</sup>, die *trans*-Verbindung des ersteren Kohlenwasserstoffs wird durch Platinasbest bei 200° nicht in die stabilere *cis*-Form umgewandelt<sup>1</sup>. Das *cis*-Hydrindan (III) (Bicyclo-[0,3,4]-nonan) wird durch



Aluminiumbromid bei 100° teilweise in die *trans*-Form übergeführt, daneben bildet sich jedoch auch ein nicht näher untersuchtes Produkt einer tiefergreifenden Isomerisierung<sup>2</sup>. Daß neben der *cis,trans*-Isomerisierung in mehr oder weniger großem Ausmaße auch Ringänderungen eintreten können, zeigt das Beispiel des Dekalins (Bicyclo-[0,4,4]-decans) (IV). Durch Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur wird die *cis*-Form vollständig in die *trans*-Verbindung umgelagert<sup>3</sup>, bei höherer Temperatur bilden sich Produkte einer weitergehenden Isomerisierung<sup>3</sup>, so entstehen aus einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Dekalin (1 : 3) neben 50—70% unverändertem *trans*-Dekalin 2—5% eines Dimethyl-bicyclo-[0,3,3]-octans (wahrscheinlich die 1,4-Dimethylverbindung [V]) und als Zeretzungsprodukte kleinere Mengen monocyclischer Kohlenwasserstoffe<sup>4</sup>. Ähnlich liegen die Verhältnisse mit Aluminiumbromid als Katalysator<sup>5</sup>. Ebenso geht *cis*-9-Methyl-dekalin (VI) durch Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur in die *trans*-Verbindung über<sup>6</sup>. Besonders eingehend ist die Isomerisierung eines ungesättigten bicyclischen Kohlenwasserstoffs, des Pinens (VII), untersucht, die



einerseits unter Änderung des Ringsystems zu Camphen (VIII), andererseits unter Ringsprengung zu doppelt ungesättigten monocyclischen Terpenen (Limonen bzw. Dipenten (IX), Terpinolen (X), Terpinen (XI)) führen kann:

Mit 50proz. alkoholischer Schwefelsäure in der Kälte<sup>7</sup> oder bei 100°<sup>8</sup> oder mit wässriger Schwefelsäure (1 : 1) bei 80°<sup>9</sup> sowie durch Schütteln mit konzentrierter

<sup>1</sup> J. W. BARRETT, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1936, 611.

<sup>2</sup> N. D. ZELINSKY, M. B. TUROWA-POLLAK: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1658 (1929).

<sup>3</sup> N. D. ZELINSKY, M. B. TUROWA-POLLAK: Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1299 (1932).

<sup>4</sup> R. L. JONES, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1936, 616. Bei noch höheren Temperaturen (175—210°) tritt umfangreichere Zersetzung ein, es bilden sich neben Dimethyl-bicyclo-[0,3,3]-octan Cyclohexan- und Cyclopentan- sowie geringe Mengen Paraffin-Kohlenwasserstoffe [N. D. ZELINSKY, M. B. TUROWA-POLJAK: Chem. Zbl. 1935 II, 2052].

<sup>5</sup> N. D. ZELINSKY, M. B. TUROWA-POLLAK: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1292 (1925).

<sup>6</sup> D. C. HEBBIT, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1935, 470.

<sup>7</sup> R. W. CHARLTON, A. D. RAY: Ind. Engng. Chem. 29, 92 (1937).

<sup>8</sup> F. FLAWITZKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 1022 (1879). — O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 227, 283 (1885); 230, 262 (1885); 239, 11 (1887).

<sup>9</sup> H. E. ARMSTRONG, W. A. TILDEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 1754 (1879).

Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur<sup>1</sup> erhält man aus  $\alpha$ -Pinen Dipenten, Terpinolen und Terpinen, wobei je nach den Bedingungen das eine oder andere monocyclische Terpen mehr oder weniger zurücktreten kann. Eine eingehende Untersuchung der Isomerisierung durch Schütteln mit 50proz. wässriger Schwefelsäure bei 80° zeigt<sup>2</sup>, daß unter diesen Bedingungen Limonen, Terpinolen,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Terpinen und Camphen neben Cymol und 1,4-Cineol (XII) entstehen. Phosphorsäure wirkt ähnlich, aber bereits viel schwächer als Schwefelsäure<sup>3, 4</sup>. Auch durch Erhitzen mit schwächeren Säuren, wie Arsensäure<sup>5</sup> oder Oxalsäure<sup>6</sup>, läßt sich die Isomerisierung zu Terpinen durchführen, mit Salicylsäure bei 160° erhält man aus  $\beta$ -Pinen (XIII), Limonen und Terpinen, neben  $\alpha$ -Pinen und Bornyläthern<sup>7</sup>, mit Abietinsäure bzw. Kolophonium bei 163—165° aus  $\alpha$ -Pinen Camphen<sup>8</sup>. Durch Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur entstehen aus  $\alpha$ -Pinen Limonen, Dipenten, Terpinolen,  $\alpha$ -Terpinen und etwas Camphen<sup>9</sup>, in der Hauptsache jedoch Ester des Borneols, Terpeneols und Terpinenols; ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Verwendung von Essigsäure, Essigsäure + Zinkchlorid, Benzolsulfonsäure + Essigsäureanhydrid<sup>10</sup>. Ausschließliche Bildung von Camphen aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Pinen findet statt beim Erhitzen mit Iso- und Heteropolysäuren wie Antimon-, Zinn-, Titan-, Metavanadin-, Molybdän-, Wolfram-, Zinnphosphor-, Borphosphor-, Phosphormolybdän- oder Phosphorwolframsäure auf 100°<sup>11</sup>, bzw. deren neutralen oder sauren Salzen mit flüchtigen oder nichtflüchtigen Basen<sup>12</sup>, mit Borphosphorsäure auf 325° unter Zusatz von Wasserdampf<sup>13</sup> oder mit  $MgSO_4 \cdot H_2O$  oder  $NiSO_4 \cdot H_2O$  auf 140° bzw. Siedetemperatur<sup>14</sup>. Beim Erhitzen des  $\alpha$ -Pinen mit Aluminium in Gegenwart von Quecksilberchlorid und Jod tritt hauptsächlich Umwandlung in Dipenten ein<sup>15</sup>. Auch durch eine Reihe anderer Substanzen wird das  $\alpha$ -Pinen umgelagert, so entstehen: Mit Aktivkohle in Gegenwart von Wasserdampf bei 200° Dipenten, bei 300° Camphen<sup>16</sup>; mit Aktivkohle bei 145 bis 150° 95—98% Monoterpene, die zu 75—80% aus monocyclischen Terpenen (Limonen, Dipenten, Terpinen usw.) und zu 20—25% aus Camphen bestehen<sup>17</sup>; mit Fullererde bei —20° bis Zimmertemperatur 7% Camphen neben Polymerisationsprodukten, der Anteil der letzteren ist um so größer, je niedriger die Temperatur und je höher der Wassergehalt des Katalysators ist<sup>18</sup>, nach anderen Angaben<sup>19</sup> bildet sich mit Fullererde, die 6% Wasser enthält, bei —20° bis +158° kein Camphen, sondern Dipenten und Terpinen, und der Anteil an Polymeren nimmt mit steigender Temperatur zu. Weiter bilden sich: Mit trockener japanischer saurer Erde bei 10° 80%

<sup>1</sup> O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 239, 11, 34 (1887). — Siehe auch Anm. 7 und 8, S. 247.

<sup>2</sup> G. DUPONT, R. GACHARD: Bull. Soc. chim. France (4) 51, 1579 (1932); dort auch weitere Literatur über die Isomerisierung mit Schwefelsäure.

<sup>3</sup> Siehe Anm. 7, S. 247.

<sup>4</sup> W. M. DEHN, K. E. JACKSON: J. Amer. chem. Soc. 55, 4284 (1933). Isomerisierung mit 98—100proz. Phosphorsäure bei 200°.

<sup>5</sup> P. GENVESSE: Ann. Chimie (7) 26, 31 (1902).

<sup>6</sup> J. MURAYAMA, K. ABE: Chem. Zbl. 1924 I, 2876. — Siehe jedoch J. SCHINDELMEISER: Ebenda 1903 I, 515.

<sup>7</sup> G. AUSTERWEIL: Bull. Soc. chim. France (4) 39, 694 (1926).

<sup>8</sup> F. P. 563208, Chem. Zbl. 1927 II, 2115.

<sup>9</sup> J. REISMAN: Bull. Soc. chim. France (4) 41, 94 (1927); dort auch ältere Literatur angeführt.

<sup>10</sup> Siehe darüber BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 6, S. 151.

<sup>11</sup> E. P. 375395, Chem. Zbl. 1932 II, 2109; DRP. 584965, ebenda 1933 II, 3760; DRP. 597258, ebenda 1935 I, 159.

<sup>12</sup> DRP. 570957, Chem. Zbl. 1933 I, 4038.

<sup>13</sup> DRP. 578599, Chem. Zbl. 1933 II, 1431.

<sup>14</sup> E. P. 391073, Chem. Zbl. 1933 II, 1431.

<sup>15</sup> T. K. GAPONENKOW: Chem. Zbl. 1936 I, 2948.

<sup>16</sup> Y. FUJITA: J. chem. Soc. Japan 55, 1 (1934).

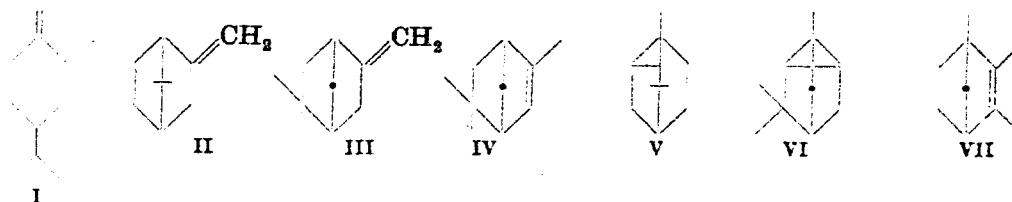
<sup>17</sup> T. MOCHIDA: Chem. Zbl. 1934 I, 43.

<sup>18</sup> L. GURWITSCH: Z. physik. Chem. 107, 235 (1923).

<sup>19</sup> CH. S. VENABLE: J. Amer. chem. Soc. 45, 728 (1923).

Monoterpene (Camphen und Limonen, wahrscheinlich auch wenig Terpinen)<sup>1</sup>; mit Aluminiumoxyd bei 200—410° Limonen bzw. Dipenten,  $\alpha$ -Terpinen und Terpinolen, dagegen kein Camphen<sup>2</sup>; mit Thoriumoxyd auf Bimsstein bei 380—425° Dipenten und beachtliche Mengen Camphen<sup>3</sup>; mit Silix, Kieselgur, Aktivkohle oder Magnesiumoxyd bei 150—200° Dipenten, kein Camphen<sup>4</sup>; mit aktivem Ton bei 120° Camphen<sup>5</sup>.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen werden durch Oberflächenkatalysatoren wie frisch gebrochene Ton-scherben, getrocknete Permutite, Bleich- und Fullererden, die mit Säuren und dann mit Wasser vorbehandelt und bei hoher Temperatur getrocknet wurden, bei 90° in Camphen umgewandelt<sup>6</sup>, während mit einem Kupferchromitkatalysator nach H. ADKINS<sup>7</sup> oder einem Kobalt-Thorium-Katalysator nach F. FISCHER und H. KOCH<sup>8</sup> bei 340—400°, mit reduziertem Kupfer oder lediglich mit Suprax-Glasescherben bei 340—350° neben Dipenten auch ein aliphatisches Dien, das Allo-cimen entsteht<sup>9</sup>. Mit Eisen bei ungefähr 300° (?) und 110—120 at Wasserstoff bildet sich aus Pinen Dipenten neben Polymerisationsprodukten<sup>10</sup>.

In analoger Weise wird Sabinen (I) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 7) in Terpinen<sup>11</sup>,  $\alpha$ -Fenchon (II) durch Kochen mit Kaliumbisulfat in  $\beta$ - (III) und  $\gamma$ -Fenchon<sup>12</sup> (IV) umgewandelt. Bei den tricyclischen Kohlenwasserstoffen ist zu erwähnen, daß Tricyclen (V) durch Nickel im Stickstoffstrom bei 180—200° in Camphen<sup>13</sup>, Cyclofenchon (VI) beim Kochen mit Kaliumbisulfat oder beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 190—200° in  $\beta$ - und  $\gamma$ -Fenchon, beim Kochen mit Phosphorsäure dagegen in Methylsanten (VII) übergeht<sup>14</sup>.



Einen Übergang von der alicyclischen zur aromatischen Reihe stellt die Umlagerung der Semibenzolderivate vom Typ  $R-CH=C(CH_3)_2$  in Benzolderivate vom Typ  $R-CH_2-C_6H_3(CH_3)-CH_3$  dar, die unter dem Einfluß von Säuren, vor allem von Halogenwasserstoffsäuren in Eisessig stattfindet<sup>15</sup>.

<sup>1</sup> T. KUWATA: Chem. Zbl. 1930 I, 1300.

<sup>2</sup> P. A. MULCEY: Chem. Zbl. 1931 II, 3102.

<sup>3</sup> R. W. CHARLTON, A. D. RAY: Ind. Engng. Chem. 29, 92 (1937).

<sup>4</sup> G. GALLAS, J. M. MONTAÑÉS: An. Soc. españ. Física Quím. 28, 1163 (1930); Chem. Zbl. 1931 II, 430.

<sup>5</sup> M. J. LEWSCHUK, W. I. LJUBOMILOV, L. M. PESSIN, A. F. PLOTNIKOWA, B. N. RUTOWSKI: Chem. Zbl. 1941 II, 112.

<sup>6</sup> F. P. 704461, Chem. Zbl. 1931 II, 1756; siehe auch F. P. 704809, ebenda 1931 II, 1195.

<sup>7</sup> J. Amer. chem. Soc. 53, 1091 (1931).

<sup>8</sup> Brennstoff-Chem. 18, 61 (1932).

<sup>9</sup> B. ARBUSOW: Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 563, 569 (1934); Chem. Zbl. 1936 I, 4736.

<sup>10</sup> W. IPATIEW: Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 3549 (1910).

<sup>11</sup> O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 350, 165 (1906).

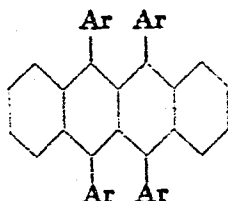
<sup>12</sup> G. KOMPPA, G. A. NYMAN: Liebigs Ann. Chem. 548, 111 (1940). Durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure oder mit Kaliumbisulfat in Alkohol werden die letzteren beiden in geringem Umfange in das erstere umgelagert.

<sup>13</sup> H. MEERWEIN, K. VAN EMSTER: Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1820 (1920).

<sup>14</sup> G. KOMPPA, G. A. NYMAN: Liebigs Ann. Chem. 585, 252 (1938).

<sup>15</sup> K. v. AUWERS, K. ZIEGLER: Liebigs Ann. Chem. 425, 233 (1921).

Bei den *aromatischen Kohlenwasserstoffen* selbst sind infolge der großen Stabilität der aromatischen Ringsysteme Isomerisierungen unter Ringänderung oder -spaltung nicht beobachtet, dagegen tritt unter der Einwirkung gewisser Katalysatoren mitunter Wanderung von Substituenten ein. So liefern *o*-, *m*- und *p*-Xylol mit Aluminiumchlorid bei 50—100° ein Gemisch der 3-Xylole, dessen Zusammensetzung von der Reaktionstemperatur abhängig ist<sup>1</sup>. 1,3-Dimethyl-4-*n*-propyl- und 1,3-Dimethyl-4-isopropyl-benzol gehen mit demselben Katalysator bei 55° bzw. 100° in 1,3-Dimethyl-5-isopropyl-benzol<sup>2</sup> und auf die gleiche Weise das 1,3-Dimethyl-4-*tert*.butyl-benzol bei 100° in 1,3-Dimethyl-5-*tert*.butyl-benzol über<sup>3</sup>. Am Silicagelkontakt bei 420—430° werden  $\alpha$ -Methyl- und  $\alpha$ -Äthyl-naphthalin in die entsprechenden  $\beta$ -Derivate umgelagert, und dasselbe ist der Fall bei  $\alpha$ -Phenyl-naphthalin unter der Einwirkung von Silicagel, Kobalt- oder Kupfersilicat bei 350°<sup>4</sup>. In ähnlicher Weise wird  $\alpha$ -Phenyl-inden bei Dunkelrotglut an einem Bimssteinkontakt in die  $\beta$ -Verbindung übergeführt<sup>5</sup>. Durch Aluminiumchlorid in siedender Schwefelkohlenstofflösung läßt sich 1,1'-Dinaphthyl in die 2,2'-Verbindung umwandeln<sup>6</sup>. Eine außerordentlich leichte Umlagerung tritt beim Hexaphenyläthan (bzw. Triphenylmethyl) ein, das durch Chlorwasserstoff in Lösungsmitteln schon bei gewöhnlicher Temperatur zu *p*-Benzhydryl-tetraphenyl-methan isomerisiert wird<sup>7</sup>. Ähnlich leicht, durch starke Mineralsäuren, am besten durch konzentrierte Schwefelsäure oder gasförmigen Jodwasserstoff, weniger gut durch Brom- und Chlorwasserstoff, werden die gefärbten Rubene (Tetraarylnaphthacene)



in farblose Pseudoderivate umgelagert<sup>8</sup>. Wanderungen von Alkylresten sind auch bei chlorierten Benzolkohlenwasserstoffen bekannt, so bilden *o*-, *m*- und *p*-Chlortoluol mit Aluminiumchlorid + Chlorwasserstoff bei 50—100° ein Gemisch der drei Verbindungen; da als Nebenprodukte Chlorbenzol und wahrscheinlich auch Chlorxylol auftreten, beweist dies, daß nicht das Halogen, sondern die Methylgruppe wandert<sup>9</sup>.

Eine derartige Wanderung von Alkylgruppen im aromatischen Kern findet auch bei Oxyverbindungen statt, so geht *o*-Kresol beim Erhitzen mit Aluminium-, Zink-, Eisen- oder Magnesiumchlorid auf 440° teilweise in *m*- bzw. *p*-Kresol über<sup>10</sup>. Die Verschiebung von sekundären Alkylresten geht viel leichter vor sich, die aus *m*-Kresol erhaltenen Thymolisomeren vom Smp. 69° und 114° werden bereits durch Erhitzen ohne Katalysator auf 350° in Thymol umgelagert,

<sup>1</sup> J. F. NORRIS, G. T. VAALA: J. Amer. chem. Soc. 6, 2131 (1939).

<sup>2</sup> D. NIGHTINGALE, B. CARTON jr.: J. Amer. chem. Soc. 62, 280 (1940).

<sup>3</sup> L. I. SMITH, H. O. PERBY: J. Amer. chem. Soc. 61, 1411 (1939).

<sup>4</sup> F. MAYER, R. SCHIFFNER: Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 68 (1934).

<sup>5</sup> J. v. BRAUN, G. MANZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1059 (1929). — Siehe auch F. MAYER, A. SIEGLITZ: Ebenda 54, 1397 (1921).

<sup>6</sup> R. SCHOLL, W. TRITSCH: Mh. Chem. 32, 998, Anm. 2 (1911).

<sup>7</sup> M. GOMBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 3914 (1902). — A. E. TSCHITSCHIBABIN: Ebenda 37, 4709 (1904).

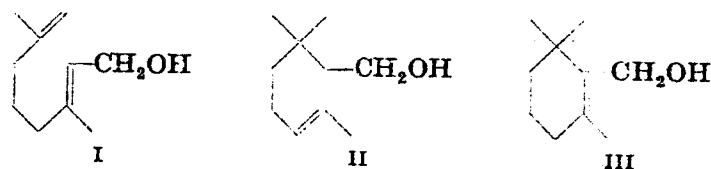
<sup>8</sup> Siehe die Zusammenfassung bei M. ENDERLIN: Ann. Chimie (11) 10, 5 (1938).

<sup>9</sup> J. F. NORRIS, H. S. TURNER: J. Amer. chem. Soc. 61, 2128 (1939).

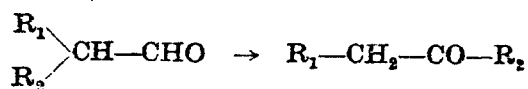
<sup>10</sup> DRP. 673380, Chem. Zbl. 1939 I, 4643.



mit Tonsil geht die Umwandlung bei 180—350°, speziell bei 230° vor sich; auch über die Phosphorsäureester oder Aluminiumchloridverbindungen läßt sich die Isomerisierung leicht durchführen<sup>1</sup>. Eine Isomerisierung unter Ringbildung erleidet das Geraniol (I) [2,6-Dimethyl-octadien-(2,6)-ol-(8)] in Form seiner Ester (am besten des Acetates) unter der Einwirkung von Phosphorsäure in der Kälte<sup>2</sup>, besonders mit 92proz. Säure<sup>3</sup>, zu  $\alpha$ -Cyclogeraniol (II) [1,1,3-Trimethyl-2-methylol-cyclohexen-(3)] und  $\beta$ -Cyclogeraniol (III) [1,1,3-Trimethyl-2-methylol-cyclohexen-(2)].



In der Reihe der Oxoverbindungen sind Wanderungen von Alkyl- bzw. Arylresten bei substituerten Acetaldehyden beobachtet. Trisubstituierte Acetaldehyde  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \text{C}-\text{CHO}$  gehen mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte in Ketone  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \text{CH}-\text{CO}-R_3$  über, so entsteht aus Triphenylacetaldehyd Benzhydriol-phenylketon<sup>4</sup>, aus Diphenyl-cyclohexyl-acetaldehyd Benzhydriol-cyclohexyl-keton<sup>4</sup>, aus Diphenyl-methyl-acetaldehyd Methyl-desoxybenzoin<sup>5</sup>, aus Diphenyl-äthyl-acetaldehyd zu  $2/3$  Äthyl-desoxybenzoin und zu  $1/3$  Benzhydriol-äthyl-keton<sup>6</sup>, aus Dimethyl(diäthyl)-phenyl-acetaldehyd 2-Phenyl-butanon-(3) bzw. 3-Phenyl-hexanon-(4)<sup>5</sup> und aus Trimethyl-acetaldehyd Methyl-isopropyl-keton<sup>4</sup>. Diese Isomerisierung läßt sich auch auf disubstituierte Acetaldehyde, gemäß:



übertragen, sie wird in diesem Falle wieder mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte, aber auch durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Mercurisalzen in Alkohol, eventuell unter Zusatz von Schwefelsäure erreicht. Man erhält so: Aus Di-phenyl(p-tolyl)-acetaldehyd Desoxy-benzoin(p-toluin)<sup>6</sup>, aus Phenyl-methyl-acetaldehyd Benzyl-methyl-keton<sup>7</sup>, aus Dicyclohexyl-acetaldehyd 1,2-Dicyclohexyl-äthanon-(2)<sup>8</sup> und aus Phenyl-cyclohexyl-acetaldehyd Benzyl-cyclohexyl-keton<sup>9</sup>. Aryl-alkyl-acetaldehyde lassen sich auch an einem Kieselgurkontakt bei 500—600° und 15 mm Druck in 1-Aryl-2-alkyl-äthanone-(2) umwandeln<sup>10</sup>. Auch  $\alpha$ -Oxyaldehyde sind zu dieser Umlagerung fähig, z. B. gehen Diphenyl-glycolaldehyd<sup>11</sup> und Dicyclohexyl-glycolaldehyd<sup>12</sup> beim Erhitzen in alkoholischer Lösung mit etwas konzentrierter Schwefelsäure auf 130—140° in Benzoin bzw. Dodekahydrobenzoin über. Gegenseitiger Platzwechsel von Alkyl und

<sup>1</sup> E. P. 326215, Chem. Zbl. 1930 II, 985; Schwz. P. 144206, 144207, ebenda 1931 II, 1055. — Über Wanderung von Alkylresten bei Chinolen siehe S. 260.

<sup>2</sup> DRP. 138141, Chem. Zbl. 1903 I, 263. — L. RUZICKA, W. FISCHER: Helv. chim. Acta 17, 636 (1934).

<sup>3</sup> W. I. ISSAGULJANZ, G. A. SSEREBRENNIKOW: Chem. Zbl. 1940 I, 857.

<sup>4</sup> S. DANILOFF, E. VENUS-DANILOVA: Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 377 (1926).

<sup>5</sup> ORÉCHOW, TIFFENEAU: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 182, 67 (1926).

<sup>6</sup> S. DANILOFF, E. VENUS-DANILOVA: Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1032 (1926).

<sup>7</sup> S. DANILOW, E. VENUS-DANILOWA: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1065 (1927).

<sup>8</sup> E. VENUS-DANILOWA: Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1954 (1928).

<sup>9</sup> E. D. VENUS-DANILOWA, A. I. BOLSCHUCHIN: Chem. Zbl. 1940 I, 1190.

<sup>10</sup> RAMART-LUCAS, J. P. GUERLAIN: Bull. Soc. chim. France (4) 49, 1860 (1931).

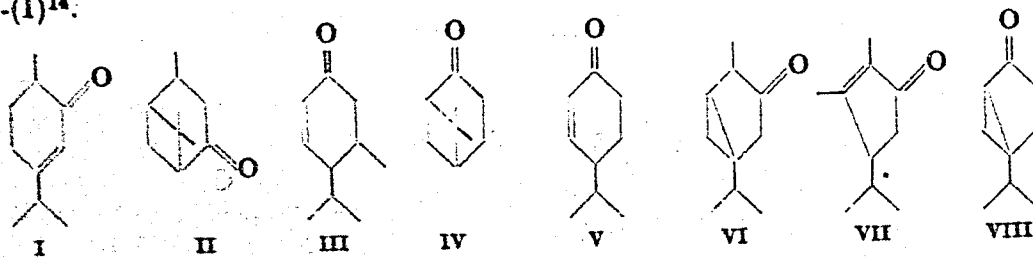
<sup>11</sup> S. DANILOW: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2390 (1927).

<sup>12</sup> S. DANILOW, E. VENUS-DANILOWA: Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2653 (1929).



Aryl findet bei manchen *gemischt-aromatischen Ketonen* mit sekundärem oder tertiärem Alkylrest beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 320—330° statt, so geht *Phenyl-isopropyl-ke-ton* in 3-Phenyl-butanon-(2)<sup>1</sup>, *Phenyl-sek. butylketon* in 3-Phenyl-pentanon-(2)<sup>2</sup>, *Phenyl-tert. butyl-ke-ton* in 3-Phenyl-3-methyl-butanon-(2)<sup>3</sup> und *Phenyl-tert. amyl-ke-ton* in 3-Phenyl-3-methyl-pentanon-(2)<sup>3</sup> über.

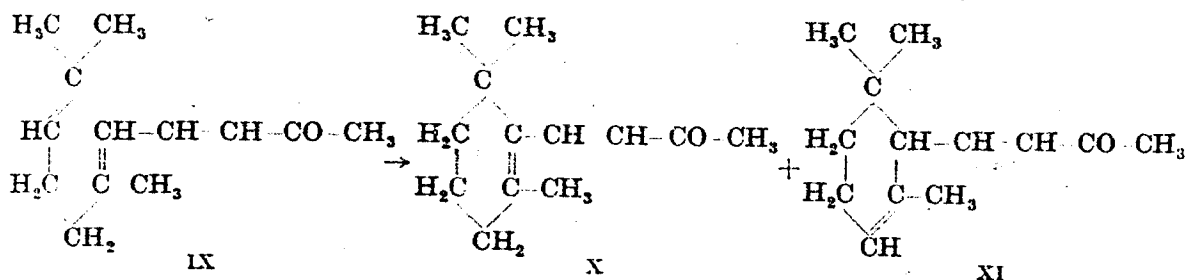
Bei den *cyclischen Ketonen* sind Isomerisierungen unter Wanderung von Alkyl- bzw. Arylresten sowie unter Sprengung oder Bildung von Ringsystemen bekannt. In der Reihe der *aromatischen Ketone* gehen das *Bz-1-Methylbenz-anthron*<sup>4</sup>, sowie das *Bz-1-Phenylbenzanthron*<sup>5</sup> und Substitutionsprodukte beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid + Natriumchlorid auf 100—170° in die Bz-2-Derivate über. Ringsprengungen finden bei *alicyclischen Ketonen* in wässriger bzw. wässrig-alkoholischer Lösung häufig beim Bestrahlen mit Sonnenlicht statt, *Cyclohexanon* geht dabei in Hexen-5-aldehyd über<sup>6</sup>, daneben bildet sich als Produkt einer Hydrolyse Capronsäure. Ähnlich verhalten sich *methylierte Cyclohexanone*<sup>6</sup> und *Menthon*<sup>7</sup>; *Campher* geht unter diesen Bedingungen in  $\alpha$ -Campholenaldehyd und ein ungesättigtes Keton von derselben Zusammensetzung über<sup>8</sup>. Anders verläuft die Isomerisierung des Camphers mit konzentrierter Schwefelsäure bei 105—110°, dabei entsteht Carvenon (I)<sup>9</sup>. Analog verhalten sich andere bicyclische Ketone, *Verbanon* (II) liefert beim Kochen mit 12proz. Salz- oder 20proz. Schwefelsäure o-Menthen-(4)-on-(3) (III)<sup>10</sup>, *Nopinon* (IV) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 4-Isopropyl-cyclohexen-(2)-on-(1)<sup>11</sup> (V),  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Thujon* (VI) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2)<sup>12</sup> oder mit Natrium<sup>13</sup> Isothujon (VII) und *Sabinaketon* (VIII) beim Kochen mit wässriger, rascher mit wässrig-alkoholischer Schwefelsäure als Hauptprodukt 4-Isopropyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (V) und als Nebenprodukt 4-Isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(1)<sup>14</sup>.



Eine Isomerisierung unter Ringschluß erleiden in Analogie zum Geraniol alle solchen Derivate des *Citral*s, die nicht unter Wasserabspaltung in Cymol übergehen können, zu entsprechenden Derivaten des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclocitral:

- <sup>1</sup> A. FAVORSKY: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 182, 221 (1926).
- <sup>2</sup> T. J. SALESSKAJA: Chem. Zbl. 1989 I, 4937.
- <sup>3</sup> A. FAVORSKY: Bull. Soc. chim. France (5) 3, 239 (1936).
- <sup>4</sup> H. VOLLMANN: Dissertation, S. 53. Frankfurt a. M. 1931.
- <sup>5</sup> Amer. P. 1713591, Chem. Zbl. 1929 I, 1074.
- <sup>6</sup> G. CIAMICIAN, P. SILBER: Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 1071 (1908).
- <sup>7</sup> G. CIAMICIAN, P. SILBER: Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 2419 (1907).
- <sup>8</sup> G. CIAMICIAN, P. SILBER: Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 1341 (1910).
- <sup>9</sup> J. BREDT, F. ROCHUSSEN, J. MONHEIM: Liebigs Ann. Chem. 314, 376 (1901).
- <sup>10</sup> H. WIENHAUS, P. SCHUMM: Liebigs Ann. Chem. 439, 23, 40 (1924).
- <sup>11</sup> O. WALLACH, A. BLUMANN: Liebigs Ann. Chem. 356, 235 (1907).
- <sup>12</sup> O. WALLACH, O. SCHARFENBERG: Liebigs Ann. Chem. 286, 101 (1895). — Beim Erhitzen allein verläuft die Isomerisierung anders, es entsteht *Carvotanacetone*, F. W. SEMMLER: Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 895 (1894). — O. WALLACH: Ebenda 28, 1959 (1895).
- <sup>13</sup> H. SCHMIDT: Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 106 (1929).
- <sup>14</sup> O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 359, 270 (1908).

Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Umlagerung des *Citryliden-acetons* (*Pseudojonons*) (IX) in ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon (X und XI):



die beim Kochen mit verdünnten Säuren<sup>1</sup> wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Oxalsäure und Ameisensäure, insbesondere mit verdünnter Schwefelsäure und Glycerin<sup>2</sup> oder mit einer wässrigen Natriumbisulfatlösung<sup>3</sup>, mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure<sup>4</sup>, mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte<sup>1, 5, 6</sup>, mit konzentrierter Phosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur<sup>1, 5, 7</sup>, mit konzentrierter Ameisensäure<sup>1, 5</sup> in der Wärme oder auch bei längerem Erhitzen mit schwächeren Säuren wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Benzoesäuren, Phenolen oder Phenolcarbonsäuren auf 150—180°<sup>8</sup> eintritt. Auch Erhitzen mit Wasser oder Alkohol mit oder ohne Zusatz von Salzen auf 170 bis 190° ist wirksam<sup>9</sup>. Das Verhältnis  $\alpha$ - :  $\beta$ -Jonon hängt sehr stark vom Katalysator ab, während sich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon bildet, entsteht mit konzentrierter Schwefelsäure fast ausschließlich  $\beta$ -Jonon<sup>1, 5, 6</sup>, mit konzentrierter Phosphorsäure<sup>1, 5, 7</sup>, Ameisensäure<sup>5</sup> oder anderen schwächeren organischen Säuren<sup>8</sup> dagegen fast nur  $\alpha$ -Jonon. Überraschenderweise liefert aber das Pseudojonon-*semicarbazon* beim Behandeln mit konzentrierter Phosphorsäure überwiegend  $\beta$ -Jonon<sup>10</sup>. Ähnlich verhalten sich andere Derivate des Citrals, wie *Citryliden-anilin*<sup>11</sup>, *tert.-butylalkohol*<sup>12</sup>, *-acetaldehyd-semicarbazon*<sup>13</sup>, *-propionaldehyd*<sup>13</sup>, *-acetyl-aceton*<sup>14</sup>, *-essigsäure*<sup>15</sup>, *-cyanessigsäure*<sup>16</sup> und *-acetessigeste*<sup>17</sup> gegen heisse verdünnte Schwefelsäure oder gegen konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorsäure. Einen doppelten Ringschluß erleidet das *Citryliden-crotonaldehyd-semicarbazon* unter der Einwirkung von konzentrierter Phosphorsäure, es bildet sich dabei wahrscheinlich der 5,5,9-Trimethyldecaladien-(1,3)-aldehyd-(1)<sup>18</sup>.

Aus *Carvon* in alkoholisch-wässriger Lösung bildet sich unter der Einwirkung des Sonnenlichts ein tricyclisches Keton, der Carvoncampher<sup>19, 20</sup>, der durch alkoholische Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Isocarvoncampher umgelagert wird<sup>20</sup>.

<sup>1</sup> DRP. 129027, Chem. Zbl. 1902 I, 1137.

<sup>2</sup> F. TIEMANN, P. KRÜGER: Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 2693 (1893).

<sup>3</sup> O. DOEBNER: Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1895 (1898). — F. TIEMANN: Ebenda 31, 2323 (1898). <sup>4</sup> DRP. 132222, Chem. Zbl. 1902 II, 169.

<sup>5</sup> DRP. 133563, Chem. Zbl. 1902 II, 490.

<sup>6</sup> DRP. 138100, Chem. Zbl. 1903 I, 304. — F. TIEMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 869, 870 (1898).

<sup>7</sup> H. HIBBERT, L. T. CANNON: J. Amer. chem. Soc. 46, 126 (1924). Am besten 85proz. Phosphorsäure. <sup>8</sup> DRP. 288688, Chem. Zbl. 1915 II, 1225.

<sup>9</sup> DRP. 157647, Chem. Zbl. 1905 I, 310; Friedländer 7, 735.

<sup>10</sup> I. M. HEILBRON, W. E. JONES, A. SPINKS: J. chem. Soc. [London] 1939, 1554.

<sup>11</sup> DRP. 123747, Chem. Zbl. 1901 II, 716. — C. NEUBERG, E. KERE: Biochem. Z. 92, 120 (1918). <sup>12</sup> DRP. 160834, Chem. Zbl. 1905 II, 179.

<sup>13</sup> PH. BARBIER: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 144, 1442 (1907).

<sup>14</sup> DRP. 126960, Chem. Zbl. 1902 I, 77.

<sup>15</sup> DRP. 153575, Chem. Zbl. 1904 II, 677.

<sup>16</sup> F. TIEMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 3720 (1900).

<sup>17</sup> DRP. 124228, Chem. Zbl. 1901 II, 1102.

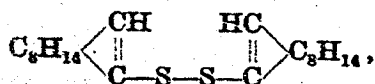
<sup>18</sup> J. W. BATTY, I. M. HEILBRON, W. E. JONES: J. chem. Soc. [London] 1939, 1556.

<sup>19</sup> G. CIAMICIAN, P. SILBER: Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 1931 (1908).

<sup>20</sup> E. SERNAGIOTTO: Gazz. chim. ital. 47 I, 154 (1917).

Eine ähnliche Isomerisierung wie das Hexaphenyläthan erleidet in der Reihe der Carbonsäuren das Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitril, das beim Erhitzen in basischen Lösungsmitteln (Anilin, Dimethylanilin, p-Toluidin, Dimethyl-p-toluidin, Fyridin) in p-[Phenyl-nitrilo-methyl]-triphenyl-acetonitril übergeht<sup>1</sup>. Bei der Umwandlung der  $\gamma, \delta$ -ungesättigten  $\alpha$ -Campholytsäure in die  $\alpha, \beta$ -ungesättigte  $\beta$ -Campholytsäure, die bei längerem Stehenlassen mit Schwefelsäure (1 : 1) bei gewöhnlicher Temperatur<sup>2</sup> oder bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure<sup>3</sup> eintritt, findet entweder eine Wanderung der Carboxylgruppe oder einer Methylgruppe unter gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung im Fünfring statt. Ein ähnlicher Fall liegt bei der Überführung des  $\alpha$ -Campholensäurenitrils durch konzentrierte Säuren in die  $\beta$ -Verbindung<sup>4</sup>, bzw. des  $\alpha$ -Amids durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure in das  $\beta$ -Amid<sup>5</sup> vor, es tritt hier entweder Wanderung des Essigsäurerestes oder einer Methylgruppe unter gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung im Fünfring ein. Wanderung der Carboxylgruppe findet bei dem Cyclopentanon-2-carbonsäure-2-essigsäure-diäthylester statt, der mit Natriumäthylat in siedendem Alkohol in den Cyclopentanon-5-carbonsäure-2-essigsäure-diäthylester übergeht<sup>6</sup>. Eine Änderung des Ring-systems findet beim Kochen von 2,4-Dimethylnorcaradien-(2,4)-carbonsäure-(7)-amid mit 30proz. Schwefelsäure statt, es entsteht dabei 2,4-Dimethyl-phenylessigsäure, die sich auch aus 3,5-Dimethyl-cycloheptatrien-(2,5,7)-carbonsäure-(1) mit Eisessig-Bromwasserstoff bei 100° bildet<sup>7</sup>. In analoger Weise entsteht aus 2,5-Dimethylnorcaradien-(2,4)-carbonsäure-(7)-amid und 3,6-Dimethyl-cycloheptatrien-(2,5,7)-carbonsäure(1) beim Erhitzen mit 50proz. Schwefelsäure 2,5-Dimethyl-phenylessigsäure<sup>8</sup>.

Von sonstigen Verbindungen ist noch zu erwähnen das 3-Phenyl-indol, das mit Zinkchlorid bei 170° in das 2-Phenyl-indol übergeht<sup>9</sup>, und das ungesättigte Disulfid des Campher-enols



das mit 20proz. alkoholischer Kalilauge in der Kälte oder durch Erwärmen mit gesättigter Natriumbicarbonat- oder -thiosulfat-lösung in Bis-thiocampher



ungefärbt wird<sup>10</sup>.

### 3. Wanderung von Halogen

Die Wanderung von Halogen in gesättigten Halogenalkylen erfolgt erst bei höherer Temperatur, durch Anwendung von Katalysatoren (vor allem von Aluminiumhalogeniden) gelingt es aber, die Isomerisierung bei Temperaturen unter 100°, ja selbst schon bei Zimmertemperatur zu erreichen. 1-Brompropan wandelt sich ohne Katalysator erst über 200° in nennenswertem Maße in 2-Brompropan um<sup>11, 12</sup>, die Umlagerung des letzteren in das erstere findet bei diesen

<sup>1</sup> G. WITTIG, W. HOPF: Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 760 (1932). — G. WITTIG, H. PETRY: Liebigs Ann. Chem. 513, 26 (1934).

<sup>2</sup> W. A. NOYES: J. Amer. chem. Soc. 17, 428 (1895).

<sup>3</sup> W. A. NOYES: Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 548 (1895). — W. H. PERKIN: J. chem. Soc. [London] 83, 854 (1903). — W. H. PERKIN, J. F. THORPE: Ebenda 85, 147 (1904).

<sup>4</sup> F. TIEMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 1085 (1895).

<sup>5</sup> A. BÉHAL: Bull. Soc. chim. France (3) 18, 838 (1895).

<sup>6</sup> N. N. CHATTERJEE, B. K. DAS, G. N. BARPUJARI: J. Indian chem. Soc. 17, 161 (1940). — E. BUCHNER, K. DELBRÜCK: Liebigs Ann. Chem. 352, 25, 28 (1908).

<sup>7</sup> E. BUCHNER, P. SCHULZE: Liebigs Ann. Chem. 377, 281 (1910).

<sup>8</sup> K. FISCHER, TH. SCHMIDT: Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1811 (1888).

<sup>9</sup> D. CH. SEN: Chem. Zbl. 1939 I, 3552.

<sup>11</sup> L. ARONSTEIN: Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 607 (1881).

<sup>12</sup> A. MICHAEL, H. LEUPOLD: Liebigs Ann. Chem. 379, 263 (1911).

Temperaturen nur in unbedeutendem Umfange statt<sup>1</sup>. Da gleichzeitig Zersetzung eintritt, läßt sich die Lage des Gleichgewichts durch längeres Erhitzen nicht ermitteln. Leitet man die Dämpfe von 1-Brompropan über Thorium- oder Bariumbromid bei 250° und dann über gekörnten Bimsstein bei 200°, so erhält man 25% des Isomeren<sup>2</sup>. Rasch und vollständig verläuft die Umlagerung beim Kochen des 1-Brompropan mit Aluminiumbromid<sup>3, 4</sup>, bei Zimmertemperatur verläuft die Reaktion langsamer und führt überdies bei langen Reaktionszeiten zu Zersetzungen unter Abspaltung von Bromwasserstoff<sup>4</sup>. Eine teilweise Umlagerung des 1-Brompropan in die 2-Verbindung findet auch durch UV-Licht statt<sup>5</sup>.

1-Brombutan wandelt sich bei 248° langsam, aber fast vollständig in 2-Brombutan um, der Einfluß von Katalysatoren ist hier nicht untersucht<sup>6</sup>. 1-Chlor-2-methyl-propan wird ohne Katalysator erst bei 300° langsam in 2-Chlor-2-methylpropan umgewandelt<sup>7</sup>, mit Thorium- oder Bariumchlorid bei 250° und anschließend mit gekörntem Bimsstein bei 200° erhält man 40% des letzteren<sup>2</sup>. Mit Bariumchlorid bei 380—400° sowie mit Nickel bei 270° in Gegenwart von Wasserstoff entsteht die 2-Chlorverbindung neben Isobutylen<sup>8</sup>. Aluminiumchlorid spaltet schon über 0° in Isobutylen und Chlorwasserstoff<sup>9</sup>. Eingehend untersucht ist die Isomerisierung des 1-Brom-2-methyl-propan zur 2-Brom-Verbindung, die ohne Katalysator bereits bei ungefähr 100° einsetzt und bei Temperaturen von über 200° sehr rasch verläuft<sup>10</sup>. Die Umwandlung führt zu einem Gleichgewicht, das sich von beiden Seiten her erreichen läßt<sup>10, 11, 12</sup> und dessen Lage temperaturabhängig ist<sup>12</sup>, bei höheren Temperaturen liegt es überwiegend auf der Seite der 2-Verbindung. Die Verhältnisse werden dadurch kompliziert, daß namentlich bei höheren Temperaturen die Dissoziation in Butylen und Bromwasserstoff nicht zu vernachlässigen ist<sup>11</sup> und sich, wie neuere Untersuchungen<sup>13</sup> zeigen, beim Erhitzen von 1-Brom-2-methylpropan auch 2-Brombutan bildet. Zusätze von Di-isobutylen, Iso- oder tertiärem Butylalkohol verzögern die Umlagerung<sup>14</sup>, Jenaer Geräteglas, Spuren von Zinkbromid, Quecksilberchlorid, Chlorwasserstoff und Luft beschleunigen sie<sup>15</sup>. Da auch Chlorwasserstoff katalysierend auf die Isomerisierung wirkt, liegt der Verdacht nahe, daß die Wirkung der negativen Katalysatoren lediglich auf der Bindung von Spuren von Bromwasserstoff, die

<sup>1</sup> Siehe Anm. 12, S. 254.

<sup>2</sup> P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 156, 658 (1913).

<sup>3</sup> A. KÉKULÉ, H. SCHBÖTTER: Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 2279 (1879).

<sup>4</sup> G. GUSTAVSON: Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 958 (1883).

<sup>5</sup> RAMART-LUCAS, F. SALMON-LEGAGNEUR: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 186, 39 (1928).

<sup>6</sup> H. J. LUCAS, A. Y. JAMESON: J. Amer. chem. Soc. 46, 2480 (1924).

<sup>7</sup> A. MICHAEL, F. ZEIDLER: Liebigs Ann. Chem. 393, 81 (1912).

<sup>8</sup> A. MAILHE: Chem. Zbl. 1921 III, 467.

<sup>9</sup> A. MOUNEYRAT: Ann. Chimie (7) 20, 530 (1900). — P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 141, 238 (1905).

<sup>10</sup> A. MICHAEL, H. LEUPOLD: Liebigs Ann. Chem. 279, 263 (1911). — R. F. BRUNEL: Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 1000 (1911); Liebigs Ann. Chem. 384, 245 (1911); J. Amer. chem. Soc. 39, 1978 (1917). — A. MICHAEL, F. ZEIDLER: Liebigs Ann. Chem. 393, 81 (1912); dort ist auch die umfangreiche ältere Literatur über diese Isomerisierung erörtert, sowie die von früheren Autoren gefundene katalytische Wirksamkeit von Asbest, Sand oder Glaspulver untersucht und zum Teil bejaht, zum Teil verneint.

<sup>11</sup> Zum erstenmal nachgewiesen von A. FAWORSKY: Liebigs Ann. Chem. 354, 325 (1907).

<sup>12</sup> G. DINGER: Z. physik. Chem. 136, 93 (1928); dort auch ein geschichtlicher Überblick über das Problem.

<sup>13</sup> W. HÜCKEL, P. ACKERMANN: J. prakt. Chem. (2) 133, 15 (1933).

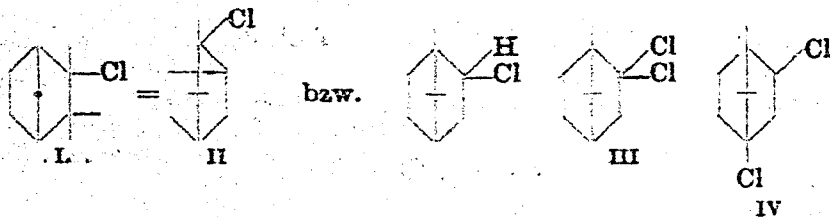
<sup>14</sup> A. MICHAEL, F. ZEIDLER: Liebigs Ann. Chem. 393, 87 (1912).

<sup>15</sup> Nur in flüssigem, nicht in gasförmigem Zustand, siehe A. MICHAEL, E. SCHARF, K. VOIGT: J. Amer. chem. Soc. 38, 653 (1916).

durch Zersetzung der 1-Verbindung entstanden sind, beruht. Leitet man dampfförmiges 1-Brom-2-methylpropan über Thorium- oder Barium-bromid bei 250° und anschließend über gekörnten Bimsstein bei 200°, so erhält man 60% 2-Brom-2-methylpropan<sup>1</sup>; eine Umlagerung in der gleichen Richtung erfolgt beim Bestrahlen mit UV-Licht<sup>2</sup>. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Pentylhalogeniden vor: 4-Chlor(Brom)-2-methyl-butan liefert beim Überleiten über Thorium- oder Barium-chlorid(bromid) bei 250° und anschließend über gekörnten Bimsstein bei 200° viel 3-Chlor(Brom)-2-methyl-butan und wenig 2-Chlor(Brom)-2-methyl-butan, das Gemisch der Bromide gibt bei nochmaligem Überleiten nahezu reines 2-Brom-2-methyl-butan<sup>1</sup>. Beim Behandeln mit Nickel und Wasserstoff bei 270° entsteht aus 4-Chlor-2-methyl-butan die 2-Chlorverbindung neben 2-Methyl-buten-(2)<sup>3</sup>. Durch Erhitzen allein geht 1-Brom-2-methyl-butan bei 180—260° teilweise in 2-Brom-2-methyl-butan<sup>4</sup> über, bei längerem Erhitzen entsteht aus letzterem teilweise 3-Brom-2-methyl-butan<sup>5</sup>. Die 2-Bromverbindung geht beim Erhitzen auf 160—220° teilweise in die 3-Bromverbindung über, die Umlagerung führt zu einem Gleichgewicht, das auch von der anderen Seite her erreicht werden kann, aber auch, namentlich bei längerer Versuchsdauer, zur Bildung von primärem Bromid (wahrscheinlich Gemisch von 1-Brom- und 4-Bromverbindung)<sup>4, 5, 6</sup>. Die 4-Bromverbindung zeigt dagegen selbst bei 262° nur unbedeutende Umwandlung<sup>4</sup>.

Bei *Dibromäthanen*, *-propanen*, *-butanen* und *-pentanen* bildet sich beim Erhitzen ebenfalls ein Gleichgewicht zwischen den möglichen isomeren Verbindungen aus, das in einzelnen Fällen allerdings so gelagert sein kann, daß einzelne Isomere im Gleichgewicht praktisch nicht nachgewiesen werden können<sup>6</sup>. Durch Katalysatoren können diese Isomerisierungen bei niedrigerer Temperatur erreicht werden, so geht 1,3-Dibrom-propan mit Aluminiumbromid bei gewöhnlicher Temperatur in 1,2-Dibrom-propan über<sup>7</sup>; 1,1,2,2-Tetrachloräthan liefert mit Aluminiumbromid bei 110° teilweise die 1,1,1,2-Verbindung<sup>8</sup>.

Viel leichter treten Isomerisierungen unter Wanderung von Halogen bei *alicyclischen Verbindungen* ein, sie sind vor allem in der Campherreihe untersucht. Besonders leicht lagert sich das *Camphen-chlorhydrat* (I) in *Isbornylchlorid* (II) unter gleichzeitiger Änderung des Kohlenstoffgerüsts um<sup>9</sup>, diese



WAGNER-MEERWEINsche Umlagerung führt zu einem Gleichgewicht, das von beiden Seiten her erreicht wird, und von der Temperatur, in geringem Grade

<sup>1</sup> Siehe Anm. 2, S. 255.

<sup>2</sup> Siehe Anm. 5, S. 255.

<sup>3</sup> A. MAILHE: Chem. Zbl. 1921 III, 467.

<sup>4</sup> A. MICHAEL, H. LEUPOLD: Liebigs Ann. Chem. 379, 275 (1911); dort auch ältere Literatur angeführt.

<sup>5</sup> A. MICHAEL, F. ZEIDLER: Liebigs Ann. Chem. 385, 285 (1911).

<sup>6</sup> A. FAWORSKY: Liebigs Ann. Chem. 354, 325 (1907).

<sup>7</sup> G. GUSTAVSON: J. prakt. Chem. (2) 36, 303 (1887).

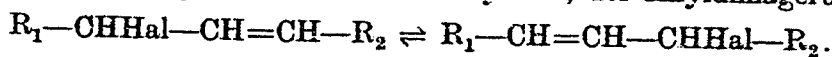
<sup>8</sup> A. MOUNEYRAT: Bull. Soc. chim. France (3) 19, 499 (1898).

<sup>9</sup> Die weitere Umlagerung des Isobornylchlorids in Bornylchlorid ist eine sterische, siehe S. 208.

auch vom Lösungsmittel abhängig ist<sup>1</sup>. Bei der Isomerisierung bildet sich als Zwischenprodukt wahrscheinlich ein Ion<sup>2</sup>, da die Umlagerungsgeschwindigkeit proportional der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist (eine Ausnahme macht Äther) und andererseits durch solche Stoffe erhöht wird, die durch Komplexbildung eine elektrolytische Dissoziation begünstigen, wie Chlorwasserstoff, Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Antimontrichlorid<sup>1</sup>. Phosphortrichlorid und Siliciumtetrachlorid<sup>1</sup>, sowie Lithiumchlorid in Aceton<sup>2</sup> sind dagegen wirkungslos. Dasselbe gilt für die entsprechenden Bromide<sup>3</sup>, sowie für einen anderen Umlagerungsvorgang, die Isomerisierung des  $\alpha$ -Campherdichlorids (2,2-Dichlorcamphans) (III) zu  $\beta$ -Campherdichlorid (2,4-Dichlorcamphan) (IV), die als eine NAMETKINSche Umlagerung (gegenseitiger Austausch von  $\text{CH}_3$  und Cl zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen in den entsprechenden Chlorcamphenchlorhydraten<sup>4</sup>) aufzufassen ist<sup>5</sup>.

Da Halogen in Arylhalogeniden viel fester gebunden ist als in Alkylhalogeniden, sind Verschiebungen von Halogen im aromatischen Rest nur unter der Einwirkung energischer Katalysatoren zu erwarten. *p*-Dibrombenzol gibt mit Aluminiumchlorid bei 110° die *m*-Verbindung neben Brombenzol, 1,2,4- und 1,3,5-Tribrombenzol<sup>6</sup>,  $\alpha$ -Bromnaphthalin beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung 9%  $\beta$ -Verbindung neben Dibromnaphthalinen, etwas Naphthalin und teerartigen Produkten<sup>7, 8</sup>; die Ausbeute an  $\beta$ -Bromnaphthalin kann durch Zusatz fein verteilter Metalle erhöht werden, man erhält so mit Sb 23%, mit Mo 25%, mit Se 16%, mit Ni 26%, mit W 24%, mit Cr 14%<sup>8</sup>. In geringem Umfange bildet sich  $\beta$ -Bromnaphthalin, wenn man die  $\alpha$ -Verbindung bei 420—430° über Silicagel leitet<sup>9</sup>. 1,4- und 1,5-Dibromnaphthalin werden durch Aluminiumchlorid + Chlorwasserstoff in siedendem Schwefelkohlenstoff in das 2,6-Derivat umgewandelt<sup>10</sup>.

Besonders leicht verläuft die Isomerisierung solcher ungesättigter Halogenalkyle, die das Halogen an den der doppelten Bindung benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten. Das Halogenatom wandert in diesem Fall unter Verschiebung der Doppelbindung an das übernächste Kohlenstoffatom, ein typischer Fall der Isomerisierung am Dreikohlenstoffsystem, der Allylumlagerung:



Derartige Umlagerungen werden in der Regel schon beim Erhitzen beobachtet, so gehen 3-Chlor-penten-(1) und 1-Chlor-penten-(2) ab 175° wechselseitig ineinander über; in dem entstehenden Gleichgewichtsgemisch überwiegt das letz-

<sup>1</sup> H. MEERWEIN, K. VAN EMSTER: Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1815 (1920); 55, 2500 (1922).

<sup>2</sup> Nach P. D. BARTLETT, I. PÖCKEL [J. Amer. chem. Soc. 60, 1585 (1938)] soll die Gegenwart von Chlorwasserstoff für die Umlagerung erforderlich sein, die geringe Umwandlungsgeschwindigkeit in Äther oder Aceton wird darauf zurückgeführt, daß diese Lösungsmittel Chlorwasserstoff binden. *o*-Kresol ist ein starker, Essigsäure ein schwacher Katalysator. — Über die katalytische Wirkung von Phenolen siehe P. D. BARTLETT, J. D. GILL jr.: J. Amer. chem. Soc. 63, 1273 (1941).

<sup>3</sup> H. MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. 453, 18 (1927).

<sup>4</sup> Siehe dazu auch die Formeln auf S. 209.

<sup>5</sup> H. MEERWEIN, R. WOETMANN: Liebigs Ann. Chem. 435, 195, 198 (1924).

J. HOUBEN, E. PFANKUCH: Ebenda 439, 204 (1931).

<sup>6</sup> A. J. LEROY: Bull. Soc. chim. France 48, 214 (1887).

<sup>7</sup> L. ROUX: Ann. Chimie (6) 12, 351 (1887).

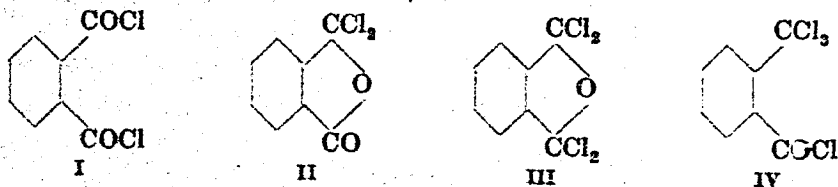
<sup>8</sup> H. E. FISHER, R. H. CLARK: Chem. Zbl. 1940 I, 1654.

<sup>9</sup> F. MAYER, R. SCHIFFNER: Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 69 (1934).

<sup>10</sup> H. LOHFERT: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1939 (1930). — J. SALKIND, Z. STETZURO: Ebenda 64, 953 (1931).

tere leicht<sup>1</sup>. Die gleiche Umwandlung erfolgt in siedendem Eisessig, der offenbar stark katalytisch wirkt<sup>2</sup>. Noch viel leichter, schon beim Destillieren, lagern sich die entsprechenden *Bromide* ineinander um<sup>3</sup>. Genauere Untersuchungen an Bromiden von der Zusammensetzung  $R-CHBr-CH=CH_2$  bzw.  $R-CH=CH-CH_2Br$  (mit  $R=CH_3^4$ ,  $C_2H_5^5$ ,  $C_3H_7^5$  und  $C_4H_9^5$ ) zeigten, daß bei beiden Isomeren Umlagerung zu einem Gleichgewichtsgemisch bei  $100^\circ$  sehr rasch und bei gewöhnlicher Temperatur mit noch meßbarer Geschwindigkeit eintritt; die Umlagerungsgeschwindigkeit wird durch Spuren katalytisch wirkender Substanzen<sup>6</sup> stark beeinflußt. Die gegenseitige Umlagerung der *Butenylbromide* kann bei  $15^\circ$  in Eisessig-Bromwasserstoff unter Zusatz von etwas Benzoylperoxyd erreicht werden<sup>7</sup>. Auch die Umwandlung des 1,2-Dichlor-butens-(3) durch Aluminium-, Eisen-, Titan- oder Zinkchlorid oder durch Gemische dieser Verbindungen bei  $-5^\circ$  bis  $-10^\circ$  in 1,4-Dichlor-buten-(2)<sup>8</sup> stellt eine Allylumlagerung dar. Isomerisierungen ähnlicher Art sind bei *Allen-* und *Acetylderivaten* bekannt, so wird das 1-Chlor-butadien-(2,3) durch Kupferchlorür und Salzsäure in 3-Chlorbutadien-(1,3) umgelagert, während sich das entsprechende Jodid schon beim Erhitzen allein spontan isomerisiert<sup>9</sup>. Das 3-Chlor-3-methyl-butin-(1) geht unter der Einwirkung eines Gemisches von Kupferchlorür, Ammonchlorid und Salzsäure wahrscheinlich in 1-Chlor-3-methyl-butadien-(1,3) über<sup>10</sup>, und ähnlich verhält sich das 3-Chlor-3-äthyl-pentin-(1)<sup>11</sup>.

Bei anderen Halogenderivaten sind die Beobachtungen über Halogenwanderung weniger zahlreich. Vom  $\alpha$ -Brom-acetessigester ist bekannt, daß er durch Bromwasserstoff in die  $\gamma$ -Verbindung übergeführt wird, die Umlagerung wird durch geringe Mengen Wasser stark gehemmt<sup>12</sup>. In der Reihe der *Carbonsäuren* sind es vor allem die Säurechloride der Dicarbonsäuren, die zu Umlagerungen fähig sind. Das bekannteste Beispiel hierfür ist das *Phthalsäuredichlorid*, das in einer symmetrischen (I) und in einer asymmetrischen Form (II) auftritt. I wandelt sich durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid auf  $100^\circ$  in II um, II geht durch Erhitzen auf höhere Temperaturen oder durch Spuren von Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur wieder in I über<sup>13</sup>. Die Um-



wandlung der symmetrischen in die asymmetrischen Formen bei *chlorierten Phthalsäuredichloriden* geht schon in Lösungsmitteln wie Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und wird durch Tierkohle stark beschleunigt<sup>14</sup>.

<sup>1</sup> CH. PRÉVOST: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 187, 1053 (1928).

<sup>2</sup> J. MEISENHEIMER, J. LINK: Liebigs Ann. Chem. 479, 221, 259 (1930).

<sup>3</sup> J. MEISENHEIMER, J. LINK: Liebigs Ann. Chem. 479, 225, 260 (1930).

<sup>4</sup> S. WINSTEIN, W. G. YOUNG: J. Amer. chem. Soc. 58, 104 (1936).

<sup>5</sup> W. G. YOUNG, L. RICHARDS, J. AZORLOSA: J. Amer. chem. Soc. 61, 3070 (1939).

<sup>6</sup> Keine näheren Angaben darüber.

<sup>7</sup> W. G. YOUNG, K. NOZAKI: J. Amer. chem. Soc. 62, 311 (1940).

<sup>8</sup> E. P. 505573, Chem. Zbl. 1939 II, 1572.

<sup>9</sup> W. H. CAROTHERS, G. J. BERCHE: J. Amer. chem. Soc. 55, 2897 (1933). —

Siehe auch W. H. CAROTHERS: Ebenda 58, 4203 (1931); 54, 4066 (1932).

<sup>10</sup> T. A. FAWORSKAJA: Chem. Zbl. 1940 I, 526.

<sup>11</sup> T. A. FAWORSKAJA, I. A. FAWORSKAJA: Chem. Zbl. 1940 II, 1567.

<sup>12</sup> A. HANTZSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 3168 (1894).

<sup>13</sup> E. OTT: Liebigs Ann. Chem. 392, 255, 273 (1912).

<sup>14</sup> A. KIRPAL: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2103, 2104 (1929); 68, 1333 (1935).

Bei dem *Dichlormaleinsäuredichlorid* liegen die Verhältnisse umgekehrt, hier wird die asymmetrische Form durch *Aluminiumchlorid* bei 100° in die symmetrische umgelagert<sup>1</sup>. Ähnliche Beziehungen bestehen zwischen dem *Tetrachlor-phthalan* (III) und dem *Benzotrithlorid-o-carbonsäurechlorid* (IV)<sup>2</sup>, die beim Schmelzen in ein Gleichgewichtsgemisch übergehen, dessen Zusammensetzung von der Temperatur abhängig ist. Höhere Temperatur begünstigt die Bildung von IV, Chlorwasserstoff scheint die Umwandlung zu katalysieren.

Von weiteren Halogenderivaten sind noch gewisse *Amino-halogen-anthrachinone* zu nennen, die schon beim Erhitzen allein auf 220° oder mit 78proz. Schwefelsäure auf 180—190° Halogenwanderung zeigen. So geht 1-Amino-4-brom- in 1-Amino-2-brom-, 2-Amino-1-brom- in 2-Amino-3-brom-, 2,6-Diamino-1,5-dibrom- in 2,6-Diamino-3,7-dibrom- und 2,7-Diamino-1,5-dibrom- in 2,7-Diamino-3,6-dibrom-anthrachinon über<sup>3</sup>.

#### 4. Wanderung von OH bzw. O.

Die Zahl der bei *gesättigten Verbindungen mit aliphatisch gebundenem Hydroxyl* beobachteten Isomerisierungen ist gering. Eigentümliche Umlagerungen erleiden die *Hexosen* (und die aus ihnen aufgebauten Disaccharide) unter der Einwirkung starker Alkalien, insbesondere von *Calciumhydroxyd*. Es entstehen dabei die *Saccharinsäuren*, die teils normale, teils verzweigte Kohlenstoffketten besitzen. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei der *Metasaccharinsäure*  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{COOH}$  bzw. verschiedenen *Metasaccharinsäuren*, die aus *d-Glucose* und aus *d-Galaktose* mit 8 n Natronlauge bei 100°<sup>4</sup> oder aus *d-Galaktose* mit *Calciumhydroxyd* in wässriger Lösung bei 100°<sup>5</sup>, bzw. mit n Barytlauge bei 60°<sup>6</sup> entstehen; es ist hier lediglich eine Hydroxylgruppe gewandert. Bei der Bildung von *Glucosaccharinsäure*  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{COOH}$  aus *d-Glucose* und besonders aus *d-Fructose* mit *Calciumhydroxyd* in wässriger Lösung<sup>7</sup>, von *Isosaccharinsäuren*  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{OH})-\text{COOH}$  unter denselben Bedingungen<sup>8</sup> oder aus *d-Galaktose* mit 8 n Natronlauge bei 100°<sup>4</sup> oder mit n Barytlauge bei 60°<sup>6</sup>, von *Parasaccharinsäure*  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$  (?) aus *d-Galaktose* mit *Calciumhydroxyd* in wässriger Lösung<sup>5,9</sup> ist neben der Verschiebung von OH-Gruppen auch das Kohlenstoffgerüst geändert worden.

Ebenfalls unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts verläuft die Umlagerung des *Benzoins* beim Erhitzen mit 1,5-molarer Schwefelsäure oder 6-molarer Phosphorsäure auf 230°, wobei sich 8—9% *Diphenyllessigsäure* bilden<sup>10</sup>. Durch Erhitzen mit 60proz. Phosphorsäure bei Gegenwart von *Kieselsäuregel* oder aktivierter Tonerde auf 270° läßt sich die Ausbeute bis auf 54% steigern, *Aktivkohle* und *Bimsstein* sind ohne Einfluß<sup>11</sup>. In 4,4'-Stellung durch Alkyl substituierte *Benzoine* werden schlechter umgelagert, 4-Dimethylamino- und 4-Methoxybenzoin sowie *Furoin* erleiden unter diesen Bedingungen nur Zersetzung<sup>11</sup>.

<sup>1</sup> L. LEDEB: J. prakt. Chem. (2) 180, 260, 277 (1931).

<sup>2</sup> E. OTT: Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 2116 (1922).

<sup>3</sup> DRP. 275299, Chem. Zbl. 1914 II, 98.

<sup>4</sup> J. U. NEF: Liebigs Ann. Chem. 376, 52, 89 (1910).

<sup>5</sup> H. KILLIANI, H. SANDA: Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1649 (1893). — H. KILLIANI, H. NAEGELL: Ebenda 35, 3528 (1902).

<sup>6</sup> F. W. UPSON: J. Amer. chem. Soc. 45, 458 (1911).

<sup>7</sup> E. PÉLIGOT: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 89, 918 (1879); 90, 1141 (1880); Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 196, 1364 (1880).

<sup>8</sup> H. KILLIANI: Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 165, 469 (1908).

<sup>9</sup> Siehe dazu jedoch H. KILLIANI: Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 113 (1911). — J. U. NEF: Liebigs Ann. Chem. 376, 53 (1910).

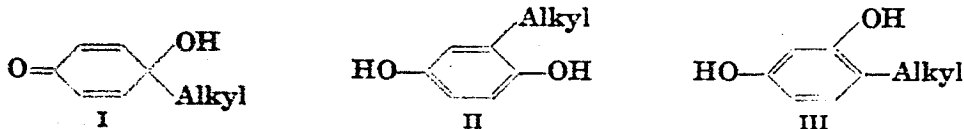
<sup>10</sup> A. LACHMAN: J. Amer. chem. Soc. 45, 1529 (1923).

<sup>11</sup> F. L. JAMES, R. E. LYONS: J. org. Chemistry 3, 273 (1938).



Wanderung einer Äthoxygruppe ist bei dem *symmetrischen Diäthoxybernsteinsäure-diäthylester* beobachtet: mit Natriumäthylat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur geht er vollständig in den asymmetrischen Diäthoxybernsteinsäure-diäthylester über<sup>1</sup>.

Wanderung von *aromatisch gebundenem Hydroxyl* im aromatischen Kern ist nicht beobachtet, dagegen sind derartige Umlagerungen bei Verbindungen mit Chinonstruktur, den *Chinolen* (I), bekannt. Diese gehen beim Belichten<sup>2</sup> oder beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge<sup>2, 3, 4</sup> oder verdünnter Schwefelsäure<sup>2, 3</sup> auf 100° unter Wanderung des Alkylrestes in substituierte Hydrochinone (II) über, mit konzentrierter alkoholischer Schwefelsäure bei gewöhn-



licher Temperatur bilden sich dieselben Hydrochinone in Form ihrer Monoäther<sup>5</sup>, mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure dagegen ein Gemisch dieser Verbindungen mit den substituierten Resorcinen (III) in Form ihrer Di-äther<sup>6</sup>, die unter Wanderung der Hydroxylgruppe entstanden sind. Im letzteren Fall überwiegt bei gewöhnlicher Temperatur III, bei 100° II.

Viel häufiger sind Wanderungen der Hydroxylgruppe in *ungesättigten Verbindungen*. Allylumlagerung unter Verschiebung der Doppelbindung und der Hydroxylgruppe tritt bei *Äthyl-vinyl-carbinol* beim Erhitzen auf 360° unter teilweiser Bildung von Penten-(2)-ol-(1) ein<sup>7</sup>. Dieselbe Umlagerung erfolgt beim *Dimethyl-vinyl-carbinol* mit 20proz. Schwefelsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur und führt zur Bildung von  $\gamma$ -Methyl-crotylalkohol neben anderen Produkten<sup>8</sup>; ganz allgemein gehen *Dialkyl-vinyl-carbinole* mit sauren Reagenzien (gasförmiger Chlor- oder Bromwasserstoff, Essigsäureanhydrid bei 120° oder am besten siedender Eisessig) in  $\beta, \beta$ -Dialkyl-allyl-alkohole über<sup>9</sup>. *Methyl-vinyl-carbinol* wird beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure teilweise in Crotylalkohol umgelagert<sup>10</sup>. In Gegenwart von verdünnter Essigsäure bildet sich aus  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methyl-allylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -methyl-allylalkohol<sup>11</sup>. Als Allylumlagerung ist auch die Umwandlung des *Linalools* bzw. seiner Ester unter der Einwirkung saurer Agenzien (Erhitzen mit Essigsäure oder besser mit Essigsäureanhydrid, Ameisensäure oder Eisessig-Schwefelsäure unter +20°, Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur) in *Geraniol* bzw. *Nerol* und umgekehrt aufzufassen<sup>12</sup>. Auch durch Erhitzen mit japanischer saurer Erde auf 60—160° kann diese Isomerisierung

<sup>1</sup> S. FUKUNAGA: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 87, 137 (1940).

<sup>2</sup> E. BAMBERGER, F. BRADY: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3652, 3653, 3654 (1900).

<sup>3</sup> E. BAMBERGER, A. RISING: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3641 (1900).

<sup>4</sup> E. BAMBERGER: Liebigs Ann. Chem. 390, 166 (1912).

<sup>5</sup> E. BAMBERGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 1895, 1949 (1907); Liebigs Ann. Chem. 390, 168, Ann. 4 (1912).

<sup>6</sup> E. BAMBERGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 1895, 1899, 1937 (1907).

<sup>7</sup> CH. PRÉVOST: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 187, 1052 (1928).

<sup>8</sup> A. J. FAWORSKI, A. I. LEBEDEWA: Chem. Zbl. 1939 I, 4330.

<sup>9</sup> R. LOCQUIN, SUNG WOUSSENG: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 174, 1711 (1922). —

WOUSSENG SUNG: Ann. Chimie (10) 1, 343 (1924).

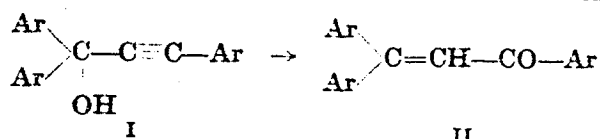
<sup>10</sup> CH. PRÉVOST: Ann. Chimie (10) 10, 155 (1928).

<sup>11</sup> J. KENYON, S. M. PARTRIDGE, H. PHILLIPS: J. chem. Soc. [London] 1937, 207.

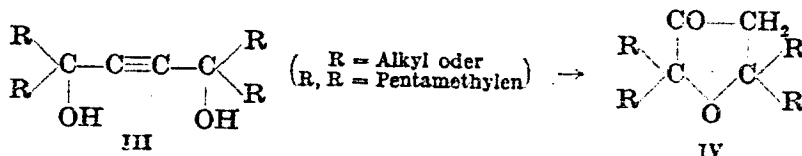
<sup>12</sup> K. STEPHAN: J. prakt. Chem. (2) 58, 109 (1898); 60, 244 (1899). — O. ZEITSCHEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1780 (1906); in diesen Abhandlungen ist auch die ältere Literatur angeführt. — R. HORIUCHI: Chem. Zbl. 1933 II, 1519. — T. KUWATA: Ebenda 1934 I, 854.

bewirkt werden<sup>1</sup>. Neben der Wanderung der Hydroxylgruppe wird jedoch noch eine weitere Isomerisierung zu  $\alpha$ -Terpineol beobachtet, die unter Ringschluß und abermaliger Wanderung der Hydroxylgruppe verläuft und bei Linalool und Nerol leicht, bei Geraniol schwieriger eintritt. Eine andersartige Umlagerung findet bei der *Propenyl-* und *Styryl-glykolsäure* statt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht Lävulinsäure bzw. Benzoyl-propionsäure<sup>2</sup>.

Auch *Acetylenalkohole*, die die Hydroxylgruppe in Nachbarschaft zur dreifachen Bindung tragen, sind zu mannigfachen Isomerisierungen fähig. [*Aryläthinyl*]-*di-aryl-carbinole* (I) werden durch Erwärmen mit Acetylchlorid, durch



Kochen mit Essigsäure-anhydrid oder Thionylchlorid, durch Chlorwasserstoff in Äther oder am besten durch konzentrierte Schwefelsäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in  $\alpha, \gamma, \gamma$ -Triaryl-acroleine (II) umgelagert<sup>3</sup>, wobei



nachgewiesen ist, daß die OH-Gruppe wandert. Bei *Acetylen-glykolen* vom Typ III tritt beim Erwärmen mit verdünnter wässriger Quecksilbersulfatlösung auf 100° rasche und vollständige Umwandlung in Keto-tetrahydrofuran-derivate (IV) ein<sup>4</sup>. Wieder anders verläuft die Isomerisierung des *Phenäthyl-methyl-äthinyl-carbinols*, das mit siedender 86proz. Ameisensäure 4-Methyl-5-phenyl-penten-(3)-on-(2) und 3-Methyl-5-phenyl-penten-(2)-al liefert<sup>5</sup>.

Hierher gehören auch die zahlreichen Fälle der Aufspaltung des *Äthylenoxyd-rings* unter Bildung von *Aldehyden* bzw. *Ketonen*, die mit Aluminiumoxyd, Kieselgur oder Zinkchlorid bei höheren Temperaturen, mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration in der Kälte oder in der Hitze, mit Magnesiumbromidätherat in der Wärme und ähnlichen Katalysatoren eintritt. Beim Überleiten der Dämpfe von Äthylenoxyden über Doppelsulfate der Alkalien mit dreiwertigen Metallen wie Aluminium, Chrom oder Eisen<sup>6</sup>, z. B. Alaun<sup>7</sup>, oder über Aluminiumborat<sup>7</sup> werden außer Aldehyden auch ungesättigte Alkohole beobachtet.

So geben beim Überleiten der Dämpfe über Aluminiumoxyde bei 200—300°: *Äthylenoxyd* → Acetaldehyd, *Propylenoxyd* → viel Propionaldehyd und wenig Aceton, *Isobutylenoxyd* → Isobutyraldehyd, *Trimethyläthylenoxyd* → Methyl-isopropyl-keton, *asym. Methyl-äthyl-äthylenoxyd* → Methyl-äthyl-acetaldehyd. Beim Überleiten der Dämpfe über Bleichlorid bei 200—210° entsteht aus *Isobutylenoxyd* Isobutyraldehyd und aus *Trimethyläthylenoxyd* Methyl-isopropyl-keton<sup>8</sup>, über Kieselgur bei 270—280° aus *Amyl-* und *Isoamyläthylenoxyd* Heptanal und Isoheptanal<sup>10</sup>. *Asymmetrisches Methyl-*

<sup>1</sup> K. ONO, Z. TAKEDA: Bull. chem. Soc. Japan 2, 16 (1927).

<sup>2</sup> R. FITTIG: Liebigs Ann. Chem. 299, 23, 42 (1898).

<sup>3</sup> K. H. MEYER, K. SCHUSTER: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 819 (1922).

<sup>4</sup> G. DUPONT: C. R. heb. Séances Acad. Sci. 152, 1486; 153, 275 (1911).

<sup>5</sup> H. RUPE: Helv. chim. Acta 14, 693 (1931); 18, 542 (1935).

<sup>6</sup> Amer. P. 2159507, Chem. Zbl. 1939 II, 4589.

<sup>7</sup> Can. P. 383403, Chem. Zbl. 1940 I, 289.

<sup>8</sup> W. IPATJEW, W. LEONTOWITSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2916 (1903).

<sup>9</sup> K. KRASSUSKI: J. russ. physik.-chem. Ges. 34, 537 (1902); Chem. Zbl. 1902 II,

1095.

<sup>10</sup> J. LÉVY, R. PERNOT: Bull. Soc. chim. France (4) 49, 1838 (1931).

Äthyl-äthylen-oxyd lagert sich in Gegenwart metallischer Katalysatoren bei 200° vollständig in Methyl-äthyl-acetaldehyd um<sup>1</sup>, dieselbe Substanz neben Isopren entsteht mit Kaolin bei 450° und 1 mm Druck<sup>2</sup>. Durch Zinkchlorid bei 315—350° werden *symmetrisches Methyl-äthyl-* und *Äthyl-n-propyl-äthylenoxyd* in Methyl-propyl- bzw. Äthyl-butyl-keton übergeführt<sup>3</sup>, während *symmetrisches Methyl-äthyl-äthylenoxyd* durch Magnesiumbromid-ätherat in der Wärme viel Methyl-propyl- und wenig Diäthyl-keton liefert<sup>4</sup>.

Bei vierfach substituierten Äthylenoxyden verläuft die Ringsprengung unter Wanderung eines Substituenten, so geht  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -tert-butyl- $\alpha'$ -oxy-äthylenoxyd beim Erhitzen mit etwas konzentrierter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung auf 120—130° unter Wanderung einer Methylgruppe in Methyl-tert-butyl-acetyl-carbinol über<sup>5</sup>.

Noch mannigfaltiger sind die Isomerisierungen ungesättigter, aromatischer oder alicyclischer Äthylenoxyde.  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -vinyl-äthylenoxyd liefert mit Kieselgur bei 250° oder mit Magnesiumbromid-ätherat in der Wärme unter Wanderung des Vinylrestes 2,2-Dimethyl-buten-(3)-al-(1)<sup>6</sup>.  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -vinyl<sup>7</sup>,  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -propenyl<sup>8</sup> und  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -vinyl- $\alpha'$ -methyl-äthylenoxyd<sup>9</sup> lagern sich mit Kieselgur bei 250—300° oder Magnesiumbromid-ätherat in der Wärme unter Wanderung des Phenylrestes in 2-Phenyl-buten-(2)-al-(1), 2-Phenyl-penten-(2)-al-(1) und 2-Phenyl-2-methyl-buten-(3)-al-(1) um, wobei in den beiden ersten Fällen gleichzeitig eine Verschiebung der Doppelbindung erfolgt. Ohne Wanderung eines Kohlenstoffrestes verläuft die Isomerisierung von Styrol-oxyd durch siedende verdünnte Säuren<sup>10</sup> oder besser durch Magnesiumbromid- oder -jodid-ätherat<sup>4</sup> in der Wärme zu Phenyl-acetaldehyd, von den Verbindungen  $C_6H_5-(CH_2)_n-CH=CH_2$  durch Zinkchlorid oder durch Aluminium-

oxyd bei 260° zu  $C_6H_5-(CH_2)_n-CO-CH_3$ <sup>11</sup>, von den Verbindungen  $Ar-CH=CH-Alk$

(Ar = Phenyl oder Anisyl, Alk = Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl oder Benzyl) mit 50proz. Schwefelsäure oder Zinkchlorid zu  $Ar-CH_2-CO-Alk$ <sup>12</sup>, von *asymmetrischem Methyl-phenyl-äthylenoxyd* durch 50proz. Schwefelsäure oder durch Destillieren mit ausgeglühtem Ton in Methyl-phenyl-acetaldehyd<sup>13</sup>, von *Phenyl-glycidäthern* durch Erhitzen mit Zinkchlorid in Phenacetyl-carbinol-äther<sup>14</sup> und schließlich von *symmetrischen Aroyl-aryl-äthylenoxyden* durch UV-Licht in Methanollösung in Di-aryol-methane<sup>15</sup>. Ebenfalls ohne Änderung des Kohlenstoffgerüsts verläuft die Umwandlung des *symmetrischen Phenyl-cyclohexyl-äthylenoxyds* durch Äthyl-magnesiumbromid in Cyclohexyl-benzyl-keton<sup>16</sup>, behandelt man dagegen das *symmetrische Phenyl-cyclohexenyl-*

<sup>1</sup> FOURNEAU, TIFFENEAU: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 140, 1596, Anm. 4 (1905).

<sup>2</sup> L. KYRIAKIDES: J. Amer. chem. Soc. 36, 665 (1914).

<sup>3</sup> M. FAVORSKY, M. TCHITCHONKINE, I. IWANOW: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 199, 1229 (1934).

<sup>4</sup> TIFFENEAU, B. TCHOUBAR: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 207, 918 (1938).

<sup>5</sup> A. FAWORSKI: Bull. Soc. chim. France (4) 89, 216 (1926). — Siehe auch A. OUMNOW: Ebenda (4) 49, 571 (1928).

<sup>6</sup> Y. DEUX: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 207, 920 (1938).

<sup>7</sup> D. ABRAGAM, Y. DEUX: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 205, 285 (1937). — Y. DEUX: Ebenda 211, 441 (1940).

<sup>8</sup> Y. DEUX: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 208, 2002 (1939).

<sup>9</sup> Y. DEUX: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 206, 1017 (1938); analog entsteht aus  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -propenyl- $\alpha'$ -methyl-äthylenoxyd 2-Phenyl-2-methyl-penten-(3)-al-(1).

<sup>10</sup> TIFFENEAU, FOURNEAU: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 146, 697 (1908).

<sup>11</sup> J. LÉVY, J. SPIRAS: Bull. Soc. chim. France (4) 49, 1823 (1931).

<sup>12</sup> J. LÉVY, DVOLETTZKA-GOMBINSKA: Bull. Soc. chim. France (4) 49, 1765 (1931).

<sup>13</sup> S. DANILOW, E. VENUS-DANILOWA: Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 1061 (1927). Die Bildung von Methyl-benzyl-keton mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte dürfte wohl auf eine nachträgliche Isomerisierung des Methyl-phenyl-acetaldehyds zurückzuführen sein. <sup>14</sup> M. DARMON: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 197, 1649 (1933).

<sup>15</sup> S. BODFORSS: Ber. deutsch. chem. Ges. 51, 214 (1918).

<sup>16</sup> M. TIFFENEAU, P. K. KURIAKI: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 209, 465 (1939).

*äthylenoxyd* mit demselben Reagens, so entsteht unter Wanderung eines Radikals Phenyl-cyclohexenyl-acetaldehyd<sup>1</sup>, und dasselbe tritt ein bei der Umlagerung von *symmetrischen Diaryl-äthylenoxyden* beim Destillieren mit etwas Zinkchlorid zu Diaryl-acetaldehyden<sup>2</sup>. Bei der Isomerisierung von  $\alpha$ -Aryl- $\alpha'$ , $\alpha'$ -dialkyl-äthylenoxyden (Aryl = Phenyl, p-Tolyl und Anisyl; Alkyl = Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl und Benzyl) durch Destillieren über Kieselerde oder Zinkchlorid oder durch konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte entstehen zum Teil Aryl-dialkyl-methane, zum Teil unter Wanderung eines Alkylrestes Phenyl-alkyl-acyl-methane oder unter Wanderung des Arylrestes Aryl-dialkyl-acetaldehyde<sup>3</sup>. Bei der Isomerisierung von *Tetraphenyl-äthylen-oxyd* ( $\alpha$ -Benzpinakolin) durch Erwärmen mit Acetyl- oder Benzoylchlorid<sup>4</sup>, durch konzentrierte Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure bei 150—160°, durch wässrig-alkoholische Schwefelsäure bei 100°<sup>5</sup>, durch längeres Kochen mit Zink und Salzsäure<sup>4</sup> oder Zinkstaub und Eisessig<sup>6</sup> wandert zwangsweise ein Phenylrest unter Bildung von Triphenylmethyl-phenyl-keion ( $\beta$ -Benzpinakolin).

*Alicyclische Äthylenoxyde*, bei denen der Äthylenoxydring mit dem alicyclischen Ringsystem kondensiert oder spiranartig verbunden ist, werden durch Magnesiumbromid- oder -jodid-ätherat in der Wärme oder durch Destillation mit Zinkchlorid oder Bimsstein in mannigfacher Weise umgelagert<sup>7</sup>, je nach der Art des Ringsystems und der weiteren Substituenten bleibt das Kohlenstoffgerüst erhalten, wandern Substituenten oder verengert oder erweitert sich das Ringsystem unter Bildung von Aldehyden oder Ketonen. Spaltung und gleichzeitige Änderung des Ringsystems tritt beim Übergang des  $\alpha$ -Pinenoxyds beim Erwärmen mit Zinkbromid in Benzollösung in  $\alpha$ -Campholenaldehyd ein<sup>8</sup>.

Wanderung von Sauerstoffatomen ist auch bei *cyclischen Peroxyden* beobachtet, so geht das *Oxy-tetraphenyl-ruben* mit starken Säuren in Benzollösung in ein Isoxy-tetraphenyl-ruben vom Smp. 205°, mit Grignard-Verbindungen oder Magnesiumjodid in Äther dagegen in ein Isoxyderivat vom Smp. 167—168° über<sup>9</sup>.

### 5. Wanderung von Säureresten.

Hierbei ist grundsätzlich zu unterscheiden zwischen Säureresten, die aus der Säure durch Wegnahme eines Wasserstoffatoms, und solchen, die durch Wegnahme einer OH-Gruppe entstehen. Im ersteren Fall haben wir es mit *Estern* zu tun, im letzteren Falle mit *Ketonen*, *Sulfonsäuren* usw.

Das Verhalten der *Ester* schließt sich eng an das der zugehörigen Alkohole an. Für die Umlagerung der *Ester des Camphenhydrats* in die des *Isoborneols* und umgekehrt gilt dasselbe wie für die entsprechenden Halogenide<sup>10</sup>. Die Neigung zur Umlagerung geht parallel der Stärke der veresterten Säure, das Lösungsmittel hat denselben katalytischen Einfluß wie bei den Halogeniden. Während die Ester von Sulfosäuren sich schon von selbst umlagern, sind für die Isomerisierung von Estern schwächerer Säuren Katalysatoren erforderlich. Als solche dienen alle Substanzen, die durch Komplexbildung eine Erhöhung der Stärke der be-

<sup>1</sup> Siehe Anm. 16, S. 262.

<sup>2</sup> M. TIFFENEAU, J. LÉVY: Bull. Soc. chim. France (4) 49, 1738 (1931).

<sup>3</sup> M. TIFFENEAU, J. LÉVY: Bull. Soc. chim. France (4) 89, 763 (1926); (4) 49, 1709, 1738 (1931). — J. LÉVY: Ebenda (4) 49, 1721, 1776 (1931).

<sup>4</sup> W. THÖRNER, TH. ZINCKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 68 (1878).

<sup>5</sup> W. THÖRNER, TH. ZINCKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 1397 (1878).

<sup>6</sup> F. WERTHEIMER: Mh. Chem. 28, 1541 (1906).

<sup>7</sup> M. TIFFENEAU, P. WELLL, J. GUTMANN, B. TCHOUBAR: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201, 277 (1925). — M. TIFFENEAU, B. TCHOUBAR: Ebenda 207, 918 (1938). — J. LÉVY, J. SFIRAS: Bull. Soc. chim. France (4) 49, 1830 (1931).

<sup>8</sup> B. ABBUSOW: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1430 (1935).

<sup>9</sup> CH. DUFRAISSE, M. BADOCHÉ: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 191, 104 (1930). — L. ENDERLIN: Ebenda 197, 691 (1933); 203, 192 (1936). — Zusammenfassung bei L. ENDERLIN: Ann. Chimie (11) 10, 5 (1938). <sup>10</sup> Siehe S. 256.

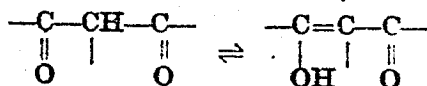
treffenden Säure bewirken<sup>1</sup>. Ähnliches gilt für die Umwandlung der *Camphenhydrat-trans-monocarbonsäure* bzw. ihres Acetats mit Eisessig-Schwefelsäure in die Acetate der *Isoborneol-trans-o-carbonsäure* (WAGNER-MEERWEINSche Umlagerung) und der *Isoborneol-trans-p-carbonsäure* (NAMETKINSche Umlagerung)<sup>2</sup>. Allylumlagerung erleidet das *Vinyl-phenyl-carbinol-acetat* mit siedendem Eisessig unter Übergang in *Cinnamyl-acetat*<sup>3</sup>, ebenso wird das  $\alpha$ -*Phenyl- $\gamma$ -methyl-allyl-acetat* durch Essigsäure oder Essigsäureanhydrid bei 100° in das  $\gamma$ -*Phenyl- $\alpha$ -methyl-allylacetat* umgewandelt, während der saure Phthalsäureester des  $\alpha$ -*Phenyl- $\gamma$ -methyl-allylalkohols* sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne Katalysator umlagert<sup>4</sup>.

Die Wanderung von Säureresten in *aromatischen Ketonen* wird bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid beobachtet. So gehen *p-Acyl-m-kresole* mit diesem Katalysator bei 170—190° in *o-Acyl-m-kresole* über<sup>5</sup>, und in analoger Weise wird *9-Acetylanthracen* durch Aluminiumchlorid in das 1- und 2-Acetyl-derivat umgelagert<sup>6</sup>. Verschiebung von Sulfosäureresten in *aromatischen Sulfonsäuren* tritt bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei höheren Temperaturen unter Bildung eines Gleichgewichts ein. So lagern sich  $\alpha$ -*Naphthalinsulfosäure* mit 100proz. Schwefelsäure bei 129° ungefähr zur Hälfte in die  $\beta$ -Säure<sup>7</sup>, *Naphthalin-1,5-* und *-1,6-disulfosäure* mit 93proz. Schwefelsäure bei 160° zu 20% in die *2,6-Disulfosäure* und umgekehrt<sup>8</sup> und die *2,7-Disulfosäure* mit 95proz. Schwefelsäure bei 160° zu 42% ebenfalls in die *2,6-Disulfosäure*<sup>9</sup> um. *Anilin-o-sulfosäure* geht mit konzentrierter Schwefelsäure bei 180—190° in *Anilin-p-sulfosäure* über<sup>10</sup>.

## II. Wanderungen zwischen Sauerstoff (Schwefel) und Kohlenstoff.

### 1. Wanderung von Wasserstoff.

Einer der häufigsten Fälle einer Wanderung des Wasserstoffs vom Sauerstoff zum Kohlenstoff und zurück ist die *Keto-Enol-Tautomerie*, die auf folgendes allgemeines Schema:



zurückzuführen ist und bei *1,3-Dialdehyden*, *-Ketoaldehyden* und *-Diketonen* sowie bei  $\beta$ -*Ketosäuren* und ihren Derivaten beobachtet wird. Bei einfachen Ketonen wird zwar häufig eine durch Säure katalysierte Enolisierung im Verlaufe von Reaktionen angenommen<sup>11</sup>, doch lassen sich diese Enole nicht

<sup>1</sup> H. MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. 453, 16 (1927).

<sup>2</sup> J. BREDT: J. prakt. Chem. (2) 104, 6 (1922); 131, 138 (1931).

<sup>3</sup> J. MEISENHEIMER, J. LINK: Liebigs Ann. Chem. 479, 217, 250 (1930).

<sup>4</sup> J. KENYON, S. M. PARTRIDGE, H. PHILLIPS: J. chem. Soc. [London] 1937, 207.

<sup>5</sup> K. W. ROSENMUND, W. SCHNURR: Liebigs Ann. Chem. 460, 90 (1928). — Auch mit Zinkchlorid + Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, besser bei 77°, läßt sich die Umlagerung in geringem Umfange erreichen [S. SKRAUP, K. POLLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 2035 (1924)].

<sup>6</sup> G. KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 71. Berlin 1932.

<sup>7</sup> P. C. J. EUWES: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 29, 323, 333 (1909). — Siehe auch O. N. WITT: Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 744 (1915).

<sup>8</sup> H. E. FIERZ-DAVID, A. W. HASLER: Helv. chim. Acta 6, 1133 (1923).

<sup>9</sup> J. L. HEID: J. Amer. chem. Soc. 49, 844 (1927).

<sup>10</sup> E. BAMBERGER, J. KUNZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 2274 (1897).

<sup>11</sup> Zum Beispiel D. P. EVANS: J. chem. Soc. [London] 1938, 785. — L. ZUCKER, L. P. BARNETT: J. Amer. chem. Soc. 61, 2785 (1939).

fassen<sup>1</sup>. Das am besten untersuchte Beispiel einer derartigen Keto-Enol-Tautomerie ist der *Acetessigester*, die Umlagerung führt hier zu einem Gleichgewicht und wird durch verschiedene Substanzen in ihrer Geschwindigkeit beeinflusst. Am stärksten beschleunigend wirken Alkalien<sup>2, 3</sup> (Alkali-hydroxyde, -alkoholate, -carbonate, -acetate), Ammoniak<sup>3</sup> und stark basische Amine<sup>4</sup>, speziell Piperidin<sup>2</sup>, auch gewöhnliches Glas besitzt infolge seines Alkaligehaltes im Gegensatz zu Jenaer Glas, Pyrexglas oder Quarz katalytische Wirksamkeit<sup>3, 4, 5</sup>. Eine ebenfalls sehr stark beschleunigende Wirkung haben Spuren von Brom, nicht dagegen von Jod<sup>3</sup>, und geringe Mengen starker Mineralsäuren<sup>3, 4</sup>, wenn sie auch nicht so stark wirksam sind wie Alkalien.

Schwächer basische Verbindungen wie Borax<sup>3</sup>, Pyridin<sup>2</sup> oder schwächere Säuren, wie Monochloressigsäure, Kohlensäure, Essigsäure<sup>3</sup>, besitzen einen geringeren Einfluß entsprechend ihrer geringeren Basen- bzw. Säurestärke. Überraschenderweise ist dagegen Dehydracetsäure wieder ein energischer Beschleuniger<sup>3</sup>. Von Schwermetallsalzen besitzt Ferrichlorid in Alkohol katalytische Wirksamkeit<sup>3, 4, 6</sup>, dagegen sind Eisen-, Nickel-, Zink- und Mangansulfat ohne Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit<sup>3</sup>. Weitere Substanzen sind entweder nur schwache Katalysatoren, wie m-Kresol, Resorcin, Phloroglucin, Benzoesäure, p-Oxybenzoesäure, Anilssäure, Zimtsäure, oder indifferent, wie o-Kresol, Thymol, Anisol, Hydrochinon, Veratrol, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Campher, Phthalsäure<sup>3</sup>. Von solchen Verbindungen, die die Umlagerung verzögern, also Stabilsatoren sind, besitzen sehr starke Wirkung Oxallessigester, starke Wirkung p-Oxy- und -Methoxy-benzolsulfonsäureester, Chinon, Oxalsäure und Brenzcatechin, während Guajacol, Salicylsäuremethylester und Iso-phthalsäure weniger wirksam sind<sup>3</sup>. Auch die Lösungsmittel selbst scheinen nicht ganz ohne Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit zu sein<sup>3</sup>, so wirken z. B. Petroläther und Schwefelkohlenstoff stabilisierend.

Sehr einfach läßt sich die katalytische Wirkung verschiedener Substanzen auch an optisch aktiven Estern durch Beobachtung der Mutarotation untersuchen, auf diese Weise läßt sich nachweisen, daß die Keto-Enol-Umwandlung von *Acetessigsäure-(—)-menthylester* durch Spuren von Säure und Alkali<sup>7</sup>, die des *α-Phenyl-acetessigsäure-(—)-menthylesters* durch Spuren von Piperidin oder Bariumhydroxyd<sup>8</sup> beschleunigt wird. Ähnlich verhalten sich auch andere Verbindungen, so wird die Keto-enol-umlagerung des *Oxymethylen-d-camphers* in Benzol durch Spuren von Wasser beschleunigt<sup>9</sup>, während in der Reihe der *Triketone* die Enolisierung des *Acetyl-dibenzoyl-methans* durch Spuren von Alkali, gewöhnliches Glas oder Chlorwasserstoff in Benzol, Chloroform oder Dichloräthylen katalysiert wird<sup>10</sup>. Hierher gehört auch die Umlagerung des 2,4,6,2',4',6'-Hexamethyl(äthyl)stilbendiols durch Chlorwasserstoff oder Piperidin, bzw.

<sup>1</sup> Die von V. GRIGNARD und J. SAVARD (Bull. Soc. chim. Belgique 86, 97 (1927)) dargestellten Enolformen des Pulegons und Menthons sind nach W. HÜCKEL und BE. RADZSAT [J. prakt. Chem. (2) 140, 247 (1934)] äußerst zweifelhaft.

<sup>2</sup> W. DIECKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 976 (1911); 50, 1377 (1917). Beobachtungen an andersartigen Beispielen.

<sup>3</sup> G. RUMEAU: Bull. Soc. chim. France (4) 85, 762 (1924). — Nach J. DÉCOMBE [Ann. Chimie (10) 18, 96 (1932)] sind die Resultate mit den von RUMEAU angewandten Substanzen starken Schwankungen unterworfen.

<sup>4</sup> L. KNORR, O. ROTHE, H. ÄVERBECK: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 1138 (1911).

<sup>5</sup> K. H. MEYER, V. SCHOELLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1410 (1920). — K. H. MEYER, H. HOPFF: Ebenda 54, 579 (1921). — J. DÉCOMBE: Ann. Chimie (10) 18, 96 (1932).

<sup>6</sup> K. H. MEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2725 (1911).

<sup>7</sup> A. LAPWORTH, A. C. O. HANN: J. chem. Soc. [London] 81, 1500 (1902).

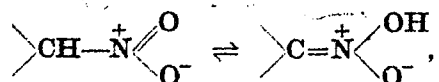
<sup>8</sup> R. H. KIMBALL: J. Amer. chem. Soc. 58, 1963 (1936).

<sup>9</sup> B. K. SINGH, M. K. SRINIVASAN: Chem. Zbl. 1941 I, 2925.

<sup>10</sup> L. CLAISEN: Liebigs Ann. Chem. 291, 87 (1896). — A. MICHAEL: Ebenda 390, 52 (1912).

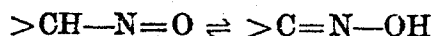
siedende methyllkoholische Salzsäure in 2,4,6,2',4',6'-Hexamethyl(äthyl)-benzoin<sup>1</sup>.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der *Nitro-aci-Nitro-Tautomerie*:



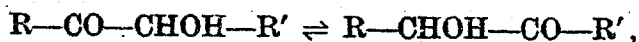
die Umlagerung der beiden Isomeren ineinander wird durch dieselben Katalysatoren, die die Keto-Enol-Umwandlung beeinflussen, beschleunigt, in erster Linie durch starke Säuren, in noch höherem Maße durch Basen<sup>2, 3, 4</sup>. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Konzentration der Säure oder Base<sup>4</sup>, das Gleichgewicht liegt in saurer Lösung auf der Seite der echten Nitroform, in alkalischer Lösung bildet sich um so mehr aci-Form, je alkalischer die Lösung ist, was aber auch damit zusammenhängt, daß in alkalischer Lösung Salzbildung eintritt<sup>2, 4</sup>. Auch das Lösungsmittel selbst scheint auf die Umlagerungsgeschwindigkeit von Einfluß zu sein, sie nimmt in der Reihe Wasser > Alkohol > Äther > Benzol > Chloroform ab<sup>2</sup>.

Dort, wo eine Tautomerie zwischen *Nitroso-* und *Isonitrosoverbindung*:



möglich ist, liegt das Gleichgewicht in der Regel vollkommen auf der Seite der Isonitrosoform. Bei dem System p-Nitrosophenol  $\rightleftharpoons$  p-Chinon-monoxim ist dagegen eine derartige Tautomerie nachweisbar und es gelingt auch in besonderen Fällen, wie bei dem 3-Chlor- und 3-Brom-benzochinon-(1,4)-oxim-(4), die zugehörigen Nitrosophenole zu isolieren<sup>5</sup>. Die letzteren sind sehr labil und gehen unter dem Einfluß von Säure, Alkali und Essigsäureanhydrid in die Chinonoxime über<sup>5</sup>.

In engem Zusammenhang mit der Keto-Enol-Tautomerie stehen die Isomerisierungen von unsymmetrischen  $\alpha$ -Ketolen:



die zweifellos über ein Dienol  $\text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-\text{R}'$  laufen, das auch bei hexalkylierten Benzoinen isoliert werden konnte<sup>6</sup>. Die Umwandlung führt zu einem Gleichgewicht, das aber häufig praktisch vollkommen auf der Seite des einen Isomeren liegt, und wird durch Säuren und Basen beschleunigt.

Man erhält so mit etwas konzentrierter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung bei 120—130° aus Methyl-propionyl- das Äthyl-acetyl-carbinol<sup>7</sup>, aus Äthyl-butyryl- das Propyl-propionyl-carbinol<sup>8</sup>, aus Methyl-trimethylacetyl- das tert. Butyl-acetyl-carbinol<sup>10</sup>. Überraschenderweise liefert aber unter diesen Bedingungen auch das Dimethyl-isobutyryl-carbinol, das kein Dienol bilden kann, unter Wanderung einer Methylgruppe und eines Wasserstoffatoms das Methyl-isopropyl-acetyl-carbinol<sup>11</sup>. Auch bei aromatischen Verbindungen sind derartige Umlagerungen beobachtet. Das bei den gemischt aromatischen  $\alpha$ -Ketolen am besten untersuchte Beispiel ist

<sup>1</sup> R. C. FUSON, J. CORSE, C. H. MCKEEVER: J. Amer. chem. Soc. 61, 975, 2010 (1939).

<sup>2</sup> A. HANTZSCH, O. W. SCHULTZE: Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 2254 (1896).

<sup>3</sup> K. H. MEYER, P. WERTHEIMER: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2375 (1914).

<sup>4</sup> R. JUNELL: Svensk kem. Tidskr. 46, 125 (1934).

<sup>5</sup> H. H. HODGSON, F. H. MOORE: J. chem. Soc. [London] 123, 2499 (1923); 127, 2260 (1925). — H. H. HODGSON, A. KERSEAW: Ebenda 1929, 1555.

<sup>6</sup> Siehe S. 265.

<sup>7</sup> A. FAVORSKY: Bull. Soc. chim. France (4) 39, 216 (1926).

<sup>8</sup> E. VENUS-DANILOWA: Bull. Soc. chim. France (4) 43, 582 (1928).

<sup>9</sup> E. VENUS-DANILOWA: Bull. Soc. chim. France (4) 43, S. 575 (1928).

<sup>10</sup> W. WASSILIEW: Bull. Soc. chim. France (4) 43, 563 (1928).

<sup>11</sup> A. OUMNOW: Bull. Soc. chim. France (4) 43, 568 (1928).



die Umwandlung des Methyl-benzoyl-carbinols in Phenyl-acetyl-carbinol, die durch konzentrierte Schwefelsäure in alkoholischer Lösung bei 120—130<sup>o</sup><sup>1</sup>, durch etwas Bromwasserstoff in Methanol bei 100<sup>o</sup><sup>2</sup>, durch frisch gefälltes Bariumcarbonat in Wasser bei 100<sup>o</sup><sup>2,3</sup> und durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur<sup>3</sup> katalysiert wird, aber auch durch gärende Hefe erreicht werden kann<sup>4</sup>. In analoger Weise wird die Umwandlung des Äthyl-benzoyl- in das Phenyl-propionyl-carbinol durch OH-Ionen beschleunigt<sup>5</sup>; Benzoyl-acetonyl-carbinol läßt sich durch Natriumäthylat in Alkohol glatt in Phenyl-acetoacetyl-carbinol umlagern<sup>6</sup>, während p-Chlorphenyl-phenyl-acetyl-carbinol und Benzyl-p-chlorbenzoyl-carbinol mit Natriumcarbonat in siedender wässrig-alkoholischer Lösung ein Gleichgewichtsgemisch bilden<sup>7</sup>. In der Reihe der rein aromatischen  $\alpha$ -Ketole werden 4'-Methoxy- und 4'-Dimethylamino-benzoin durch alkoholische Kallauge in 4-Methoxy- bzw. 4-Dimethylamino-benzoin übergeführt<sup>8</sup>, während die Umlagerung der Methoxyverbindungen durch Erhitzen über den Schmelzpunkt<sup>9</sup> zu einem Gleichgewicht führt. 4-Chlor-4'-dimethylamino-benzoin läßt sich durch kurzes Erhitzen mit alkoholischer Kaliumcyanidlösung in 4'-Chlor-4-dimethylamino-benzoin umwandeln<sup>10</sup>, und 2,4,6-Trimethyl- und 2',4',6'-Trimethyl-benzoin gehen beim Erhitzen mit Natriumacetat in Alkohol wechselseitig ineinander über<sup>11</sup>. Auch bei den cyclischen  $\alpha$ -Ketolen ist eine derartige Isomerisierung bekannt, der 2-Oxy-epicampher wird durch Erhitzen mit konzentrierter Kallauge auf 100<sup>o</sup> in 3-Oxy-campher umgelagert<sup>12</sup>. Hierher gehört auch die Isomerisierung der d-Glucose bzw. d-Mannose und ihrer Derivate in d-Fructose und deren Derivate, die bereits früher beschrieben ist<sup>13</sup>. Das einfachste Beispiel dieser Art ist die Umwandlung der Glycerin-aldehyd-phosphorsäure in Dioxy-acetonphosphorsäure unter dem Einfluß des Fermentes Phospho-hexose-mutase<sup>14</sup>.

Eine irreversible Isomerisierung unter Wanderung von Wasserstoff vom Sauerstoff zum Kohlenstoff erleiden *ungesättigte Alkohole*, sie gehen dabei in gesättigte Ketone oder cyclische Oxyde über. Aliphatische  $\alpha, \beta$ -*ungesättigte Alkohole* erleiden diese Umlagerung ganz allgemein beim Überleiten der Dämpfe über feinverteiltes Kupfer oder Nickel bei 180—325<sup>o</sup>.

So geht Allylalkohol mit Kupfer bei 180—300<sup>o</sup><sup>15</sup> oder bei 280—285<sup>o</sup> und 14 mm Druck<sup>16</sup> zu 50% in Propionaldehyd über, daneben bilden sich durch Dehydrierung kleine Mengen Acrolein. Die nähere Untersuchung der Geschwindigkeit der Isomerisierungs- und Dehydrierungsreaktion ergibt, daß gesintertes Kupfer erstere Reaktion stärker beschleunigt<sup>17</sup>. Die gleichen Reaktionsprodukte (Propionaldehyd + wenig Acrolein) bilden sich auch mit Aluminiumoxyd oder Zinkoxyd bei 330<sup>o</sup>, das Mengenverhältnis der beiden Substanzen ist im letzteren Falle von der Darstellungsmethode des Katalysators abhängig<sup>18</sup>. Zusätze von 1% Borsäure, Chromsäure, Natriumhydroxyd oder Schwefelsäure zum Aluminiumoxydkatalysator vermindern, solche

<sup>1</sup> E. KOTSCHERGIN: Bull. Soc. chim. France (4) 48, 573 (1928).

<sup>2</sup> T. I. TEMNIKOWA: Chem. Zbl. 1940 II, 1860.

<sup>3</sup> K. v. AUWERS, H. LUDEWIG, A. MÜLLER: Liebigs Ann. Chem. 526, 150, 166 (1936). <sup>4</sup> Siehe Anm. 7, S. 266.

<sup>5</sup> E. URION, E. BAUM: Chem. Zbl. 1939 II, 3041.

<sup>6</sup> M. HENZE: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 232, 117 (1935).

<sup>7</sup> PH. G. STEVENS: J. Amer. chem. Soc. 61, 1714 (1939).

<sup>8</sup> E. M. LUIS: J. chem. Soc. [London] 1932, 2547.

<sup>9</sup> P. L. JULIAN, W. PASSLER: J. Amer. chem. Soc. 54, 4756 (1932). — J. S. BUCK, W. S. IDE: Eberda 55, 855 (1933).

<sup>10</sup> S. S. JENKINS: J. Amer. chem. Soc. 53, 3117 (1931).

<sup>11</sup> H. H. WEINSTOCK jr., R. C. FUSON: J. Amer. chem. Soc. 58, 1986 (1936).

<sup>12</sup> J. BREDT: J. prakt. Chem. (2) 131, 57 (1931). <sup>13</sup> Siehe S. 207.

<sup>14</sup> S. IRI: J. Biochemistry 27, 7 (1938). — O. MEYERHOF: Bull. Soc. Chim. biol. 20, 1033, 1345 (1938).

<sup>15</sup> P. SABATIER, J. B. SENDERENS: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 136, 983 (1903); Ann. Chimie (8) 4, 463 (1905).

<sup>16</sup> R. DELABY, J. M. DUMOULIN: Bull. Soc. chim. France (4) 29, 1580 (1926).

<sup>17</sup> F. H. CONSTABLE: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 113, 254 (1926).

<sup>18</sup> P. E. WESTON, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 51, 2430 (1929).



von 1% Borsäure, Chromsäure, Wolframsäure oder Natriumhydroxyd zum Zinkoxyd-katalysator erhöhen, von 1% Schwefelsäure dagegen vermindern die Aktivität der Katalysatoren<sup>1</sup>. Analog wird Äthyl-vinyl-carbinol durch Kupfer bei 300° zu 51% oder durch Nickel bei 210° zu 73%<sup>2</sup>, aber auch durch Palladiumschwarz bei gewöhnlicher Temperatur<sup>3</sup> in Diäthylketon, Propyl-vinyl-carbinol durch Kupfer bei 300° zu 57% in Äthyl-propyl-keton<sup>3</sup>, Butyl-vinyl-carbinol durch Kupfer bei 320—325°, zu 52% in Äthyl-butyl-keton<sup>3</sup> umgewandelt. Aus Isobutyl-vinyl-, Isoamyl-propenyl- und Cyclohexyl-propenyl-carbinol entsteht mit reduziertem Nickel und Wasserstoff bei 195—200° ein Gemisch von Isobutyl-äthyl-, Isoamyl-propyl- bzw. Cyclohexyl-propyl-keton und dem zugehörigen Kohlenwasserstoff<sup>4</sup>. Diese Isomerisierung scheint nicht auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Alkohole beschränkt zu sein, so geht *Undecen-(1)-ol-(11)* (Undecylenalkohol) durch Kupfer bei 200—250° in Undecanal über<sup>5</sup>. Auch *ungesättigte Glykole*, wie Vinyl-phenyl-glykol, werden durch Kupfer in Ketoalkohole (Phenyl-propionyl- + Benzoyl-äthyl-carbinol) umgelagert<sup>6</sup>.

In der alicyclischen Reihe werden ungesättigte Alkohole mit semicyclischer Doppelbindung besonders leicht isomerisiert, *Pinocarveol* und *Sabinol* gehen beim Erhitzen mit geringen Mengen Aluminium-isopropylat auf 150—170° oder mit Natrium auf 160—170° in Pinocamphon bzw. Tanacetone über<sup>7</sup>, im letzteren Falle bildet sich nebenbei in sekundärer Reaktion Isothujon<sup>8</sup>.

Die analoge Umlagerung der  $\beta,\gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Oxysäuren in  $\alpha$ -Ketosauren verläuft unter ähnlichen Bedingungen wie die Isomerisierung der  $\beta,\gamma$ - in  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säuren. Während die  $\alpha$ -Oxy-vinylessigsäure durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge nur sehr träge in Propionyl-ameisensäure umgewandelt wird<sup>9</sup>, geht die Umlagerung bei dem Nitril mit Phosphortribromid in Äther oder Tetrachlorkohlenstoff glatt vor sich<sup>10</sup>. Viel besser verläuft die Isomerisierung bei der  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -oxy-vinyl-essigsäure, die durch Kochen mit 5proz. Natronlauge glatt in Benzyl-brenztraubensäure übergeführt wird<sup>11</sup>.

Weniger zahlreich sind die Isomerisierungen unter Bildung cyclischer Oxyde.  $\alpha$ -Fencholenalkohol geht beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1:7) in Fenchonol über<sup>12</sup>, und *Chinabasen* (z. B. Cinchonin) werden durch starke Mineralsäuren in  $\alpha$ -Isobasen (z. B.  $\alpha$ -Isocinchonin) verwandelt<sup>13</sup>.

Eine Wanderung von Wasserstoff in der umgekehrten Richtung tritt ein bei der Isomerisierung von *aliphatischen Aldehyden* und *Ketonen* unter Bildung cyclischer Alkohole. Eines der am besten untersuchten Beispiele dieser Art ist der Übergang von *Citronellal* in Isopulegol, der in langen Zeiträumen schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet<sup>14</sup> und durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180—200°, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 150 bis

<sup>1</sup> Siehe Anm. 18, S. 267.

<sup>2</sup> Siehe Anm. 16, S. 267.

<sup>3</sup> R. DELABY: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 182, 140 (1926).

<sup>4</sup> R. DOURIS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 157, 55 (1913).

<sup>5</sup> L. BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (4) 3, 124 (1908).

<sup>6</sup> E. URION, E. BAUM: Chem. Zbl. 1939 II, 3041. Die näheren Bedingungen der Isomerisierung sind nicht angegeben.

<sup>7</sup> H. SCHMIDT: Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 103 (1929); 63, 1134 (1930).

<sup>8</sup> Siehe S. 252.

<sup>9</sup> G. VAN DER SLEEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 21, 209 (1902). — R. RAMBAUD: Bull. Soc. chim. France (5) 1, 1216 (1934).

<sup>10</sup> R. RAMBAUD: Bull. Soc. chim. France (5) 1, 1218, 1348 (1934).

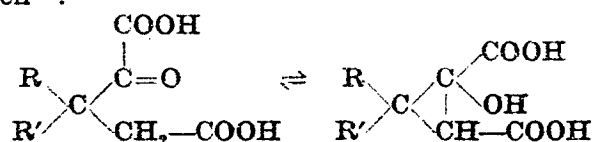
<sup>11</sup> R. FITTIG, N. PETKOW: Liebigs Ann. Chem. 299, 9, 28 (1898). Mit verdünnter Salzsäure entsteht Benzoylpropionsäure, siehe S. 261.

<sup>12</sup> O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 284, 338 (1895).

<sup>13</sup> Zum Beispiel W. KOENIGS: Liebigs Ann. Chem. 347, 184 (1906). — F. RABE B. BÖTTCHER: Ber. deutsch. chem. Ges. 50, 127 (1917).

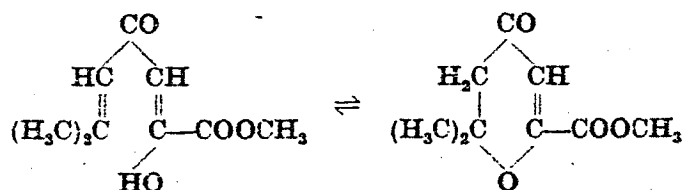
<sup>14</sup> H. LABRÉ: Bull. Soc. chim. France (3) 21, 1023 (1899).

160<sup>01</sup> oder mit Eisessig auf 150<sup>02</sup>, am besten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf Siedetemperatur<sup>3</sup> oder auf 160—180<sup>04</sup> erreicht wird. 85—90proz. Ameisensäure gibt bei 0<sup>0</sup> 10% Isopulegol, 70% Isopulegolhydrat und 20% Kondensationsprodukte, bei 100<sup>0</sup> bildet sich Isopulegol und sein Formiat neben Terpenen und hochsiedenden Substanzen<sup>5</sup>. Auch verdünnte Schwefelsäure ist wirksam, bei 25—30<sup>0</sup> entstehen mit 5proz. Säure 7%, mit 20proz. Säure 9% Isopulegol neben anderen Produkten<sup>2</sup>. Isopulegol bildet sich auch teilweise neben anderen Produkten aus Citronellal in alkoholischer Lösung mit getrockneter japanischer saurer Erde<sup>6</sup>, während es andererseits durch Leiten seiner Dämpfe über Glaswolle bei 500<sup>0</sup> und 25 mm Druck wieder zu 72% in Citronellal gespalten wird<sup>7</sup>. Weniger leicht, durch 50proz. Schwefelsäure in Gegenwart von Essigester bei gewöhnlicher Temperatur, wird Citral in 3-Methyl-6-isopropyliden-cyclohexen-(2)-ol-(1) übergeführt<sup>8</sup>. Ähnlich verläuft die Cyclisierung der 1,5-Diketone unter dem Einfluß von Basen, wie Piperidin oder Natriumäthylat<sup>9</sup>, die z. B. beim Methylen-bis-acetessigester zum 5-Oxy-5-methyl-2,4-dicarbäthoxycyclohexanon-(1) führt. Ebenso sind  $\alpha$ -Ketoglutar säuren fähig, beim Kochen mit konzentrierter wässriger oder alkoholischer Kalilauge oder Kaliumcarbonatlösung bei 140—145<sup>0</sup> in cyclische Verbindungen, die Oxy-cyclo-propan-dicarbon säuren, überzugehen<sup>10</sup>:



Die Reaktion führt hier zu einem Gleichgewicht, dessen Lage stark von den Substituenten R und R' abhängig ist. So beträgt der Gehalt an cyclischer Verbindung für R und R' = H 0%, CH<sub>3</sub> 0%, für R=CH<sub>3</sub> und R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 0%, für R und R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 62%, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 71%; ist R und R' in einem Cyclopentylrest verankert, so enthält das Gleichgewicht 0%, sind sie in einem Cyclohexylrest festgelegt, so enthält es 100% cyclische Verbindung.

Gewisse ungesättigte Erole und Phenole können durch saure oder basische Katalysatoren unter Anlagerung des Hydroxylwasserstoff- und -sauerstoffatoms an die doppelte Bindung in heterocyclische Fünf- und Sechsringe übergehen. So wird Mesityloxyd-oxalsäuremethylester (Enolform) in ein  $\gamma$ -Pyronderivat umgewandelt:



Die Umlagerung führt zu einem Gleichgewicht, das fast ganz auf der Seite der cyclischen Verbindung liegt, und wird vor allem durch geringe Mengen von

- <sup>1</sup> F. TIEMANN, R. SCHMIDT: Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 913 (1896).
- <sup>2</sup> R. HORIUCHI: Chem. Zbl. 1928 II, 1326.
- <sup>3</sup> J. DOEUVRE: Bull. Soc. chim. France 53, 592 (1933).
- <sup>4</sup> F. TIEMANN, R. SCHMIDT: Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 27 (1897).
- <sup>5</sup> H. J. PRINS: Chem. Zbl. 1917 II, 289.
- <sup>6</sup> T. KUWATA: J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind., B 84, 70 (1931).
- <sup>7</sup> J. DOEUVRE: C. R. heb. Séances Acad. Sci. 190, 1164 (1930).
- <sup>8</sup> A. VERLEY: Bull. Soc. chim. France (4) 21, 409 (1899).
- <sup>9</sup> P. RABE: Liebigs Ann. Chem. 323, 83 (1902); 332, 1 (1904); 360, 265 (1908).
- <sup>10</sup> J. F. THORPE und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] 121, 650, 1480, 1765 (1922); 123, 113, 1206, 1683, 3865 (1923).

Mineralsäuren, aber auch durch Natriumalkoholat und Piperidin in Alkohol beschleunigt<sup>1</sup>. Auch das Lösungsmittel selbst scheint einen katalytischen Einfluß auszuüben, da die Isomerisierung in Alkoholen relativ schnell, in Äther und Benzol viel langsamer, am langsamsten in Chloroform verläuft<sup>2</sup>. *o*-Allylphenole werden durch saure Katalysatoren cyclisiert, so geht *o*-Allylphenol selbst durch Kochen mit Pyridinchlorhydrat in 2-Methyl-cumaran über<sup>3</sup>. In ähnlicher Weise verläuft der Ringschluß bei ungesättigten aromatischen *o*-Oxyketonen: *Isobutenyl-p-kresylketon* wird durch verdünnte Natronlauge in Aceton-Wasser, durch Natriummethylat in Methanol, langsamer durch wässriges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur sowie durch Kochen mit Diäthylamin, nicht dagegen mit Pyridin in 2,2,6-Trimethylchromanon umgelagert<sup>4</sup>. Säuren besitzen in der Kälte nur eine geringe Wirkung, dagegen tritt die Isomerisierung in siedender alkoholischer Lösung durch geringe Mengen Schwefel- oder Salzsäure rasch ein<sup>4</sup>. *o*-Oxychalkone lassen sich durch längeres Kochen mit verdünnten Mineralsäuren<sup>5</sup>, in manchen Fällen auch bereits durch 1proz. Natronlauge in der Kälte<sup>6</sup> in Flavanone umwandeln.

Eine ganz analoge Umlagerung findet bei den ungesättigten Carbonsäuren unter dem Einfluß saurer Katalysatoren statt, es bilden sich dabei  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Lactone: Die Bildung beider Ringsysteme ist bei den  $\gamma, \delta$ -ungesättigten Säuren möglich, ob sich ein  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Lacton bildet, hängt von der Konstitution der Säure ab. So geht Allylessigsäure mit kochender 50proz. Schwefelsäure oder mit 60proz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in  $\gamma$ -Valerolacton,  $\delta$ -Isoheptensäure dagegen mit 60proz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in  $\delta$ -Isoheptolacton über<sup>7</sup>.  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säuren können nur in  $\gamma$ -Lactone umgewandelt werden, diese bilden sich rasch mit kochender 50proz. Schwefelsäure<sup>8</sup>, langsamer mit 60proz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur<sup>9, 10</sup>. Konzentrierte Säure ist weniger vorteilhaft, da sie anderweitige Reaktionen begünstigt<sup>11</sup>. Auf diese Weise wurden umgewandelt:  $\Delta^3$ -Pentensäure in  $\gamma$ -Valerolacton<sup>10</sup>,  $\Delta^2$ -Hexensäure in  $\gamma$ -Caprolacton<sup>9, 12</sup>,  $\Delta^3$ -Isohexensäure in  $\gamma$ -Isocaprolacton<sup>9</sup>, Isophenylcrotonsäure in Phenyl-butylolacton<sup>12</sup>, Teraconsäure in Terebinsäure<sup>12</sup>. Vinylessigsäure bildet unter diesen Bedingungen kein Lacton<sup>10</sup>. Auch mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur<sup>12, 13</sup> oder siedender konzentrierter Salzsäure<sup>14</sup> läßt sich die Isomerisierung durchführen.  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Säuren können als solche keine Lactone liefern, da bei ihnen aber durch Mineralsäuren eine Isomerisierung zu  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säuren möglich ist<sup>15</sup>, kann auf diesem Wege trotzdem eine Lactonbildung erreicht werden. Während nach FITTIG<sup>16</sup> durch kochende 50proz. Schwefelsäure  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Säuren

<sup>1</sup> W. DIECKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1774, 1780 (1920).

<sup>2</sup> W. FEDERLIN: Liebigs Ann. Chem. 356, 259 (1907).

<sup>3</sup> L. CLAISEN, O. EISLEB: Liebigs Ann. Chem. 401, 26 (1913).

<sup>4</sup> K. v. AUWERS, E. LÄMMERHIET: Liebigs Ann. Chem. 421, 16 (1920).

<sup>5</sup> ST. v. KOSTANECKI, V. LAMPE, J. TAMBOUR: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 787 (1904).

<sup>6</sup> H. SIMONIS, C. LEAR: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2912 (1926).

<sup>7</sup> R. P. LINSTEAD, H. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] 1933, 580.

<sup>8</sup> R. FITTIG: Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 373 (1883); 26, 40 (1893); Liebigs Ann. Chem. 283, 51 (1894).

<sup>9</sup> R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1933, 115.

<sup>10</sup> E. J. BOORMAN, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1933, 577.

<sup>11</sup> E. E. BLAISE, A. LUTTRINGER: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 140, 148 (1905).

<sup>12</sup> R. FITTIG, C. GEISLER: Liebigs Ann. Chem. 208, 54 (1881).

<sup>13</sup> R. FITTIG, J. BREDT: Liebigs Ann. Chem. 200, 58, 259 (1880).

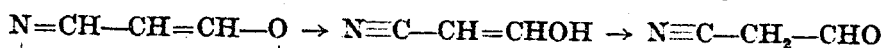
<sup>14</sup> R. FITTIG, B. FORST: Liebigs Ann. Chem. 226, 365 (1884).

<sup>15</sup> Siehe S. 234.

<sup>16</sup> Liebigs Ann. Chem. 283, 51 (1894).

nicht verändert werden, führt Kochen mit 62proz. Säure zum Ziel<sup>1</sup>. Eine genauere Untersuchung zeigt jedoch, daß die Angaben FRTTIGS nicht richtig sind,  $\Delta^{\alpha}$ -Penten-<sup>2</sup>,  $\Delta^{\alpha}$ -Hexen-<sup>3</sup> und  $\Delta^{\alpha}$ -Isohexensäure<sup>3</sup> werden durch Kochen mit 50proz. Schwefelsäure rasch in die entsprechenden  $\gamma$ -Lactone umgelagert, während sie im Gegensatz zu den  $\Delta^{\beta}$ -Säuren durch 60proz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert werden.

Ein ähnlicher Vorgang ist die Bildung von Isoxazolen aus den Oximen von Acetylenaldehyden, Phenyl-propargyl-aldoxim wird z. B. in wässriger Suspension durch eine Spur Alkali in 5-Phenyl-isoxazol umgewandelt<sup>4</sup>. In ähnlicher Weise geht Benzalacetophenon-oxim durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in 3,5-Diphenylisoxazolin über<sup>5</sup>. Solche Isoxazole, auch Benzisoxazole, werden wiederum, wenn sie in 3-Stellung nicht oder durch die Hydroxyl- oder Acylamino-Gruppe substituiert sind, durch Alkaliäthylat oder alkoholische Alkalilauge<sup>6</sup>, in manchen Fällen auch schon durch Alkalihydroxyd oder -carbonat in wässriger Lösung<sup>7</sup> leicht aufgespalten zu  $\beta$ -Ketonitrilen, so liefert das Isoxazol selbst Cyanacetaldehyd:



und analog 5-Phenyl-isoxazol Benzoyl-acetonitril<sup>6</sup>, während Benzisoxazole in Salicylsäurenitrile<sup>7</sup> übergehen.

Mit einer Wanderung von Wasserstoff vom Sauerstoff und Kohlenstoff zum Stickstoff und Kohlenstoff ist die Isomerisierung von Chinaalkaloiden (Cinchonin<sup>8, 9, 10</sup>, Cinchonidin<sup>9, 10</sup>, Hydrocinchonin<sup>9, 11</sup>, Chinin<sup>9, 10, 12</sup>, Chinidin<sup>9, 10</sup> und Hydrochinin<sup>9, 11</sup>) beim Kochen mit 50proz. Essigsäure zu Chinatoxinen verbunden. Hohe Wasserstoffionenkonzentration ist der Umlagerung nicht förderlich, deshalb tritt sie beim Erhitzen mit Salzsäure nicht ein<sup>9, 13</sup>. Eingehende Untersuchungen<sup>9, 14</sup> über diese Umwandlung zeigen, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit mit steigender Dissoziationskonstante der angewandten Säure fällt und zudem auch stark abhängig ist von der Natur der Säure. Die Umlagerung erfolgt, wenn auch langsam, durch Erhitzen mit verdünntem Alkohol und noch weit langsamer in Benzol<sup>9</sup>.

## 2. Wanderung von Halogenen.

Wanderung von Halogen vom Sauerstoff zum Kohlenstoff ist nur in einem Fall beobachtet, 2,4,6-Tribromphenolbrom<sup>15</sup> geht beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefel-

<sup>1</sup> F. FICHTER, A. KIEFER, W. BERNOULLI: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4710 (1909). — Siehe dazu auch G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 127, 616 (1925).

<sup>2</sup> Siehe Anm. 10, S. 270.

<sup>3</sup> Siehe Anm. 9, S. 270.

<sup>4</sup> L. CLAISEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3671 (1903).

<sup>5</sup> F. HENRICH: Liebigs Ann. Chem. 351, 183 (1907). — K. v. AUWERS, M. SEYFRIED: Ebenda 484, 178 (1930).

<sup>6</sup> L. CLAISEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3665, 3672 (1903) und früher.

<sup>7</sup> H. LINDEMANN: Liebigs Ann. Chem. 446, 6 (1926); J. prakt. Chem. (2) 122, 232 (1929).

<sup>8</sup> W. v. MILLER, ROHDE: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1279 (1894); 28, 1057 (1895).

<sup>9</sup> P. RABE: Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2929 (1912).

<sup>10</sup> H. C. BIDDLE: J. Amer. chem. Soc. 38, 901 (1916).

<sup>11</sup> A. KAUFMANN, M. HUBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2919 (1913).

<sup>12</sup> W. v. MILLER, ROHDE: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3228 (1900).

<sup>13</sup> A. KAUFMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 1828 (1913).

<sup>14</sup> P. RABE, A. MCMILLAN: Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 3308 (1910). — H. C. BIDDLE: Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 527, 2832 (1912); J. Amer. chem. Soc. 34, 503 (1912); 35, 418 (1913); 37, 2065, 2082, 2088 (1915); 38, 906 (1916).

<sup>15</sup> Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. J. SSUKNEWITSCH, S. BUDNITZKY: J. prakt. Chem. (2) 138, 18 (1933).

säure zum Schmelzen<sup>1</sup> oder auch bei gewöhnlicher Temperatur<sup>2</sup> glatt in 2,3,4,6-Tetrabromphenol über.

### 3. Wanderung von OH und O.

Wanderungen dieser Art sind ebenfalls nicht häufig. *Thioxanthen-S-oxyd* geht beim Kochen mit Eisessig in 9-Oxy-thioxanthen über, da letzteres aber unter diesen Bedingungen unter Wasserabspaltung in den entsprechenden Äther übergeht, erhält man auch hier nicht die Oxyverbindung selbst, sondern ihren Äther<sup>3</sup>. Unter denselben Bedingungen liefert das *Phenthiazin-9-oxyd*<sup>4</sup> das 2-Oxy-phenthiazin, und analog verhält sich das 10-Methylderivat<sup>4</sup>, ob es sich hier um eine wirkliche Isomerisierung handelt, ist nicht sicher, da das Reaktionsprodukt zunächst noch mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt werden muß. Dagegen geht das 2,4,5,7-(?)-Tetrachlor-phenthiazin-9-oxyd beim Erhitzen mit Essigsäure in 2,4,5,7-(?)-Tetrachlorphenazthionium-hydroxyd über<sup>4</sup>.

### 4. Wanderung von Alkyl- und Arylresten.

Der bekannteste Fall einer derartigen Isomerisierung ist die Umlagerung der *Phenol-allyl-äther* in Allyl-phenole, die beim Kochen der Äther in Kohlendioxyd oder beim Erhitzen in Lösungsmitteln wie Diäthylanilin oder Petroleum eintritt<sup>5</sup>. Der Allylrest wandert dabei in die o-Stellung und nur, wenn beide o-Stellungen besetzt sind, in die p-Stellung<sup>6</sup>. Bei o,o,p-trisubstituierten Phenol-allyl-äthern ist auch dann noch eine Wanderung des Allylrestes möglich, wenn einer der beiden o-Substituenten eine Doppelbindung in Konjugation zum Phenylkern enthält, die Allylgruppe kann unter diesen Umständen mit dem an dem  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatom seinen Platz tauschen<sup>6</sup>. Zwischen der Wanderung des Allylrestes in o- und p-Stellung scheint ein prinzipieller Unterschied zu bestehen, da bei der Umlagerung von  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -substituierten Allyläthern im ersteren Falle gleichzeitig Allylverschiebung eintritt, die im letzteren ausbleibt<sup>7</sup>. Außerdem sind auch noch anormale Umlagerungen unter Verschiebung einer Doppelbindung in dem wandernden Rest bekannt<sup>8</sup>. Durch Katalysatoren läßt sich diese Umlagerung nach den bisherigen Beobachtungen nicht beeinflussen<sup>9</sup>. Bei den analogen *Propargyläthern* mit dreifacher Kohlenstoffbindung tritt beim Erhitzen keine Isomerisierung ein<sup>10</sup>.

<sup>1</sup> R. BENEDIKT: Liebigs Ann. Chem. 199, 127 (1879); Mh. Chem. 1, 361 (1892).

<sup>2</sup> J. H. KASTLE, J. W. GILBERT: Amer. chem. J. 27, 43 (1902).

<sup>3</sup> TH. P. HILDITCH, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 99, 149, 160 (1911).

<sup>4</sup> TH. P. HILDITCH, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 101, 2294 (1912).

<sup>5</sup> Zum Beispiel L. CLAISEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 3157 (1912); Liebigs Ann. Chem. 401, 21 (1913); 418, 79 (1913); Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 275 (1925); 59, 2344 (1926); Liebigs Ann. Chem. 442, 210 (1925); 449, 81 (1926). — K. v. AUWERS, E. BORSCHKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 1725 (1916); J. v. BRAUN, W. SCHIRMACHER: Ebenda 56, 544 (1923). — W. M. LAUER: J. Amer. chem. Soc. 58, 1388, 1392 (1936). — F. MAUTNER: J. prakt. Chem. (2) 148, 95 (1937). — O. MUMM: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2215 (1937); 72, 100, 1523 (1939). — CH. D. HURD: J. org. Chemistry 8, 550 (1939) und früher.

<sup>6</sup> L. CLAISEN, E. TIETZE: Liebigs Ann. Chem. 449, 81 (1926).

<sup>7</sup> L. CLAISEN, E. TIETZE: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 275 (1925). — CH. D. HURD, L. SCHMERLING: J. Amer. chem. Soc. 59, 107 (1937). — O. MUMM, F. MÖLLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2219 (1937). — E. SPÄTH, F. KUFFNER: Ebenda 72, 1580 (1939). — In manchen Fällen wird jedoch auch bei der Wanderung in p-Stellung Allylverschiebung beobachtet, siehe O. MUMM, H. HOENHARDT, J. DIEDERICHSEN: Ebenda 72, 100 (1939).

<sup>8</sup> W. M. LAUER, W. F. FILBERT: J. Amer. chem. Soc. 58, 1388 (1936). — CH. D. HURD, M. P. PUTERBAUGH: J. org. Chemistry 2, 381 (1937). — CH. D. HURD, M. A. POLLACK: Ebenda 3, 550 (1939).

<sup>9</sup> L. CLAISEN: Liebigs Ann. Chem. 418, 80 (1913). — J. F. KINGAID, D. S. TARBELL: J. Amer. chem. Soc. 61, 3085 (1939).

<sup>10</sup> CH. D. HURD, F. L. COHEN: J. Amer. chem. Soc. 53, 1068 (1931).

Analog den Phenol-allyl-äthern verhalten sich die *Enol-allyl-äther*, so geht Vinyl-allyl-äther bei 250° in Allylacetaldehyd über<sup>1</sup>, und ähnlich verläuft die Umlagerung bei substituierten Vinyl-allyl-äthern<sup>1, 2</sup>. O-Allyl-acet-essigester und -acetylaceton werden durch Destillieren über etwas Ammonchlorid in C-Allyl-acetessigester bzw. -acetylaceton umgewandelt<sup>3</sup>.

Andere *ungesättigte Phenoläther*, die nicht die Allylgruppierung besitzen, lassen sich ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren nicht isomerisieren. *Phenol-äther vom Vinyltyp* werden durch Kochen mit einer 10proz. Lösung von Schwefelsäure in Eisessig umgelagert, Isopropenyl-phenyläther ergibt unter diesen Bedingungen in der Hauptsache o-, daneben p-Isopropenyl-phenol<sup>4</sup>.

Bei den *gesättigten Phenol-alkyl-äthern* ist die Neigung zur Umlagerung sehr verschieden, je nachdem ein Äther mit primärer, sekundärer oder tertiärer Alkylgruppe vorliegt. *Tertiäre* Alkyl-phenyl-äther werden schon durch Erhitzen ohne Katalysator auf Siedetemperatur in p-tert. Alkyl-phenole umgelagert (Beispiele: tert. Butyl-phenyl-äther<sup>5, 6</sup>, Diisobutyl-phenyl-äther<sup>6</sup>). Bei *sekundären* und *primären* Alkyl-phenyl-äthern ist zur Erreichung der Isomerisierung bei Temperaturen von ungefähr 300° schon die Anwesenheit von Oberflächenkatalysatoren, wie Tonsil<sup>7</sup> (Propyl- und Isopropyl-m-tolyl-äther → Thymol bei 180—350°), Silicagel oder Fullererde<sup>8</sup> (Äthyl-phenyl-äther → p-Äthyl-phenol, Isopropyl-m-tolyl-äther → Thymol und Isomere, Cyclohexyl-phenyl-äther → p-Cyclohexyl-phenol bei 280—320° unter Druck) notwendig, auch Heteropoly-säuren, wie Silico-molybdän- und -wolframsäure oder Phosphor-molybdän- und -wolframsäure, werden als Katalysatoren vorgeschlagen<sup>9</sup>. Bei Zimmertemperatur läßt sich diese Isomerisierung durch Aluminiumchlorid erreichen, so entstehen aus n-Butyl-phenyl-äther o- und p-Butyl-phenol<sup>10</sup>, aus sek. Butyl-phenyläther p-sek. Butyl-phenol<sup>11</sup>, aus Isobutyl- und tert. Butyl-phenyläther p-tert. Butyl-phenol<sup>11</sup> und aus Isopropyl-m-tolyl-äther Thymol und p-Isopropyl-m-kresol<sup>12</sup>. Für die Umlagerung von sekundären Äthern hat sich eine siedende Lösung von 10—20% Schwefelsäure in Eisessig (Beispiele: Isopropyl-phenyl-äther → viel o- und wenig p-Isopropyl-phenol<sup>13</sup>, Isopropyl-m-tolyl-äther → Thymol und p-Isopropyl-m-kresol<sup>13</sup>, analog sek. Butyl- und sek. Amyl-m-tolyl-äther<sup>13</sup>, Isopropyl-4-chlor-3-methyl-phenyl-äther<sup>13</sup> und sek. Butyl-mesityl-äther<sup>14</sup>) oder Zinkchlorid in Eisessig bei 110—120° (sek. Butyl-phenyl- und -tolyl-äther<sup>15</sup>), besonders aber Einleiten von 3% Borfluorid und nachträgliches Erhitzen des warmen Reaktionsgemisches auf 85°<sup>16</sup> (Beispiele: Isopropyl-phenyl-äther → viel

<sup>1</sup> CH. D. HURD, M. A. POLLACK: J. Amer. chem. Soc. 60, 1905 (1938).

<sup>2</sup> CH. D. HURD, M. A. POLLACK: J. org. Chemistry 8, 550 (1939).

<sup>3</sup> L. CLAISEN: Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 3157 (1912); 58, 278, Anm. (1925).

<sup>4</sup> J. B. NIEDERL, E. A. STORCH: J. Amer. chem. Soc. 55, 284 (1933).

<sup>5</sup> R. A. SMITH: J. Amer. chem. Soc. 55, 3718 (1933).

<sup>6</sup> S. NATELSON: J. Amer. chem. Soc. 56, 1585 (1934).

<sup>7</sup> Schw. P. 144206, 144207, Chem. Zbl. 1931 II, 1055; E. P. 303681, 309031, F. P. 661060, ebenda 1931 II, 1492.

<sup>8</sup> E. P. 294238, F. P. 657293, Chem. Zbl. 1929 II, 1470.

<sup>9</sup> E. P. 458236, Chem. Zbl. 1937 I, 4863.

<sup>10</sup> R. A. SMITH: J. Amer. chem. Soc. 56, 1419 (1934).

<sup>11</sup> R. A. SMITH: J. Amer. chem. Soc. 55, 3718 (1933). — Siehe auch C. HARTMANN, L. GATTERMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 3531 (1892).

<sup>12</sup> R. A. SMITH: J. Amer. chem. Soc. 55, 849 (1933).

<sup>13</sup> J. B. NIEDERL, S. NATELSON: J. Amer. chem. Soc. 53, 1928 (1931); 54, 1063 (1932).

<sup>14</sup> W. I. GILBERT, E. S. WALLIS: J. org. Chemistry 5, 184 (1940).

<sup>15</sup> M. M. SPRUNG, E. S. WALLIS: J. Amer. chem. Soc. 56, 1715 (1934).

<sup>16</sup> F. J. SOWA, H. D. HINTON, J. A. NIXEWLAND: J. Amer. chem. Soc. 54, 2019 (1932); 55, 3402 (1933).

o- und wenig p-Isopropylphenol, Isopropyl-o-tolyl-äther  $\rightarrow$  2-Methyl-4-isopropylphenol, Isopropyl-m-tolyläther  $\rightarrow$  Thymol und 3-Methyl-4-isopropylphenol, Isopropyl-p-tolyl-äther  $\rightarrow$  4-Methyl-2-isopropylphenol) als geeignet erwiesen. Der tertiäre Diisobutyl-o-tolyl-äther läßt sich durch Zinkchlorid + Chlorwasserstoff in der Siedehitze isomerisieren<sup>1</sup>. Bei der Einwirkung dieser Katalysatoren beobachtet man in mehr oder weniger umfangreichem Maße die Bildung von Disproportionierungsprodukten (z. B. bei Isopropyl-phenyl-äther die Bildung von Phenol, 2,4-Diisopropyl- und 2,4,6-Triisopropyl-phenol), so daß es sich in diesem Falle wahrscheinlich um keine wahre intramolekulare Umlagerung handelt.

Auch in der Alkylgruppe *durch aromatische Reste substituierte Phenol-alkyl-äther* lassen sich viel leichter isomerisieren. Benzyl-phenyl-äther wird schon durch Erhitzen auf 250° in p-Benzylphenol umgelagert<sup>2</sup>, Zusätze von etwas Zink oder Kupfer fördern die Reaktion, während sie bei der Umwandlung der Benzyl-naphthyl-äther nicht notwendig sind<sup>2</sup>. Mit Zinkchlorid bei 160°<sup>3</sup> bzw. mit Zinkchlorid allein bei 225° oder im Chlorwasserstoffstrom bei 180°<sup>4</sup>, sowie mit konzentrierter Salzsäure bei 100° im Einschlußrohr<sup>5</sup> entstehen aus Benzyl-phenyl-äther p- und o-Benzyl-phenol, die Bildung von Disproportionierungsprodukten spricht auch hier gegen eine echte intramolekulare Umlagerung<sup>4</sup>. In analoger Weise liefert der Triphenylmethyl-phenyl-äther mit Zinkchlorid bei 160° p-Oxy-tetra-phenylmethan<sup>6</sup>, der Triphenylmethyl-o-tolyl-äther unter denselben Bedingungen dagegen  $\alpha$ -[o-Oxyphenyl]- $\beta,\beta,\beta$ -triphenyl-äthan<sup>6</sup> (Wanderung des Triphenylmethylrestes in die Seitenkette).

Ganz anders verlaufen die Isomerisierungen, die neben Spaltung beim Erhitzen von *Äthern* mit Natrium auf 100° eintreten. Dibenzyläther liefert Phenylbenzyl-carbinol<sup>7</sup>, Cyclohexyl-benzyl-äther Phenyl-cyclohexyl-carbinol<sup>7</sup>, p-Tolylbenzyl-äther Phenyl-p-tolyl-carbinol<sup>7</sup> und Phenyl-benzhydryl-äther Triphenyl-carbinol<sup>8</sup>, während sich unter den gleichen Bedingungen aus dem o-Tolylbenzyl-äther o-Oxy-dibenzyl<sup>7</sup> und aus dem bereits obenerwähnten Triphenylmethyl-o-tolyl-äther in Toluol p-Oxy-m-methyl-tetra-phenyl-methan<sup>9</sup> bildet. Auch der rein aromatische Diphenyläther läßt sich durch geeignete Mittel, wie Äthylmagnesiumbromid, bei 170—190°<sup>10</sup> oder besser durch Natriumphenyl in Benzol<sup>11</sup> zu o-Oxy-diphenyl isomerisieren.

### 5. Wanderung von Säureresten.

Derartige Isomerisierungen sind in großer Zahl bekannt und erstrecken sich hauptsächlich auf die Umlagerung von *Enol-* und *Phenolestern*.

In der Reihe der *Enolester* wird O-Acetyl-acet-essigester durch Kaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Acetessigester oder durch Natrium-acetessig-

<sup>1</sup> J. B. NIEDERL, S. NATELSON: J. Amer. chem. Soc. 53, 274 (1931). — S. NATELSON, Ebenda 56, 1583 (1934).

<sup>2</sup> O. BEHAGEL, H. FRIESENHNER: Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1368 (1934).

<sup>3</sup> J. VAN ALPHEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 804 (1927).

<sup>4</sup> W. F. SHORT: J. chem. Soc. [London] 1928, 528; 1929, 553.

<sup>5</sup> J. v. BRAUN, H. REICH: Liebigs Ann. Chem. 445, 226 (1925).

<sup>6</sup> J. VAN ALPHEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 287 (1927).

<sup>7</sup> P. SCHORIGIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2028 (1925).

<sup>8</sup> P. SCHORIGIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2510 (1926).

<sup>9</sup> P. SCHORIGIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2502, 2510 (1926). — H. A. IDDLES, H. O. MESSLER: J. Amer. chem. Soc. 62, 2757 (1940).

<sup>10</sup> E. SPÄTH: Mh. Chem. 85, 328 (1914).

<sup>11</sup> A. LÜTTRINGHAUS, G. v. SÄÄF: Liebigs Ann. Chem. 542, 241 (1939).



ester in siedendem Essigester<sup>1</sup>, sowie durch Erwärmen mit Natriumacetat<sup>2</sup> in C-Acetyl-acetessigester (Diacetessigester) umgewandelt. Da für die vollständige Umlagerung molekulare Mengen des Umlagerungsmittels erforderlich sind, scheint es sich hier um keine Kontaktwirkung zu handeln<sup>3</sup>, doch ist dies keineswegs erwiesen, es kann vielmehr unter der katalytischen Wirkung des Umlagerungsmittels die Bildung eines Gleichgewichts eintreten; wird das Gleichgewicht dann durch Bildung eines Salzes des Diacetessigesters gestört, so läßt sich dadurch eine vollständige Isomerisierung erreichen. Dafür spricht auch, daß in anderen Fällen, bei der Umwandlung der O-Acetyl- in C-Acetyl-dihydroresorcine durch Erhitzen mit Natriumacetat auf 140° oder in siedendem Essigsäureanhydrid, sowie bei längerem Erwärmen mit Kaliumcarbonat oder Natrium in Äther oder Essigester, weit geringere Mengen des Umlagerungsmittels genügen<sup>4</sup>. Durch Borfluorid wird O-Acetyl-acetessigester schon in der Kälte rasch und vollständig in die C-Acetyl-Verbindung, Cyclohexen-(1)-ol-(1)-acetat unter denselben Bedingungen weniger glatt in 2-Aceto-cyclohexanon-(1) übergeführt<sup>5</sup>. Als Isomerisierungen von Enolestern sind auch die Umlagerungen von *Phthalylessigsäure* in Indandion-(1,3)-carbonsäure-(2) durch Natriummethylat in Methanol bei gewöhnlicher Temperatur<sup>6</sup> und von *Benzal-4(bzw. 5)-bromphthalid* in 2-Phenyl-5-bromindandion-(1,3) durch Natriummethylat in siedendem Methanol<sup>7</sup> aufzufassen.

Während bei den Enolestern der Acylrest unter Verschiebung der Doppelbindung wandert, tritt bei der Umlagerung der *Phenolester* keine Verschiebung einer Doppelbindung ein, es entstehen vielmehr unter gleichzeitiger Wanderung eines Wasserstoffatoms Phenolketone. Diese unter dem Namen FRIESSche Verschiebung bekannte Isomerisierung wird am besten durch Aluminiumchlorid erreicht; da die entstehenden Phenolketone mit dem Katalysator unter Bildung stabiler Molekülverbindungen oder unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Salzbildung reagieren, ist die Anwendung molarer Mengen des Katalysators erforderlich. So lassen sich z. B. mit Aluminiumchlorid bei 120° Phenyl-acetat<sup>8, 9</sup> und Phenyl-chloracetat<sup>8</sup> in ein Gemisch von o- und p-Oxy-acetophenon bzw. Oxy- $\omega$ -chloracetophenon überführen, ist die p-Stellung wie beim p-Kresylchloracetat<sup>10</sup> besetzt, so entsteht ausschließlich o-Oxyketon. Das Verhältnis o-:p-Verbindung ist abhängig von der Isomerisierungstemperatur, hohe Temperatur begünstigt die o-, niedere die p-Verbindung<sup>11, 12</sup>, außerdem ist das Verhältnis o-:p-Verbindung abhängig von den Substituenten<sup>13</sup>, mit zunehmender Kettenlänge des Säurerestes tritt die Bildung der o-Verbindung auch bei niederer Temperatur in den Vordergrund<sup>14</sup>. Die Umlagerungsleichtigkeit wird durch Substituenten ebenfalls stark beeinflusst<sup>12</sup>, sie wird erhöht durch Methyl in o-Stellung, verringert durch Methyl in m-Stellung und die Carboxylgruppe in

<sup>1</sup> L. CLAISEN, E. HAASE: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3778 (1900).

<sup>2</sup> W. WISLIZENUS, H. KOEBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 218, 3768 (1901). —

W. DIECKMANN, R. STEIN: Ebenda 37, 3370 (1904).

<sup>3</sup> W. DIECKMANN, R. STEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3392 (1904).

<sup>4</sup> W. DIECKMANN, R. STEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3370 (1904).

<sup>5</sup> D. KÄSTNER: Dissertation, S. 29, 66, Marburg 1937.

<sup>6</sup> S. GABRIEL, A. NEUMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 953 (1893).

<sup>7</sup> C. F. KOELSCH: J. Amer. chem. Soc. 58, 1328 (1936).

<sup>8</sup> K. FRIES, W. PFAFFENDORF: Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 214 (1910).

<sup>9</sup> K. FREUDENBERG, L. ORTHNER: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1748 (1922).

<sup>10</sup> K. FRIES, G. FINCK: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 4272 (1908).

<sup>11</sup> K. v. AUWERS, H. BUNDESMANN, F. WITTMERS: Liebigs Ann. Chem. 447, 162 (1926). — K. v. AUWERS, W. MAUSS: Ebenda 464, 293 (1928).

<sup>12</sup> K. W. ROSENWUND, W. SCHNUR: Ebenda 460, 56 (1928).

<sup>13</sup> H. WOJAHN: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 271, 417 (1933).

<sup>14</sup> R. BALTZLY, A. BASS: J. Amer. chem. Soc. 55, 4292 (1933).



o-Stellung, während die Isomerisierung durch die Nitrogruppe und manche Acylreste (z. B. Benzoyl) in o-Stellung und durch die Carboxylgruppe in m- und p-Stellung ganz verhindert wird; doch lassen sich keine strengen Regeln angeben, da die Umlagerungsleichtigkeit auch noch von dem wandernden Acylrest abhängig ist. Aus den systematischen Untersuchungen verschiedener Autoren haben sich im Laufe der Zeit zwei hauptsächliche Verfahren herausgeschält: Geht man auf die Gewinnung von o-Phenolketonen aus, so erhitzt man nach dem *Friesschen Verfahren* den Phenolester mit 1,2 Mol. Aluminiumchlorid  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf 120<sup>o</sup>, in manchen Fällen ist längeres Erhitzen oder höhere Temperatur (bis zu 190<sup>o</sup>) erforderlich; will man die p-Verbindung erhalten oder empfindliche Phenolester umlagern, so arbeitet man nach dem *Behnschen<sup>2</sup> Verfahren* und behandelt mit 1,2—1,3 Mol. Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei Temperaturen bis zu 75<sup>o</sup> (in der Regel 60<sup>o</sup>)<sup>3</sup>. Auch andere Lösungsmittel wie Tetrachloräthan<sup>4</sup> oder Chlorbenzol<sup>5</sup> werden gelegentlich angewandt. Die Beschaffenheit des Aluminiumchlorids ist außerordentlich wichtig, es soll für die *FRIESSCHE* Verschiebung nur frisch sublimiertes Chlorid angewandt werden, die abweichenden Ergebnisse verschiedener Autoren sind sicher zum Teil auf die Qualität des Katalysators zurückzuführen. Bei Estern homologer Phenole ist in manchen Fällen eine gleichzeitige Wanderung von Alkylresten beobachtet worden<sup>6</sup>. Beispiele der *FRIESSCHEN* Verschiebung mit Aluminiumchlorid sind außerordentlich zahlreich, nicht nur Phenolester<sup>7</sup>, auch Naphtholester<sup>8</sup>, Phenanthrylester<sup>9</sup>, Ester von Oxy-diphenylen<sup>10</sup>, mehrwertigen Phenolen<sup>11</sup> und der Phthalsäure<sup>12</sup> lassen sich so umlagern.

<sup>1</sup> K. W. ROSENMUND, W. SCHNURR: Liebigs Ann. Chem. 460, 59, 78, 79 (1928).

<sup>2</sup> DRP. 95901, Chem. Zbl. 1898 I, 1223.

<sup>3</sup> K. W. ROSENMUND, W. SCHNURR: Liebigs Ann. Chem. 460, 58, 77 (1928).

<sup>4</sup> F. F. BLICKE, O. J. WEINKAUFF: J. Amer. chem. Soc. 54, 330 (1932).

<sup>5</sup> G. SANDULESCO, A. GIRARD: Bull. Soc. chim. France (4) 47, 1300 (1930) und frühere dort angeführte Literaturstellen. — H. WOJAHN: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 271, 417 (1933).

<sup>6</sup> K. v. AUWERS: Liebigs Ann. Chem. 447, 162 (1926); 460, 240 (1928); 488, 44 (1930). — J. MEISENHEIMER, R. HANSSSEN, A. WÄCHTEROWITZ: J. prakt. Chem. (2) 119, 323 (1928).

<sup>7</sup> Außer den schon angeführten Literaturstellen sind noch zu erwähnen: K. v. AUWERS: Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 813 (1916); 54, 1553 (1921); 58, 34 (1925); 61, 416, 1504 (1928); 64, 2219 (1931); Liebigs Ann. Chem. 488, 44 (1930). — G. WITTIG: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 89 (1924). — F. KRÖLLPFEIFFER, H. SCHULZE: Ebenda 57, 601 (1924). — K. W. ROSENMUND, H. SCHULZ: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 265, 308 (1927). — E. H. COX: J. Amer. chem. Soc. 49, 1029 (1927); 52, 352 (1930). — CH. E. COULTHARD, J. MARSHALL, F. L. PYMAN: J. chem. Soc. [London] 1930, 280. — R. W. STOUGHTON, R. BALTZLY, A. BASS: J. Amer. chem. Soc. 56, 2007 (1934). — J. MEISENHEIMER, LIANG-HAN CHOU: Liebigs Ann. Chem. 539, 78 (1939). — E. P. 330333, Chem. Zbl. 1931 II, 1194.

<sup>8</sup> Zum Beispiel K. FRIES: Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 709 (1921); 58, 2835 (1925). — H. LEDERER: J. prakt. Chem. (2) 185, 49 (1932). — K. CH. GULATI, S. R. SETH. K. VENKATARAMAN: Ebenda (2) 187, 47 (1933). — R. W. STOUGHTON: J. Amer. chem. Soc. 57, 202 (1935). — J. MEISENHEIMER, LIANG-HAN CHOU: Liebigs Ann. Chem. 589, 78 (1939). — E. P. 248791, Chem. Zbl. 1927 II, 336.

<sup>9</sup> Zum Beispiel E. MOSETTIG, A. BURGER: J. Amer. chem. Soc. 55, 2981 (1933).

<sup>10</sup> F. F. BLICKE, O. J. WEINKAUFF: J. Amer. chem. Soc. 54, 332 (1932). — L. F. FIESER, CH. K. BADSHER: Ebenda 58, 1741, 2337 (1936). — D. H. HEY, E. R. B. JACKSON: J. chem. Soc. [London] 1936, 802. — K. H. CHESTRAM, D. H. HEY: Ebenda 1937, 770. Zum Teil voneinander abweichende Ergebnisse.

<sup>11</sup> Zum Beispiel G. WITTIG: Liebigs Ann. Chem. 446, 182 (1926); J. prakt. Chem. (2) 130, 81 (1931). — K. W. ROSENMUND: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2601 (1928); Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 271, 342 (1933). — F. MAUTHNER: J. prakt. Chem. (2) 121, 255 (1929); 186, 205, 213 (1933); 189, 293 (1934).

<sup>12</sup> W. CSÁNYI: Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1792 (1919). — F. F. BLICKE, O. J. WEINKAUFF: J. Amer. chem. Soc. 54, 332 (1932).

Mit dem gleichen Erfolg läßt sich die FRIESSche Verschiebung mit Berylliumchlorid durchführen<sup>1</sup>, dagegen wirken Eisenchlorid<sup>2,3</sup>, Zinkchlorid<sup>3,4</sup>, Zinnchlorid<sup>3,5</sup>, Phosphoroxychlorid<sup>6</sup>, Magnesiumchlorid<sup>3</sup>, Schwefelsäure<sup>3</sup> und Phosphorsäure<sup>3</sup> in der Regel schlechter, können jedoch in speziellen Fällen, wenn Aluminiumchlorid zu heftig einwirkt, gewisse Vorteile bieten. Auch Borfluorid vermag die FRIESSche Verschiebung herbeizuführen, die Borfluoridverbindungen der Phenolester gehen langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller und glatt beim Erhitzen für sich auf Schmelztemperatur oder in Lösungsmitteln wie Borfluoridätherat oder Nitrobenzol, am besten in Borfluoridessigsäure auf 70° in die entsprechenden Verbindungen der Phenolketone über<sup>7,8</sup>, dabei entstehen bevorzugt p-Oxyketone<sup>8</sup>, Alkylverschiebungen werden unter diesen Bedingungen nicht beobachtet<sup>8</sup>. Die Bildung von p-Oxyketonen tritt auch beim Erhitzen mit Fluorwasserstoff in Pentan auf 100° ein, doch sind die Ausbeuten in diesem Falle nicht beträchtlich<sup>9</sup>. Bei der Umlagerung von Estern mehrwertiger Phenole mit Zinkchlorid<sup>10</sup> oder Borfluorid<sup>8</sup> wird gelegentlich auch in geringerem Umfange eine Wanderung des Acylrestes in m-Stellung beobachtet. Außerdem werden für diese Isomerisierung noch Phosphor-molybdän- und -wolframsäure, sowie Silico-molybdän- und -wolframsäure vorgeschlagen<sup>11</sup>.

Eine Isomerisierung in der umgekehrten Richtung läßt sich bei gewissen p-Oxyketonen (p-Aceto-m-kresol, Thymol- und Carvacrolketonen) durch Erhitzen mit etwas Schwefelsäure oder noch besser mit etwas Camphersulfosäure auf 150° erreichen<sup>12</sup>. Über den Mechanismus der FRIESSchen Verschiebung selbst besteht noch keine einheitliche Auffassung, gewisse Untersuchungen<sup>8,13</sup> sprechen für, andere<sup>14</sup> gegen eine echte intramolekulare Umlagerung.

Die FRIESSche Verschiebung ist nicht auf Carbonsäureester beschränkt, auch Phenol-sulfosäureester lassen sich durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140—150° oder mit Zinkchlorid auf 160—180° mit oder ohne Nitrobenzol als Lösungsmittel<sup>15</sup>, in geringem Umfang auch durch Erhitzen mit Fluorwasserstoff in Ligroin auf 100°<sup>9</sup> in p-Oxy-sulfone<sup>15</sup> umlagern, ist die p-Stellung besetzt, so bilden sich o-Oxy-sulfone<sup>9</sup>.

<sup>1</sup> H. BREDERECK, G. LEHMANN, CH. SCHÖNFELD, E. FRITZSCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1414 (1939).

<sup>2</sup> M. BIALOBRZESKI, M. NENCKI: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1776 (1897). — H. HUBER, K. BRUNNER: Mh. Chem. 56, 322 (1930). — W. BAKER: J. chem. Soc. (London) 1934, 72. <sup>3</sup> E. P. 287967, Chem. Zbl. 1929 I, 4394.

<sup>4</sup> J. F. EIJMANN: Chem. Zbl. 1904 I, 1597; 1905 I, 814. — G. HELLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2736 (1909). — S. SKRAUP, K. POLLEB: Ebenda 57, 2033 (1924). — T. REICHSTEIN: Helv. chim. Acta 10, 392 (1927). — F. MAUTHNER: J. prakt. Chem. (2) 118, 314 (1928). — CH. E. COULTHARD, J. MARSHALL, F. L. PYMAN: J. chem. Soc. [London] 1930, 280.

<sup>5</sup> W. STAEDEL: Liebigs Ann. Chem. 283, 179 (1894). — W. CSÁNYI: Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1792 (1919).

<sup>6</sup> E. OTT: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1071 (1926). Für die Umlagerung sind nur 5—10% des Katalysators erforderlich.

<sup>7</sup> H. MEERWEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 414 (1933).

<sup>8</sup> D. KÄSTNER: Dissertation, Marburg 1937.

<sup>9</sup> J. H. SIMONS, S. ARCHER, D. I. RANDALL: J. Amer. chem. Soc. 62, 485 (1940).

<sup>10</sup> T. REICHSTEIN: Helv. chim. Acta 10, 392 (1927). — F. MAUTHNER: J. prakt. Chem. (2) 118, 314 (1928). <sup>11</sup> E. P. 458236, Chem. Zbl. 1937 I, 4863.

<sup>12</sup> K. W. ROSENEMUND, W. SCHNUR: Liebigs Ann. Chem. 460, 68, 91 (1928).

<sup>13</sup> K. v. AUWERS: Liebigs Ann. Chem. 447, 162 (1926); 464, 293 (1928); Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 416 (1928).

<sup>14</sup> S. SKRAUP: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 2033 (1924); 60, 1075 (1927). — K. W. ROSENEMUND, W. SCHNUR: Liebigs Ann. Chem. 460, 56 (1928). — E. H. COX:

J. Amer. chem. Soc. 52, 352 (1930).

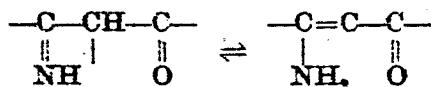
<sup>15</sup> DRP. 532403, Chem. Zbl. 1931 II, 3264.

Eine andersartige Umlagerung erleiden *o*-Aroyloxy-acetophenone unter der Einwirkung von Natriumäthylat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, sie gehen dabei schnell und vollkommen in *o*-Oxy-diaroyl-methane über<sup>1</sup>; weniger wirksam sind Kaliumcarbonat in siedendem Benzol oder Toluol, Natriumamid in trockenem Äther oder fein verteiltes Natrium in Äther oder siedendem Toluol. Mit einer Wanderung eines Säurerestes ist auch der Übergang des 3,6-Diphenyl-4,5-(*o,o'*-biphenylen)-phthalsäureanhydrids in 2-Phenyl-3,4-(*o,o'*-biphenylen)-fluorenon-carbonsäure-(1), der durch Aluminiumchlorid in siedendem Benzol eintritt, verbunden<sup>2</sup>.

### III. Wanderungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff.

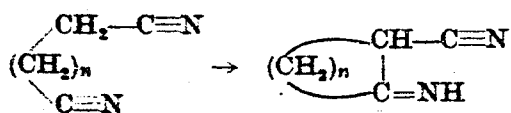
#### 1. Wanderung von Wasserstoff.

Bei Verbindungen, die zu einer *Ketimid-Enamin-Tautomerie*:



fähig sind, ist jeweils nur eine tautomere Form bekannt, der die Enaminformel zuzuschreiben ist<sup>3</sup>, demgemäß ist auch nichts über katalytische Wirkungen bezüglich dieser tautomeren Umwandlung bekannt.

Ringschluß unter Wanderung von Wasserstoff vom Kohlenstoff zum Stickstoff erleiden *Dicarbonsäure-dinitrile* unter Bildung der Imide von cyclischen  $\beta$ -Ketocarbonsäure-nitrilen:



Die Isomerisierung erfolgt unter der Einwirkung von etwas Natriumäthylat in siedendem Alkohol<sup>4</sup>, besser mit der molekularen Menge der Lithiumverbindung eines sekundärenamins (am besten Phenyl-äthyl-lithiumamid) in siedender ätherischer Lösung<sup>5</sup>. In ähnlicher Weise erfolgt ein Ringschluß bei dem *1-Acetyl-1,2,2-trimethyl-3-cyan-cyclopentan* mit siedender alkoholischer Kalilauge unter Bildung von 1,8,8-Trimethyl-bicyclo-[1,2,3]-4-imino-octanon-(2)<sup>6</sup>. Mit konzentrierter Schwefelsäure bei  $-10^\circ$  bis  $0^\circ$  gehen  $\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -imino-butyronitril<sup>7</sup> in 1,3-Diamino-naphthalin,  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\beta$ -imino-butyronitril<sup>8</sup> und  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -*o*-tolyl- $\beta$ -imino-propionitril<sup>9</sup> in 2-Phenyl-1,3-diaminonaphthalin und  $\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -imino- $\alpha$ -cyan-buttersäure<sup>7</sup> und ihre Ester<sup>7,8</sup>, sowie die in der Seitenkette<sup>9</sup> oder im Kern<sup>10</sup> alkylsubstituierten Verbindungen in die 1,3-Diamino-naphthalin-2-carbonsäure und ihre Derivate über. Eine Ringbildung erfolgt auch beim *Dimethylketazin* unter der Einwirkung von fester Maleinsäure<sup>11</sup>, Oxalsäure<sup>12</sup>, Bernsteinsäure<sup>12</sup>, Weinsäure<sup>12</sup>, Borsäure<sup>12</sup>, Meta- und Ortho-phosphorsäure<sup>12</sup>,

<sup>1</sup> V. V. ULLAL, R. C. SHAH, T. S. WHEELER: J. chem. Soc. [London] 1940, 1499.

<sup>2</sup> W. DILTHEY, I. TER HORST, A. SCHAEFER: J. prakt. Chem. (2) 148, 70 (1937).

<sup>3</sup> Siehe dazu K. v. AUWERS, W. SUSEMILH: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1072 (1930).

— K. v. AUWERS, H. WUNDERLING: Ebenda 64, 2748, 2758 (1931).

<sup>4</sup> J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] 95, 1903 (1909).

<sup>5</sup> K. ZIEGLER, H. EBERLE, H. OHLINGER: Liebigs Ann. Chem. 504, 94 (1933).

<sup>6</sup> J. MEISSENHEIMER, W. THEILACKER: Liebigs Ann. Chem. 493, 39, 51 (1932).

<sup>7</sup> S. R. BEST, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] 95, 8 (1909).

<sup>8</sup> E. F. J. ATKINSON, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] 89, 1906 (1906).

<sup>9</sup> E. F. J. ATKINSON, H. INGHAM, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] 91, 578 (1907).

<sup>10</sup> E. F. J. ATKINSON, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] 91, 1337 (1907).

<sup>11</sup> TH. CURTIUS, H. A. FÖRSTERLING: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 771 (1894); J. prakt. Chem. (2) 51, 394 (1895).

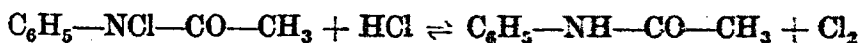
<sup>12</sup> K. W. FREY, R. HOFMANN: Mh. Chem. 22, 760 (1902).

sowie von Eisessig<sup>1</sup> oder von Chlorwasserstoff in Toluol<sup>1</sup> bei gewöhnlicher Temperatur bzw. 100°, es entsteht hierbei das 3,5,5-Trimethyl-pyrazolin; *Hydrobenzamid* bildet sowohl bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—130°<sup>2</sup> als auch bei längerem Kochen mit Kalilauge<sup>3</sup> Amarin.

Eine Isomerisierung unter Ringsprengung erleiden [*d-Campher*]-imin<sup>4</sup> und [*d-Fenchon*]-imin<sup>5</sup> bei 100° bzw. 105° unter Durchleiten von Luft, neben anderen Produkten entstehen hierbei Dihydro- $\alpha$ -campholensäurenitril bzw. Dihydro-fencholensäurenitril.

## 2. Wanderung von Halogen.

Zahlreich sind die Untersuchungen über die *N-Halogen-N-acylaniline*, die sich in o- und p-Halogen-N-acyl-aniline umlagern lassen. Das am besten untersuchte Beispiel ist das N-Chloracetanilid, das nicht nur beim Erhitzen allein, sondern auch im festen Zustand<sup>6</sup> und in Lösung durch Sonnen-<sup>7, 8</sup> oder UV-Licht<sup>9</sup> in p-Chloracetanilid übergeht. Die Untersuchung der Lichteinwirkung in Eisessig, Alkohol und Benzol ergibt<sup>9</sup>, daß die Reaktion, wenn sie einmal durch Licht eingeleitet ist, auch im Dunkeln — wenn auch zum Teil mit verminderter Geschwindigkeit — weitergeht; Zusatz von Wasser setzt die Geschwindigkeit der Lichtreaktion stark herab und unterdrückt die Dunkelreaktion. Außerdem läßt sich die Isomerisierung durch längeres Erhitzen mit Wasser<sup>10, 11</sup> und durch Erwärmen mit Alkohol<sup>10, 12</sup> erreichen, der Katalysator ist hierbei Chlorwasserstoff, der durch Zersetzung entstanden ist, denn bei Zugabe von Natriumcarbonat<sup>7, 12</sup> oder Calciumcarbonat<sup>12</sup> zu der alkoholischen, von Natriumacetat<sup>7</sup> zu der essigsauren Lösung wird die Umlagerung verhindert bzw. verzögert, während sie durch Zugabe von Salzsäure<sup>7, 12</sup> beschleunigt wird. In der Tat ist Chlorwasserstoff in wässriger<sup>10, 12, 13</sup> und noch stärker in nichtwässriger Lösung<sup>14</sup> ein starker Katalysator. Umfangreiche Untersuchungen zeigen, daß die Wirkung des Chlorwasserstoffs eine spezifische ist<sup>12, 15</sup> und darauf beruht, daß über das Gleichgewicht:



Chlor entsteht, das dann in sekundärer Reaktion auf das gebildete Acetanilid, unter Bildung von p- (und o-) Chloracetanilid einwirkt<sup>16, 17</sup>. Dementsprechend wird auch die Isomerisierung von N-Chloracetanilid in Ligroin durch geringe Mengen Chlor oder Brom in kurzer Zeit bewirkt<sup>14</sup>, und auch die beschleunigende

<sup>1</sup> Siehe Anm. 12, S. 278.

<sup>2</sup> C. BERTAGNI: Liebigs Ann. Chem. 88, 127 (1853). — R. BAHRMANN: J. prakt. Chem. (2), 27, 296 (1883). <sup>3</sup> G. FOWNES: Liebigs Ann. Chem. 54, 364 (1845).

<sup>4</sup> F. MAHLA, F. TIEMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 1930 (1900).

<sup>5</sup> F. MAHLA: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3778 (1901).

<sup>6</sup> C. W. PORTER, P. WILBUR: J. Amer. chem. Soc. 49, 2145 (1927).

<sup>7</sup> J. J. BLANKSMA: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 21, 366 (1902); 22, 290 (1903).

<sup>8</sup> N. R. DEAB: Chem. Zbl. 1922 I, 114.

<sup>9</sup> J. H. MATHEWS, R. V. WILLIAMSON: J. Amer. chem. Soc. 45, 2574 (1923).

<sup>10</sup> G. BENDER: Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 2272 (1886).

<sup>11</sup> F. D. CHATTAWAY, K. J. P. ORTON: J. chem. Soc. [London] 75, 1051 (1899); 77, 798 (1900). Es entstehen dabei 95—96% p- und 4—5% o-Chloracetanilid.

<sup>12</sup> H. E. ARMSTRONG: J. chem. Soc. [London] 77, 1047 (1900).

<sup>13</sup> Kinetische Messungen siehe die folgenden Anmerkungen und auch A. C. D. RIVETT: Z. physik. Chem. 82, 201 (1913); 85, 113 (1913). — H. S. HARNED, H. SELTZ: J. Amer. chem. Soc. 44, 1475 (1922). — J. O. PERCIVAL, V. K. LAMER: Ebenda 58, 2413 (1936).

<sup>14</sup> W. J. JONES, K. J. P. ORTON: J. chem. Soc. [London] 95, 1058 (1909). In Eisessig entstehen mit einer Spur Salzsäure fast gleiche Teile o- und p-Chloracetanilid.

<sup>15</sup> S. F. ACREE, J. M. JOHNSON: Amer. chem. J. 37, 410 (1907); 38, 285, 275 (1907).

<sup>16</sup> K. J. P. ORTON, W. J. JONES: J. chem. Soc. [London] 95, 1457 (1909). — A. R. OLSON, C. W. PORTER, F. A. LONG, R. S. HALFORD: J. Amer. chem. Soc. 58, 2467 (1936). — A. R. OLSON, R. S. HALFORD, J. C. HORNEL: Ebenda 59, 1613 (1927).

<sup>17</sup> A. R. OLSON, J. C. HORNEL: J. org. Chemistry 3, 76 (1938).

Wirkung von Acetanilid oder Acetnaphthalid<sup>1</sup> läßt sich auf dieser Grundlage erklären<sup>2</sup>, doch scheint über den Weg der sekundären Chlorierung nur ein — wenn auch der größere — Teil der Substanz umgelagert zu werden<sup>3</sup>. Die Wirkung von Neutralsalzen auf die Umlagerung durch Salzsäure ist noch umstritten<sup>3</sup>. Im Gegensatz dazu ist die Wirkung anderer Säuren wie Essigsäure<sup>2, 4</sup>, Trichloressigsäure<sup>5</sup>, Oxalsäure<sup>5</sup> oder Schwefelsäure<sup>4, 5</sup> in wässriger Lösung, sowie von Chloroessigsäure, Dichloressigsäure, o- und m-Nitrobenzoesäure und Phenylessigsäure in Chlorbenzol<sup>6</sup> auf allgemeine Säurekatalyse zurückzuführen<sup>6</sup>. Ganz analoge Verhältnisse herrschen bei anderen N-Chlor-N-acylanilinen, wie N-Chlor-formanilid<sup>7, 8</sup>, N-Chlor-propionanilid<sup>9</sup>, N-Chlor-benzanilid<sup>7, 8</sup> und N,N'-Dichlor-N,N'-diphenylharnstoff<sup>10</sup>, bei N-Brom-N-acylanilinen, wie N-Brom-formanilid<sup>8, 11</sup>, N-Brom-acetanilid<sup>8, 11, 12, 13</sup>, N-Brom-propionanilid<sup>14</sup> und N-Brom-benzanilid<sup>11, 15</sup>, und N-Jod-N-acylanilinen, wie N-Jod-formanilid<sup>16</sup>, sowie bei den homologen Verbindungen<sup>12, 17</sup>. Ganz allgemein läßt sich dabei feststellen, daß Jodverbindungen leichter als Bromverbindungen, diese wieder leichter als Chlorverbindungen umzulagern sind<sup>6, 16, 18</sup>. Im Kern halogenierte Verbindungen<sup>9, 10, 11, 14, 19</sup> lassen sich um so schwerer umlagern, je mehr Halogenatome im Kern enthalten sind.

Noch viel leichter als N-Chlor-N-acylaniline lassen sich die N,N-Dichloraniline durch Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung in die entsprechenden kernchlorierten Aniline überführen<sup>20</sup>, auch N, N, N', N'-Tetrachlorbenzidine zeigen dasselbe Verhalten<sup>21</sup>.

Eine Isomerisierung von ganz anderer Art erleiden N-Chlorverbindungen vom Typ der Keton-chlorimine, wie z. B. das Benzophenon-chlorimin mit Antimonpentachlorid in Chloroform bei 45°, es tritt in diesem Falle BECKMANNsche Umlagerung unter Bildung von Benzanilid-imidchlorid ein<sup>22</sup>.

### 3. Wanderung von OH bzw. O.

Von den Derivaten des Hydroxylamins, die für solche Umlagerungen in Frage kommen, vermögen die  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine unter der Einwirkung von Mineralsäuren in p-Aminophenole überzugehen. Man verwendet hierbei am

<sup>1</sup> C. D. BARNES, C. W. PORTER: J. Amer. chem. Soc. 52, 2973 (1930).

<sup>2</sup> Siehe Anm. 17, S. 279.

<sup>3</sup> Siehe dazu A. C. D. RIVETT: Z. physik. Chem. 85, 113 (1913). — H. S. HARNED, H. SELTZ: J. Amer. chem. Soc. 44, 1475 (1922). — F. G. SOFER, D. R. PRYDE: J. chem. Soc. [London] 1927, 2761. — J. W. BELLON: Ebenda 1930, 116. — H. M. DAWSON, H. MILLET: Ebenda 1932, 1920. <sup>4</sup> Siehe Anm. 15, S. 279.

<sup>5</sup> A. C. D. RIVETT: Z. physik. Chem. 82, 201 (1913).

<sup>6</sup> R. P. BELL, P. V. DANCKWERTS: J. chem. Soc. [London] 1939, 1774.

<sup>7</sup> F. D. CHATTAWAY, K. J. P. ORTON: J. chem. Soc. [London] 75, 1046 (1899).

<sup>8</sup> E. E. SLOSSON: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 3265 (1895); Amer. chem. J. 29, 289 (1903). <sup>9</sup> F. D. CHATTAWAY: J. chem. Soc. [London] 81, 637 (1902).

<sup>10</sup> F. D. CHATTAWAY, K. J. P. ORTON: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 1073 (1901).

<sup>11</sup> F. D. CHATTAWAY, K. J. P. ORTON: Ber. dtsh. chem. Ges. 82, 3573 (1899).

<sup>12</sup> Siehe Anm. 15, S. 279.

<sup>13</sup> J. J. BLANKEMA: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 21, 366 (1902). — R. P. BELL: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 143, 377 (1934); 151, 211 (1935).

<sup>14</sup> F. D. CHATTAWAY: J. chem. Soc. [London] 81, 814 (1902).

<sup>15</sup> R. P. BELL, O. M. LIDWELL: J. chem. Soc. [London] 1939, 1096.

<sup>16</sup> W. J. COMSTOCK, F. KLEEBERG: Amer. chem. J. 12, 499 (1890).

<sup>17</sup> F. D. CHATTAWAY, K. J. P. ORTON: J. chem. Soc. [London] 77, 789 (1900).

<sup>18</sup> H. E. ARMSTRONG: J. chem. Soc. [London] 77, 1047 (1900).

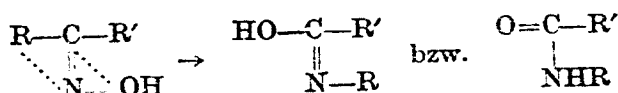
<sup>19</sup> F. D. CHATTAWAY, K. J. P. ORTON: J. chem. Soc. [London] 75, 1051 (1899); 77, 797, 800 (1900).

<sup>20</sup> ST. GOLDSCHMIDT, L. STROHMENGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2457, 2461 (1922). <sup>21</sup> W. THEILACKER, unveröffentlicht.

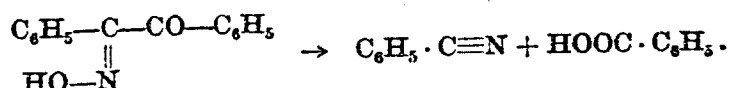
<sup>22</sup> W. THEILACKER: Angew. Chem. 51, 834 (1938).

besten Schwefelsäure und verfährt so, daß man das Hydroxylamin in einem Gemisch von 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure und 1—3 Teilen Eis unter guter Kühlung löst, dann stark mit Wasser verdünnt und nun zum Sieden erhitzt<sup>1</sup>. Bei gewöhnlicher Temperatur beansprucht die Umlagerung mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Wochen<sup>2</sup>. Ist die p-Stellung zur Hydroxylaminogruppe durch Halogen besetzt, so wandert die Hydroxylgruppe in o-Stellung, die Methylgruppe wird dagegen aus der p-Stellung verdrängt<sup>3</sup>. Eine Isomerisierung, die eine gewisse Ähnlichkeit hiermit hat, ist die Umlagerung des *Caroxims* durch konzentrierte Schwefelsäure bei gewöhnlicher bzw. schwach erhöhter Temperatur in p-Aminothymol<sup>4</sup>.

Ein gegenseitiger Austausch der Hydroxylgruppe am Stickstoff gegen eine an Kohlenstoff gebundene Gruppe tritt bei der BECKMANNschen Umlagerung<sup>5</sup> der Oxime ein, die nach dem Schema:



verläuft, wobei stets die *trans*-ständigen Gruppen ihren Platz tauschen<sup>6</sup>, so daß bei stereoisomeren Oximen strukturisomere Umlagerungsprodukte erhalten werden<sup>7</sup>. Außer dieser BECKMANNschen Umlagerung 1. Art wird gelegentlich, bei Aldoximen und Monoximen von 1,2-Diketonen, auch noch ein Zerfall in 2 Spaltstücke beobachtet, z. B.:



Diese BECKMANNsche Umlagerung 2. Art stellt nur dann eine Isomerisierung dar, wenn — wie bei den Monoximen cyclischer 1,2-Diketone — kein vollständiger Zerfall des Moleküls, sondern nur eine Ringöffnung eintritt<sup>8</sup>. Die BECKMANNsche Umlagerung läßt sich ganz allgemein bei Oximen, vor allem bei Ketoximen, Oximen von 1,2-Diketonen und Oximcarbonsäuren durch eine große Anzahl von Substanzen erreichen, so sind wirksam: Phosphorpentachlorid<sup>9</sup>, Phosphoroxychlorid<sup>9</sup>, Thionylchlorid<sup>10</sup>, Borfluorid<sup>11</sup>, konzentrierte Schwefelsäure<sup>12</sup>, Schwefelsäure in Eisessig<sup>13</sup>, Fluorwasserstoff in Äther oder Essigsäure<sup>14</sup>, sogenanntes

<sup>1</sup> E. BAMBERGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1349, 1552 (1894). — A. WOHL: DRP. 83433, Friedlaender 4, 53 (1899).

<sup>2</sup> E. BAMBERGER, A. RISING: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 229, Anm. (1901).

<sup>3</sup> Siehe die Zusammenfassung von E. BAMBERGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3600 (1900).

<sup>4</sup> O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 279, 369 (1894).

<sup>5</sup> E. BECKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 988 (1886).

<sup>6</sup> J. MEISENHEIMER: Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 3206 (1921).

<sup>7</sup> A. HANTZSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2251 (1891).

<sup>8</sup> So entsteht z. B. aus Phenanthrenchinon-monoxim mit Benzolsulfochlorid in Pyridin Diphensäure-mononitril [A. WERNEB, A. PIGUET: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 4295 (1904)], aus  $\alpha$ -Isonitrosocampher mit Phosphorpentachlorid  $\alpha$ -Camphernitrilsäure [G. ODDO, G. LEONARDI: Gazz. chim. ital. 26 I, 409 (1896). — H. RUPE, J. SPLITZGERBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4313 (1907)].

<sup>9</sup> E. BECKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 300 (1894).

<sup>10</sup> H. STEPHEN, W. BLELOCH: J. chem. Soc. [London] 1931, 886. — TSI YU KAO, R. C. FUSON: J. Amer. chem. Soc. 54, 313 (1932).

<sup>11</sup> H. MEERWEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 414 (1933).

<sup>12</sup> E. BECKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 1507 (1887); 27, 300 (1894). — O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 312, 171 (1900). — Belg. P. 436765, Chem. Zbl. 1941 I, 1476; Amer. P. 2221369, ebenda 1941 I, 3582.

<sup>13</sup> S. FURUKAWA: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 20, 71 (1933).

<sup>14</sup> J. H. SIMONS, S. ARCHER, D. I. RANDALL: J. Amer. chem. Soc. 62, 485 (1940).

Beckmannsches Gemisch<sup>1</sup> (Eisessig +  $\frac{1}{5}$  Essigsäureanhydrid, mit Chlorwasserstoff gesättigt), Acetylenchlorid<sup>1</sup>, Essigsäureanhydrid<sup>1</sup>, Eisessig<sup>1, 2</sup>, auch starke wässrige Salzsäure allein<sup>3</sup>, ferner Antimonpentachlorid in Chloroform<sup>4</sup>, Phosphorpentoxyd<sup>5</sup> und Phosphorpentasulfid<sup>6</sup>, ebenso Arylsulfochloride in alkalischer<sup>7</sup> oder Pyridin-Lösung<sup>8</sup>. Ohne Lösungsmittel bei höherer Temperatur wirkt weiterhin eine ganze Reihe anorganischer Chloride, wie  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $HgCl_2$ ,  $SbCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $SnCl_2$ ,  $SnCl_4$  und  $AsCl_3$  umlagernd<sup>9, 10</sup>. Auch Silicagel isomerisiert bei höheren Temperaturen<sup>11</sup>, ebenso bewirkt japanische saure Erde bei 145–180° teilweise BECKMANNsche Umlagerung<sup>12</sup>. Bei trockenem Erhitzen über 100° erleiden die *halogenwasserstoffsäuren Salze* der Oxime, nicht dagegen die freien Oxime selbst, die Umwandlung in Säureamide<sup>10, 13</sup>, selbst in Gegenwart von Wasser. Die eingehende Untersuchung der Wirkung von Chlorwasserstoff in Äthylenchlorid bei 100° im Falle des Benzophenonoxims zeigt<sup>14</sup>, daß Chlorwasserstoff allein nur sehr langsam umlagert, die Umlagerungsgeschwindigkeit kann jedoch durch Zusatz von Benzanilid-imidchlorid außerordentlich stark erhöht werden, während letzteres ohne Chlorwasserstoff wiederum nur sehr wenig wirksam ist. Säurederivate von Oximen mit stark negativem Säurerest, wie *Arylsulfoderivate*, erleiden teils spontan bei Zimmertemperatur oder besser beim Erwärmen für sich oder in alkoholischer Lösung<sup>15, 16</sup>, teils bei der Verseifung<sup>16</sup> BECKMANNsche Umlagerung, während *Säurederivate schwacher Säuren* sich nur unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff isomerisieren<sup>17</sup>. Auch *Oxim-pikryläther* lagern sich spontan um, die Umlagerungsgeschwindigkeit in Lösungsmitteln ist dabei von der Dielektrizitätskonstante bzw. dem Dipolmoment des Lösungsmittels abhängig<sup>18</sup>, bei Zugabe von polaren Verbindungen mit einem Hauptdipol zu einer Lösung eines Pikryläthers in Tetrachlorkohlenstoff ist die beschleunigende Wirkung abhängig vom Dipolmoment<sup>19</sup>. Es zeigt sich dabei<sup>20</sup>, daß die spontane Umwandlung solcher Verbindungen *nicht*, wie gelegent-

<sup>1</sup> E. BECKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2580 (1887).

<sup>2</sup> R. SCHOLL, E. J. MÜLLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 802, 810 (1935).

<sup>3</sup> K. v. AUWERS, M. LECHNER, H. BUNDESMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 36 (1925).

<sup>4</sup> E. BECKMANN, E. BECK: J. prakt. Chem. (2) 105, 327 (1923).

<sup>5</sup> E. BECKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 300 (1894).

<sup>6</sup> Unter Bildung von Thioamiden: M. KUHARA, K. KASHIMA: Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A 4, 69 (1920). — Siehe auch F. D. DODGE: Liebigs Ann. Chem. 264, 184 (1891). — R. CIUSA: Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. (5) 15 II, 379 (1906).

<sup>7</sup> H. WEGE: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 3537 (1891). — A. WERNER, Th. DETSCHEFF: Ebenda 33, 69 (1905).

<sup>8</sup> A. WERNER, A. FIGUET: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 4295 (1904).

<sup>9</sup> E. BECKMANN, E. BECK: J. prakt. Chem. (2) 105, 342ff. (1923).

<sup>10</sup> F. LEHMANN: Z. angew. Chem. 36, 360 (1923). — A. LACHMAN: J. Amer. chem. Soc. 46, 1477 (1924); 47, 260 (1925).

<sup>11</sup> F. P. 857714, Chem. Zbl. 1941 I, 1883.

<sup>12</sup> H. INOUE: Bull. chem. Soc. Japan 1, 177 (1926).

<sup>13</sup> M. KUHARA, N. AGATSUMA, K. ARAKI: Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A 3, 1 (1917). <sup>14</sup> A. W. CHAPMAN: J. chem. Soc. [London] 1935, 1223.

<sup>15</sup> H. WEGE: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 3537 (1891). — M. KUHARA und Mitarbeiter: Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A 1, 1, 105, 355 (1914–16); 3, 1 (1917).

<sup>16</sup> P. W. NEBER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1236 (1925); Liebigs Ann. Chem. 449, 112 (1926); 467, 54 (1928). — G. SCHROETER: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1308 (1930).

<sup>17</sup> M. KUHARA und Mitarbeiter: Mem. Coll. Sci. Engng., Kyoto Imp. Univ. 1, 254 (1906–07); 2, 387 (1910).

<sup>18</sup> A. W. CHAPMAN, C. C. HOWIS: J. chem. Soc. [London] 1933, 806.

<sup>19</sup> A. W. CHAPMAN: J. chem. Soc. [London] 1934, 1550.

<sup>20</sup> A. W. CHAPMAN, F. A. FIDLER: J. chem. Soc. [London] 1936, 448.



lich angenommen<sup>1</sup>, durch Spuren von Säure oder Säurechlorid, sondern durch Hitze allein hervorgebracht wird.

Da die Neigung zur Umlagerung bei den einzelnen Oximen so sehr verschieden sein kann, daß manche Oxime sich überhaupt nicht isomerisieren lassen, ist die Wahl des Umlagerungsmittels und der Temperatur von Fall zu Fall verschieden. Am zweckmäßigsten lagert man mit Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung bei 0° oder noch besser unterhalb 0° um<sup>2</sup>. Nur in Fällen, bei denen Phosphorpentachlorid versagt, wird man zu anderen Mitteln, wie konzentrierter Schwefelsäure oder BECKMANN'Scher Mischung, greifen. Sehr gute Erfolge erzielt man unter Umständen auch mit Arylsulfochlorid in Pyridin.

Ein etwas abweichendes Verhalten zeigen die *Aldoxime* insofern, als bei ihnen die Nitrilbildung unter Abspaltung von Wasser, also BECKMANN'Sche Umlagerung 2. Art, bevorzugt ist und beide Isomere in der Regel dasselbe Umlagerungsprodukt liefern<sup>3</sup>. BECKMANN'Sche Umlagerung 1. Art, also Bildung von Säureamiden, tritt mit Phosphorpentachlorid lediglich bei aliphatischen Aldoximen ein<sup>4</sup>, bei aromatischen dagegen nur mit BECKMANN'Schem Gemisch<sup>5</sup> oder durch längeres Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure<sup>6</sup>, wobei aber im letzteren Falle das Säureamid auch sekundär aus dem Nitril entstanden sein könnte. In manchen Fällen bilden sich auch beim Erwärmen der Kupferchlorür-Additionsverbindungen der Aldoxime in Benzol oder Toluol Säureamide<sup>7</sup>. Überraschenderweise führt die Einwirkung von Raney-Nickel langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100° ohne Lösungsmittel oder in Äther oder Alkohol ganz glatt zu Säureamiden<sup>8</sup>, während beim Überleiten der Dämpfe der Aldoxime in Wasserstoffatmosphäre über reduziertes Kupfer bei 200° meist nur teilweise Umlagerung eintritt<sup>9</sup>.

In der Reihe der Aldoxime lassen sich auch die *N-Äther* nach BECKMANN umlagern, wenn man sie in Essigsäureanhydrid kurz bis nahe an den Siedepunkt des letzteren erhitzt<sup>10,11</sup> oder mit Acetylchlorid in Benzol oder Aceton kurze Zeit kocht<sup>11,12</sup>; bei längerem Kochen oder bei Zugabe von Natriumacetat<sup>12</sup> entstehen acetylierte Säureamide. Schwaches Erwärmen mit Benzoylchlorid, Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid in Benzol oder Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 120—140° führt weniger glatt zum Ziel<sup>11</sup>. Bei dem *o-Nitrobenzaloxim-N-phenyläther* tritt BECKMANN'Sche Umlagerung außerdem bei schwachem Erwärmen mit etwas Kallauge in Alkohol ein<sup>12</sup>, und in ähnlicher Weise erfolgt wohl die Umlagerung von *N-Phenyläthern* aromatischer Aldoxime durch Kaliumcyanid in Methanol bei gewöhnlicher Tem-

<sup>1</sup> G. SCHRÖTER: Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1316 (1930). — Siehe auch J. STIEGLITZ, B. A. STAGNER: J. Amer. chem. Soc. 38, 2056 (1916).

<sup>2</sup> A. HANTZSCH: Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 52 (1891).

<sup>3</sup> Lediglich die beiden *Mesityl-aldoxime* liefern mit Phosphorpentachlorid strukturiomere Säureamide. A. HANTZSCH: Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 749 (1895).

<sup>4</sup> W. R. DUNSTAN, T. S. DYMOND: J. chem. Soc. [London] 65, 216ff. (1894).

<sup>5</sup> E. BECKMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 1691 (1890).

<sup>6</sup> E. BECKMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 1509 (1887). — O. L. BRADY, A. D. WHITEHEAD: J. chem. Soc. [London] 1927, 2934.

<sup>7</sup> W. J. COMSTOCK: Amer. chem. J. 19, 486 (1897).

<sup>8</sup> R. PAUL: Bull. Soc. chim. France (5) 4, 1115 (1937).

<sup>9</sup> S. YAMAGUCHI: Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A 9, 33, 427 (1925—26); Bull. chem. Soc. Japan 1, 35, 54 (1926).

<sup>10</sup> O. L. BRADY, F. P. DUNN: J. chem. Soc. [London] 1926, 2411. — O. L. BRADY, L. KLEIN: Ebenda 1927, 878.

<sup>11</sup> E. BECKMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3331 (1890); 26, 2272 (1893); 87, 4136 (1904); Liebigs Ann. Chem. 265, 208 (1909).

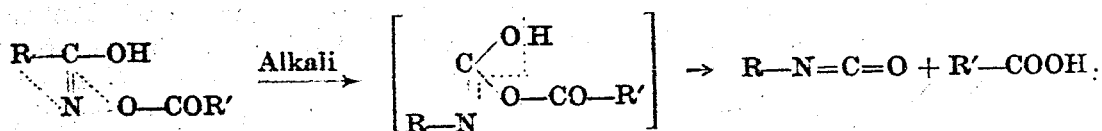
<sup>12</sup> I. TÂNĂSESCU, I. NANU: Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1083 (1930).



peratur<sup>1</sup>, die allerdings keine Säureamide, sondern die entsprechenden Imipomethylester liefert.

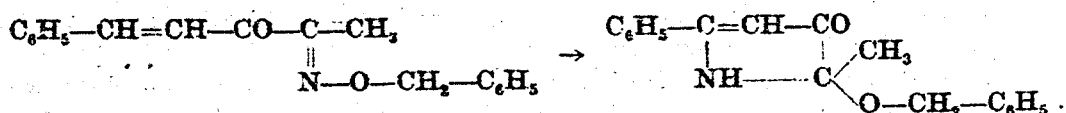
Während bei den bisher besprochenen Fällen der BECKMANNschen Umlagerung stets die Hydroxylgruppe gegen Wasserstoff, Alkyl oder Aryl ausgetauscht wird, ist eine derartige Umlagerung in der *Hydroximsäurereihe* bei den  $\beta$ -Alkyl-benzhydroximsäuren nur unter Wanderung der Alkoxygruppe möglich, sie tritt deshalb in der Regel nicht ein und verläuft dort, wo sie stattfindet, reversibel, so geht  $\beta$ -Menthyl-benzhydroximsäure mit Phosphorpentachlorid in Benzhydroxamsäure-menthyläther über, während letzterer durch konzentrierte Salzsäure wieder in erstere umgewandelt wird<sup>2</sup>.

Auch bei der sogenannten LOSSENSchen Umlagerung, die Acylderivate von Hydroxam- bzw. Hydroximsäuren beim Erwärmen mit Alkali erleiden<sup>3</sup> und die unter Abspaltung des Acylrestes erfolgt, also keine Isomerisierung darstellt, tritt wohl primär BECKMANNsche Umlagerung ein:



Die Kaliumsalze dieser Acylderivate lagern sich spontan um<sup>4</sup>.

In manchen Fällen verläuft die BECKMANNsche Umlagerung auch *anormal*, doch sind diese Beispiele in der Regel keine Isomerisierungen. Hierher gehört nur die Umlagerung des *Benzal-diacetyl-monoxim-O-benzyläthers* durch Zersetzen des Perchlorats mit Wasser in ein Derivat des 2,3-Dihydropyrols<sup>5</sup>:



Eine Wanderung von Sauerstoff vom Stickstoff in den aromatischen Kern wird bei manchen Verbindungen vom Typ der *Aminoxyde* beobachtet. *Dimethylanilinoxyd* gibt beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die auf 0° abgekühlte Lösung neben Dimethylanilin und dessen o- und p-Sulfosäure eine geringe Menge o-Dimethylaminophenol<sup>6</sup>, und der *N-Phenyläther des Piperonyl-aldoxims* liefert mit verdünnter heißer Schwefelsäure Piperonyliden-p-aminophenol<sup>7</sup>. *Azoxybenzol* endlich lagert sich im Sonnenlicht in 2-Oxyazobenzol um<sup>8</sup>, beim Erhitzen auf 240—250° bildet sich zum Teil 2- und 4-Oxyazobenzol<sup>9</sup>, mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr bei 170° die 2-Verbindung<sup>8</sup>. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht dagegen 4-Oxyazobenzol<sup>9</sup> neben geringen Mengen der o-Verbindung<sup>10</sup>, die besten Ausbeuten an p-Verbindung erhält man bei der Umlagerung mit der 5—20fachen Menge 85proz.

<sup>1</sup> V. BELLAVITA: Gazz. chim. ital. 65, 755, 889, 897 (1935).

<sup>2</sup> G. CUSMANO: Gazz. chim. ital. 39 II, 336 (1909).

<sup>3</sup> W. LOSSEN: Liebigs Ann. Chem. 161, 347 (1872); 186, 1 (1877); 252, 170 (1889); 281, 169 (1894).— H. ROTERMUND: Ebenda 175, 257 (1875).— E. MOHR: J. prakt. Chem. (2) 72, 306 (1905).

<sup>4</sup> G. DOUGHERTY, L. W. JONES: J. Amer. chem. Soc. 46, 1535 (1924).

<sup>5</sup> O. DIELS, O. BUDDENBERG, S. WANG: Liebigs Ann. Chem. 451, 223 (1927).

<sup>6</sup> E. BAMBERGER, F. TSCHIRNER: Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1883, 1889 (1899).

<sup>7</sup> A. ANGELI, L. ALESSANDRI, R. PEGNA: Atti R. Accad. Lincei naz., Rend. (5) 19 I, 650 (1910).

<sup>8</sup> H. M. KNIPSCHERR: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 22, 1 (1903).

<sup>9</sup> O. WALLACH: Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 525 (1880); 14, 2617 (1881).

<sup>10</sup> E. BAMBERGER: Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3192 (1900).

Schwefelsäure bei möglichst tiefer Temperatur<sup>1</sup>. Analog verhält sich das  $\alpha, \alpha'$ -Azoxynaphthalin<sup>2, 3</sup> und seine Derivate<sup>3</sup>, die mit Sonnen- oder UV-Licht in Lösungsmitteln in 2-Oxy- $\alpha, \alpha'$ -azonaphthaline übergehen.

Eine Isomerisierung durch Licht erleidet auch der *o*-Nitrobenzaldehyd, der in festem Zustand oder in Lösungsmitteln wie Äther, Benzol oder Aceton durch Sonnenlicht (wirksam sind die blauvioletten Strahlen) oder durch UV-Licht in *o*-Nitrosobenzoesäure übergeht<sup>4</sup>. Diese Lichtreaktion scheint durch Radiumstrahlen beschleunigt zu werden<sup>5</sup>. Auch andere aromatische Aldehyde mit einer Nitrogruppe in *o*-Stellung, sowie die Anile dieser Aldehyde zeigen dasselbe Verhalten<sup>6</sup>, und ganz allgemein werden Verbindungen, die in *o*-Stellung zur Nitrogruppe eine CH-Gruppe enthalten, durch Licht verändert, wenn es auch in diesen Fällen nicht gelungen ist, eine Nitroverbindung zu isolieren<sup>7</sup>.

Hierher gehört auch noch die Umwandlung der *Farbbasen der Triaminotriphenyl-carbinolreihe* in die Carbinolbasen, die durch OH-Ionen katalysiert wird<sup>8</sup>.

#### 4. Wanderung von Alkyl- und Arylresten.

Erhitzt man die halogenwasserstoffsäuren Salze der *N*-Alkylaniline auf Temperaturen von 250—350° im Einschlußrohr, so wandern die Alkylgruppen in den aromatischen Kern, es entstehen als Hauptprodukte die entsprechenden Salze der C-alkylierten primären Amine (Beispiele: N-Methyl-anilin-chlorhydrat oder -jodhydrat<sup>9</sup>, N-Äthyl-anilin-chlorhydrat<sup>10</sup>, N-Amyl-anilin-chlorhydrat<sup>10</sup>, Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid<sup>11</sup>); nebenbei werden auch höher alkylierte Produkte erhalten. Diese Umlagerung tritt auch bereits bei der Alkylierung der halogenwasserstoffsäuren Salze der primären aromatischen Amine mit Alkoholen bei 250—350° im Einschlußrohr ein<sup>12</sup>. Die Salze sekundärer Amine, wie N-Methyl-anilin-chlorhydrat, lagern sich unter 250° nicht um<sup>13</sup>, ebenso werden die sekundären Basen selbst, z. B. Methylanilin<sup>13, 14</sup>, Dimethylanilin<sup>13</sup> und n-Butylanilin<sup>14</sup>, durch Hitze allein nicht isomerisiert, es ist dazu die Gegenwart von Säure erforderlich. Die Alkylgruppe wandert bei dieser Isomerisierung in *p*-Stellung und, wenn diese besetzt ist, in *o*-Stellung zur Aminogruppe<sup>15</sup>. Daß es sich in

<sup>1</sup> A. LACHMAN: J. Amer. chem. Soc. 24, 1178 (1902).

<sup>2</sup> O. BAUDISCH, R. FÜRST: Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 3426 (1912).

<sup>3</sup> W. M. CUMMING, G. S. FERRIER: J. chem. Soc. [London] 127, 2374 (1925). —

Siehe auch W. M. CUMMING, G. HOWIE: Ebenda 1931, 3182.

<sup>4</sup> G. CIAMICIAN, P. SILBER: Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 2040 (1901); Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (5) 10 I, 228 (1901); 11 I, 277; II, 149 (1902); Gazz. chim. ital. 32 II, 540 (1902); 33 I, 361 (1903). — A. KAILAN: Mh. Chem. 33, 1307 (1912); Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 1628 (1913). — F. WEIGERT, L. KUMMERER: Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 1207 (1913). — A. KAILAN: Mh. Chem. 33, 1364 (1912).

<sup>5</sup> G. CIAMICIAN, P. SILBER: Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 1996 (1902); Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (5) 11 I, 277 (1902); Gazz. chim. ital. 33 I, 361 (1903). — P. COHN, P. FRIEDLAENDER: Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 1267 (1902). — F. SACHS und Mitarbeiter: Ebenda 35, 2707, 2715 (1902); 36, 962, 3302 (1903); 37, 1870 (1904). — H. SUIDA: J. prakt. Chem. (2) 34, 827 (1911).

<sup>7</sup> F. SACHS, S. HILFERT: Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 3425 (1904).

<sup>8</sup> A. HANTZSCH: Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 3440 (1904).

<sup>9</sup> A. W. HOFMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 720 (1872).

<sup>10</sup> A. W. HOFMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 526 (1874).

<sup>11</sup> A. W. HOFMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 704 (1872). In diesem Falle findet die Umlagerung schon bei 220—230° statt.

<sup>12</sup> A. W. HOFMANN, C. A. MARTIUS: Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 742 (1871). — E. NÖLTING: Ebenda 18, 1149, 2880 (1885). — L. LIMPACH: Ebenda 21, 640, 643 (1888); J. chem. Soc. [London] 61, 420 (1892).

<sup>13</sup> J. C. HOWARD, C. G. DERICK: J. Amer. chem. Soc. 46, 166 (1924).

<sup>14</sup> J. REILLY, W. J. HICKINBOTTOM: J. chem. Soc. [London] 117, 103 (1920).

<sup>15</sup> Siehe z. B. L. LIMPACH: Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 640, 643 (1888).

diesem Falle sehr wahrscheinlich um keine echte intramolekulare Umlagerung handeln kann, geht daraus hervor, daß in manchen Fällen die intermediäre Bildung von Halogenalkyl<sup>1, 2</sup>, bzw. von Olefin<sup>3</sup> nachgewiesen werden konnte, ein Hinweis darauf ist auch die mitunter beobachtete Isomerisierung des Alkylrestes bei der Wanderung (z. B. N-Isobutyl-anilin-bromhydrat  $\xrightarrow{280-290^\circ}$  p-tert. Butyl-anilin-bromhydrat<sup>4</sup>, N-Isoamyl-anilin-bromhydrat  $\xrightarrow{220-280^\circ}$  p-tert. Amylanilin-bromhydrat<sup>5</sup>). Bei beträchtlich niedrigerer Temperatur (200—250<sup>0</sup>) läßt sich die Alkylwanderung bei den N-Alkyl-anilinen mit Metallhalogeniden wie CoCl<sub>2</sub><sup>3, 5, 6, 7, 8</sup>, CoBr<sub>2</sub><sup>3, 4, 7, 8</sup>, ZnCl<sub>2</sub><sup>5, 6</sup>, ZnBr<sub>2</sub><sup>4, 7</sup>, CdCl<sub>2</sub><sup>3, 5, 6, 7</sup> und MnCl<sub>2</sub><sup>6</sup>, schlechter mit anderen Salzen wie Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>6</sup> oder Cu-Phosphat<sup>6</sup> im Einschlußrohr<sup>5</sup> oder im offenen Gefäß<sup>6, 8</sup>, am besten mit CoCl<sub>2</sub> oder CoBr<sub>2</sub> bei 210—250<sup>0</sup> erreichen. Da sich kein Alkylhalogenid als Zwischenprodukt nachweisen läßt und auch keine Isomerisierung des wandernden Alkylrestes stattfindet<sup>3, 7</sup>, ist anzunehmen, daß die Umlagerung in diesem Falle intramolekular erfolgt. Der Alkylrest wandert auch unter diesen Bedingungen in p-Stellung zur Aminogruppe<sup>6</sup>, nur bei N-Cyclohexyl<sup>8, 9</sup> und N-Benzylanilin<sup>8</sup> bildet sich in geringem Umfange die o-Verbindung. Auch durch Oberflächenkatalysatoren, wie alauhaltiges Tonsil oder Frankonit bzw. Floridin, die gegebenenfalls mit Phosphorwolframsäure getränkt sind, lassen sich N-alkylierte sekundäre oder tertiäre aromatische Amine bei 220—230<sup>0</sup> in diesem Sinne umlagern<sup>10</sup>. Führt man in die Methylgruppe des N-Methyl-anilins drei Phenylreste ein, so läßt sich das so erhaltene *N-Triphenylmethyl-anilin* durch Zinkchlorid schon bei 160<sup>0</sup> in p-Amino-tetraphenylmethan umwandeln<sup>11</sup>. Überraschenderweise wandert jedoch bei dem homologen *N-Triphenylmethyl-o-toluidin* mit Zinkchlorid bei 170<sup>0</sup> die Triphenylmethylgruppe nicht in den Kern, sondern in die Seitenkette, es entsteht β,β,β-Triphenyl-α-(o-aminophenyl)-äthan<sup>11</sup>; ist die p-Stellung besetzt, so tritt keine Umlagerung ein, *N-Triphenylmethyl-p-toluidin* wird durch Zinkchlorid selbst bei 190<sup>0</sup> nicht verändert<sup>11</sup>.

Einen Spezialfall dieser Isomerisierung stellt die Umlagerung des *Methylen-dianilins*, seiner Homologen und seiner Substitutionsprodukte durch Erhitzen mit Anilinchlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung auf 100<sup>0</sup><sup>12</sup>, durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure<sup>13</sup> oder durch alkoholische Salzsäure bei 0<sup>0</sup><sup>12</sup> in p, p'-Diamino-diphenylmethan bzw., wenn die p-Stellung zu der Aminogruppe besetzt ist, in o, o'-Diamino-diphenylmethan und deren Derivate dar; auch die *N, N'-Dialkylderivate* werden durch Kochen mit Säuren in derselben Weise verändert<sup>14</sup>, ebenso wird die *Dianilino-essigsäure* durch Erwärmen mit Anilin + Anilinchlorhydrat auf 50—60<sup>0</sup> in die p, p'-Diamino-diphenylessigsäure über-

<sup>1</sup> Siehe Anm. 13, S. 285.

<sup>2</sup> H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, S. 566. Berlin 1931.

<sup>3</sup> W. J. HICKINBOTTOM: J. chem. Soc. [London] 1932, 2396.

<sup>4</sup> W. J. HICKINBOTTOM, G. H. PRESTON: J. chem. Soc. [London] 1930, 1566.

<sup>5</sup> Siehe Anm. 14, S. 285.

<sup>6</sup> W. J. HICKINBOTTOM: J. chem. Soc. [London] 1927, 65.

<sup>7</sup> W. J. HICKINBOTTOM: J. chem. Soc. [London] 1930, 1558.

<sup>8</sup> W. J. HICKINBOTTOM: J. chem. Soc. [London] 1937, 1119.

<sup>9</sup> Es bildet sich in diesem Falle nebenbei Cyclohexen, eine Reaktion, die bei dem N-sek. Octylanilin noch stärker in den Vordergrund tritt.

<sup>10</sup> E. P. 421791, Chem. Zbl. 1935 II, 1446.

<sup>11</sup> J. VAN ALPHEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 501 (1927).

<sup>12</sup> C. EBERHARDT, A. WELTER: Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1810 (1894).

<sup>13</sup> J. MEYER, M. ROHMER: Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 250 (1900).

<sup>14</sup> J. v. BRAUN: Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2145 (1908).

geführt<sup>1</sup>. Zwischenprodukte dieser Umwandlung sind wahrscheinlich *p*- bzw. *o*-Aminobenzylanilin und deren Derivate, da solche Verbindungen beim Erwärmen mit den Chlorhydraten aromatischer Basen im Gemisch mit diesen Basen<sup>2, 3</sup> bzw. in wässriger Lösung<sup>2</sup> oder mit verdünnter Salzsäure<sup>2</sup> in diesem Sinne umgelagert werden.

Sehr gut untersucht ist die Umlagerung des *Hydrazobenzols* unter der Einwirkung von Säuren<sup>4</sup>, die in verschiedener Weise verlaufen kann. In *p*-Stellung nicht oder durch abstoßbare Substituenten (z. B. COOH, SO<sub>3</sub>H) substituierte Hydrazobenzole ergeben als Hauptprodukt *p, p'*-Diamino-diphenyle (*Benzidinumlagerung*), nebenbei bilden sich *o, p'*-Diamino-diphenyle (*Diphenylinumlagerung*), die zu den Hauptprodukten werden, wenn sich in einer *p*-Stellung Halogen, die Acetoxy- oder Dimethylaminogruppe befinden, während die Bildung von *o, o'*-Diamino-diphenylen nur in der Naphthalinreihe beobachtet ist. Halbseitige Umlagerung unter Bildung von *p*-Amino-diphenylaminen (*p*-*Semidinumlagerung*) tritt hauptsächlich bei einfacher Parasubstitution durch die Amino- oder Acetaminogruppe ein, bevorzugte Bildung von *o*-Amino-diphenylaminen (*o*-*Semidinumlagerung*) erfolgt bei einfacher Parasubstitution durch die Methyl- oder Alkoxygruppe oder bei doppelter Parasubstitution<sup>5</sup>, sofern keine Abstoßung von Substituenten stattfindet<sup>6</sup>. Diese Isomerisierungen sind echte intramolekulare Umlagerungen<sup>7</sup>, sie erfolgen leicht beim Behandeln mit verdünnten oder konzentrierten Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur oder noch schneller in der Hitze, so mit Salzsäure<sup>8, 9</sup>, Brom-<sup>9, 10</sup>, oder Jodwasserstoffsäure<sup>9, 10</sup>, Schwefelsäure<sup>9, 11</sup> und Salpetersäure<sup>9</sup>, wobei die Umlagerungsgeschwindigkeit von der Konzentration der Säure abhängt. Auch durch Erhitzen mit Schwefeldioxyd in Alkohol<sup>12</sup>, mit Natriumbisulfid<sup>13</sup>, mit Eisessig<sup>14, 15</sup> oder 50proz. Essigsäure<sup>14</sup> wird Hydrazobenzol rasch in Benzidin umgelagert, während mit Ameisensäure<sup>16</sup>, durch Erwärmen mit Benzoylchlorid<sup>16</sup> oder mit Phthalsäure<sup>17, 18</sup> und Bernsteinsäureanhydrid<sup>17</sup> bei 120—200° Diacylderivate<sup>19</sup>, beim Er-

<sup>1</sup> I. OSTROMISLENSKY: Ber. dtseh. chem. Ges. 41, 3031 (1908).

<sup>2</sup> DRP. 87934, Ber. dtseh. chem. Ges. 29, Ref. 746 (1896); Chem. Zbl. 1896 II, 952.

<sup>3</sup> DRP. 107718, Chem. Zbl. 1900 I, 1110. — P. COHN, A. FISCHER: Ber. dtseh. chem. Ges. 33, 2586 (1900).

<sup>4</sup> N. ZININ: J. prakt. Chem. (1) 36, 93 (1845). — A. W. HOFMANN: Proc. Roy. Soc. [London] 12, 576 (1863); Jber. 1863, 424.

<sup>5</sup> Mit Chlorwasserstoff in Benzol entstehen auch aus Hydrazobenzol selbst geringe Mengen *o*-Aminodiphenylamin [E. NÖLTING, A. MEYER: Chemiker-Ztg. 18, 1095 (1894)].

<sup>6</sup> Einzelheiten über diese Gesetzmäßigkeiten siehe die Zusammenfassung bei P. JACOBSON: Liebigs Ann. Chem. 428, 76 (1922).

<sup>7</sup> H. WIELAND: Liebigs Ann. Chem. 392, 132 (1912); Ber. dtseh. chem. Ges. 48, 1100 (1915). — P. JACOBSON: Liebigs Ann. Chem. 428, 108 (1922). — CH. K. INGOLD, H. V. KIDD: J. chem. Soc. [London] 1933, 984.

<sup>8</sup> N. ZININ: Liebigs Ann. Chem. 187, 376 (1866). — G. SCHULTZ, H. SCHMIDT: Ber. dtseh. chem. Ges. 11, 1754 (1878); Liebigs Ann. Chem. 207, 330 (1881).

<sup>9</sup> J. P. VAN LOON: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 28, 62 (1904).

<sup>10</sup> A. WERIGO: Liebigs Ann. Chem. 165, 202 (1873).

<sup>11</sup> W. LÖB: Ber. dtseh. chem. Ges. 33, 2329 (1900). Bildung von Benzidin bei der elektrolytischen Reduktion von Azobenzol in alkoholischer Schwefelsäure an einer Quecksilberkathode.

<sup>12</sup> F. MELMS: Ber. dtseh. chem. Ges. 3, 554 (1870).

<sup>13</sup> H. TH. BUCHERER, F. SKYDE: J. prakt. Chem. (2) 77, 412 (1908).

<sup>14</sup> B. RASSOW, K. RÜLKE: J. prakt. Chem. (2) 85, 103 (1902).

<sup>15</sup> F. SACHS, C. M. WHITTAKER: Ber. dtseh. chem. Ges. 35, 1433 (1902).

<sup>16</sup> D. STERN: Ber. dtseh. chem. Ges. 17, 379 (1884).

<sup>17</sup> E. SIMONYI: Ber. dtseh. chem. Ges. 47, 2657 (1914).

<sup>18</sup> E. BANDROWSKI: Ber. dtseh. chem. Ges. 17, 1181 (1884).

<sup>19</sup> Dasselbe ist auch bei längerem Kochen mit Eisessig der Fall.

hitzen mit Methyljodid auf 100° Methyl-derivate<sup>1</sup> des Benzidins entstehen. Außerdem kann die Isomerisierung des Hydrazobenzols durch Borfluorid<sup>2</sup>, durch Erhitzen mit Zinkchlorid<sup>3</sup> oder durch Chlormonoxyd in Äther<sup>4</sup>, in manchen Fällen auch durch siedende wässrig-alkoholische Alkallauge<sup>5</sup> hervorgebracht werden, bei p-substituierten Hydrazobenzolen kann die o-Semidinumlagerung sogar durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Einschlußrohr auf 150° unter Bildung von cyclischen Thioharnstoffen erfolgen<sup>6</sup>. Für praktische Bedürfnisse ist es in der Regel nicht empfehlenswert, die fertigen Hydrazoverbindungen mit Säuren umzulagern, man geht vielmehr von den Azoverbindungen aus und behandelt diese (oder auch die Hydrazoverbindungen selbst) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung. Man kann dabei so verfahren, daß man die in Alkohol gelöste oder suspendierte Azoverbindung allmählich in eine erwärmte salzsaure Zinnchlorürlösung einträgt<sup>7</sup> („JACOBSONS normale Bedingungen“), die Azoverbindung in Alkohol zunächst mit Zinnchlorür bis zur Entfärbung erwärmt und dann Salzsäure hinzugefügt<sup>8</sup> („WITTS Bedingungen“) oder schließlich zu der in Alkohol gelösten oder suspendierten Hydrazoverbindung in der Kälte salzsaure Zinnchlorürlösung gibt und etwa 24 Stunden stehen läßt<sup>9</sup> („TÄUBERS Bedingungen“).

Eine Alkylwanderung tritt bei dem 3,4,4,5-Tetramethyl-pyrazolenin ein, das mit Methyljodid in 1,3,4,5-Tetramethyl-pyrazol übergeht<sup>10</sup>. Die Umlagerung des Methyl- und Äthylisonitrils in die Nitrile bei 200° scheint durch geringe Mengen Wasser katalysiert zu werden<sup>11</sup>.

#### 5. Wanderung von Säureresten.

Die Wanderung der Säurereste vom Stickstoff zum Kohlenstoff erfolgt in der Regel schwerer als bei O-Acylderivaten. Bei *N-Monoacyl-anilinen* tritt die Wanderung des Säurerestes bei hohen Temperaturen ein, Acetanilid liefert z. B., wenn es in Dampfform über rotglühenden Platindraht geleitet wird, neben *N,N'*-Diphenyl-acetamidin in geringer Menge 2- und 4-Aminoacetophenon<sup>12</sup>. Leichter erfolgt die Umlagerung bei *N-Acyl-pyrrolen*, so geht *N-Acetyl-pyrrol* bei 250—280° im Einschlußrohr in 2-Acetyl-pyrrol<sup>13</sup>, *N-Benzoyl-pyrrol* beim Durchleiten durch schwach glühende Röhren in 2-Benzoyl-pyrrol über<sup>14</sup>. Die Isomerisierung der *N-Acyl-carbazole* läßt sich bei niedrigeren Temperaturen durch Katalysatoren erreichen, aus 9-Acetyl-carbazol entsteht mit Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel bei 110°<sup>15</sup> oder besser in Nitrobenzol bei 120—125°<sup>16, 17</sup> 3-Acetylcarbazol und daneben auch die 1-Acetylverbindung<sup>17</sup>, aus 9-Benzoyl-carbazol mit Aluminiumchlorid bei 120° das 3-Benzoylderivat<sup>18</sup>.

- <sup>1</sup> A. PONGBATZ: Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 423 (1940); 75, 138 (1942).
- <sup>2</sup> H. MESEWEIN: Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 414 (1933), keine näheren Angaben.
- <sup>3</sup> P. T. CLEVE: Bull. Soc. chim. France (2) 45, 188 (1886). Es entsteht bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzaldehyd das Dibenzal-benzidin.
- <sup>4</sup> H. PETRIEW: Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 557 (1873).
- <sup>5</sup> J. MEISENHEDLER, K. WITTE: Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 4161 (1903).
- <sup>6</sup> P. JACOBSON, A. HUGERSHOFF: Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3843 (1903).
- <sup>7</sup> P. JACOBSON: Liebigs Ann. Chem. 287, 105, 110, 128 (1895).
- <sup>8</sup> O. N. WITT, H. v. HELMOLT: Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2352 (1894).
- <sup>9</sup> E. TÄUBER: Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1022 (1892).
- <sup>10</sup> L. KNORR: Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1274 (1903).
- <sup>11</sup> J. WADE: J. chem. Soc. [London] 81, 1603 (1902).
- <sup>12</sup> H. MEYER, A. HOFMANN: Mh. Chem. 87, 707 (1916).
- <sup>13</sup> G. CIAMICIAN, P. MAGNAGHI: Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 1828 (1885).
- <sup>14</sup> A. PIOTET: Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2797 (1904).
- <sup>15</sup> S. G. P. PLANT, S. B. C. WILLIAMS: J. chem. Soc. [London] 1934, 1142.
- <sup>16</sup> S. G. P. PLANT, K. M. ROGERS, S. B. C. WILLIAMS: J. chem. Soc. [London] 1935, 743.
- <sup>17</sup> E. METZNER: J. Amer. chem. Soc. 57, 2327 (1935).
- <sup>18</sup> S. G. P. PLANT, M. L. TOMLINSON: J. chem. Soc. [London] 1932, 2190.

Viel leichter geht die Wanderung eines Säurerestes bei den *N,N*-Diacylanilinen vonstatten. Diacetanilid liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die geschmolzene Substanz bei 140—150° oder besser beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 150—160° 4- und wahrscheinlich auch geringe Mengen 2-Acetaminoacetophenon<sup>1</sup>, und unter ähnlichen Bedingungen entsteht aus Dipropionanilid 4-Propionylamino-propiofenon<sup>1</sup>; Dibenzanilid, das beim Erhitzen von Benzanilid mit Benzoylchlorid auf 220—230° entsteht, wird unter diesen Bedingungen durch den sich bildenden Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 2- und 4-Benzaminobenzophenon umgelagert<sup>1</sup>. Auf die Umlagerung eines *N,N*-Diacylanilins ist auch die Bildung von 4-Acetaminoacetophenon (4-Acetamino-3-methylacetophenon) beim Kochen von Anilin (*o*-Toluidin) mit Zinkchlorid und Essigsäureanhydrid<sup>2</sup> und von geringen Mengen 2- und 4-Acetamino-ke-ton aus Acetanilid und Acetylderivaten anderer aromatischer Amine mit sirupöser Phosphorsäure in siedendem Eisessig<sup>3</sup> zurückzuführen. Auch bei den *cyclischen Imiden aromatischer o-Dicarbonsäuren* ist diese Umlagerung beobachtet, so liefert *N-Phenylphthalimid* und seine Substitutionsprodukte mit NaCl + AlCl<sub>3</sub> bei 200—285° das Lactam der 2-(2'-Aminobenzoyl-)benzoesäure bzw. die entsprechenden substituierten Verbindungen<sup>4</sup>, während der *Phthalyl-glykocoll-äthylester* mit Natriumäthylat in Alkohol bei 100° in den 1,4-Dioxo-tetrahydroisochinolin-3-carbonsäure-äthylester übergeht<sup>5</sup>.

Die *N-Nitrosoderivate der Alkyl-aryl- oder Diaryl-amine* lassen sich durch alkoholische Salzsäure<sup>6, 7, 8</sup>, durch konzentrierte wässrige Salzsäure<sup>8</sup> oder durch Eisessig-Chlorwasserstoff<sup>8</sup>, weniger vorteilhaft durch alkoholische<sup>7, 8</sup> oder wässrige Bromwasserstoffsäure<sup>8</sup> leicht isomerisieren, die Nitrosogruppe wandert dabei in den aromatischen Kern unter Bildung von *p*-Nitroso-aryl-alkyl- oder *p*-Nitroso-diaryl-aminen. Es handelt sich jedoch in diesem Falle um keine echte intramolekulare Umlagerung, da als Zwischenprodukt Nitrosylchlorid entsteht<sup>9</sup>.

Ähnlich verhalten sich die *N-Nitroderivate von primären und sekundären aromatischen Basen*, die durch kochende verdünnte Mineralsäure, durch Chlorwasserstoff in Äther oder durch Eisessig-konzentrierte Schwefelsäure bei 0—10°<sup>10</sup> oder durch Belichten<sup>11</sup> in *o*- und *p*-Nitroamine umgelagert werden. So geht *Phenyl-nitramin* beim Belichten<sup>12</sup>, bei vorsichtigem Erwärmen<sup>13</sup>, mit konzentrierter Salzsäure bei 0°<sup>13</sup>, mit Chlorwasserstoff in Äther bei 0°<sup>12</sup>, mit 74 proz. Schwefelsäure bei —20°<sup>14</sup> oder mit verdünnten Mineralsäuren in der Wärme<sup>13</sup> in ein Gemisch von viel *o*- und wenig *p*-Nitranilin über, während *nitrierte Phenylnitramine* durch

<sup>1</sup> F. D. CHATAWAY: J. chem. Soc. [London] 85, 386 (1904). — Nach A. W. CHAPMAN [ebenda 127, 2818 (1925)] geht der Umlagerung eine Spaltung in Säurechlorid und Monoacylanilid voraus, ganz reines Zinkchlorid ist bei 140—160° nicht wirksam, wohl aber bei Gegenwart von Chlorwasserstoff.

<sup>2</sup> J. KLINGEL: Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2687 (1885).

<sup>3</sup> DRP. 56971, Friedlaender S. 21 (1890—94).

<sup>4</sup> F. P. 670812, Chem. Zbl. 1930 I, 1537.

<sup>5</sup> S. GABRIEL, J. COLMAN: Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 983 (1900). Analog verhält sich das Cinchomeronsäurederivat: Ebenda 35, 1360 (1902).

<sup>6</sup> O. FISCHER, E. HEPP: Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 2991 (1886). — Siehe auch A. HANTZSCH, W. POHL: Ebenda 35, 2975 (1902).

<sup>7</sup> O. FISCHER, E. HEPP: Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 1247 (1887).

<sup>8</sup> O. FISCHER: Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1098 (1912).

<sup>9</sup> P. W. NEBER, H. RAUSCHER: Liebigs Ann. Chem. 550, 182 (1942).

<sup>10</sup> E. BAMBERGER: Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 1253 (1897).

<sup>11</sup> A. E. BRADFIELD, K. J. P. ORTON: J. chem. Soc. [London] 1929, 915.

<sup>12</sup> E. BAMBERGER: Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 364 (1894).

<sup>13</sup> E. BAMBERGER, K. LANDSTEINER: Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 488, 490 (1893).

<sup>14</sup> A. F. HOLLEMAN, J. C. HARTOGS, T. VAN DER LINDEN: Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 724 (1911).

96proz. Schwefelsäure bei 0° isomerisiert werden<sup>1</sup>. *Methyl-phenyl-nitramin* wird durch Kochen mit 30proz. Schwefelsäure oder durch Chlorwasserstoff in einem Ligroin-Äther-Gemisch bei 0° umgelagert<sup>2</sup>. Kinetische Messungen der Isomerisierung von Nitraminen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Benzolsulfonsäure in Essigsäure zeigen, daß auch in diesem Falle keine wahre intramolekulare Umlagerung vorliegt<sup>3</sup>.

In den *Aryl-sulfamidsäuren* vermag die Sulfosäuregruppe vom Stickstoff weg in den aromatischen Kern zu wandern. Während die Natrium-<sup>4</sup> und Bariumsalze<sup>5</sup> der Phenyl-sulfamidsäure und ihrer Substitutionsprodukte beim Erhitzen auf 170—180° in die entsprechenden Salze der Anilin-p-sulfonsäuren übergehen, wird das Kaliumsalz der Phenyl-sulfamidsäure mit wenig konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig bei 0° in die Anilin-o-sulfonsäure umgewandelt<sup>6</sup>, die ihrerseits wieder mit konzentrierter Schwefelsäure bei 180—190° Anilin-p-sulfonsäure liefert<sup>6</sup>. Bei den *Arylsulfamiden* der N-Alkyl-p-toluidine ist unter dem Einfluß von 80proz. Schwefelsäure bei 135—140° oder besser von konzentrierter Schwefelsäure bei 0° bzw. bei 100° eine Umlagerung in die entsprechenden o-Aminosulfone beobachtet<sup>7</sup>.

Hierher gehört letzten Endes auch die Isomerisierung der *Diamino-* und *Triamino-triphenyl-acetonitrile* unter dem Einfluß von UV-Licht in alkoholischer Lösung, die zu echten Farbstoffcyaniden führt und im Dunkeln in umgekehrter Richtung erfolgt<sup>8</sup>.

Einen besonderen Fall stellen die Halogenwanderungen in *Diazoniumsalzen* dar, bei denen das Halogen-anion mit einem anderen Halogenatom in o- oder p-Stellung zur Diazoniumgruppe im aromatischen Kern seinen Platz tauscht. Derartige Isomerisierungen sind bei 2,4-, 2,6- oder 2,4,6-bromsubstituierten Diazoniumchloriden beobachtet, sie sind vom Lösungsmittel abhängig, da die Umlagerungsgeschwindigkeit in der Reihe Wasser < Methanol < Eisessig < Äthylalkohol zunimmt, und werden durch Wasserstoff- und Halogenionen katalysiert<sup>9</sup>. Ein ähnlicher Fall ist die Umwandlung des p-Chlor-benzoldiazoniumrhodanids durch wässrige oder besser durch alkoholische Salzsäure in p-Rhodanbenzoldiazonium-chlorid<sup>10</sup>.

## 6. Wanderung von stickstoffhaltigen Gruppen.

Wanderung einer NH<sub>2</sub>-Gruppe in den aromatischen Kern erfolgt bei *Phenylhydrazin* unter Bildung von p-Phenylen-diamin, wenn man ersteres in Gestalt seines salzsauren Salzes mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 200° erhitzt<sup>11</sup>, analog verhält sich das *asymmetrische Methyl-phenyl-hydrazin*<sup>11</sup>. Unter Wanderung einer substituierten Aminogruppe und gleichzeitigem Ringschluß verläuft die Umlagerung, die das *Benzal-diacetyl-methylphenylhydrazon* beim Kochen mit Methanol erleidet und die zu einem Derivat des 2,3-Dihydropyrrols führt<sup>12</sup>:

<sup>1</sup> E. MACCIOTTA: Gazz. chim. ital. 71, 81 (1941).

<sup>2</sup> E. BAMBERGER: Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 368 (1894).

<sup>3</sup> Siehe Ann. 11, S. 289.

<sup>4</sup> A. SEYEWITZ, BLOCH: Bull. Soc. chim. France (4) 1, 326 (1907).

<sup>5</sup> E. BAMBERGER, E. HINDERMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 654 (1897).

<sup>6</sup> E. BAMBERGER, J. KUNZ: Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 2274 (1897).

<sup>7</sup> O. N. WITT: Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 296 (1913); 47, 2786 (1914).

<sup>8</sup> J. LIFSCHITZ: Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 1919 (1919); Z. physik. Chem. 97, 426 (1921).

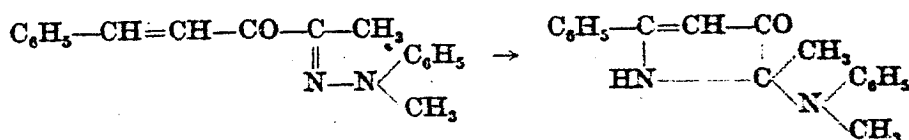
<sup>9</sup> A. HANTZSCH: Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 2334 (1897); 33, 505 (1900).

<sup>10</sup> A. HANTZSCH: Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 947 (1896).

<sup>11</sup> J. THIELE, L. H. WHEELER: Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1538 (1895).

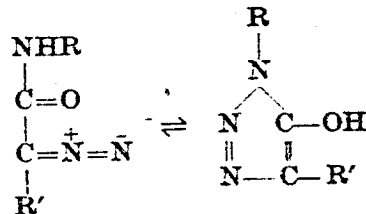
<sup>12</sup> O. DIELS, O. BUDDENBERG, S. WANG: Liebigs Ann. Chem. 451, 223 (1927).





Häufig untersucht ist die Umlagerung des *Diazoaminobenzols* in *p*-Aminoazobenzol unter Wanderung des Benzolazorestes, die in wässriger Lösung durch kalte verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure<sup>1</sup>, viel langsamer durch Essigsäure<sup>1</sup>, kaum mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure<sup>1</sup>, gar nicht mit Zinkchlorid oder Ammoniumchlorid<sup>1</sup>, in alkoholischer Lösung durch Anilinchlorhydrat<sup>2</sup> oder Zinkchlorid<sup>1</sup> in der Kälte, langsamer durch Calciumchlorid<sup>1</sup> in der Hitze erfolgt. Auch durch Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur<sup>3</sup> und durch verdünnte Essigsäure oder verdünnte Ameisensäure<sup>3</sup> sowie durch Borfluorid<sup>4</sup> läßt sich die Umwandlung in befriedigender Weise erreichen. Am besten läßt sich jedoch die Umlagerung durch schwaches Erwärmen mit Anilinchlorhydrat in Anilin erzielen<sup>5</sup>; geht man mit der Temperatur nicht über 40°, so kann man neben 93% *p*- auch 4% *o*-Aminoazobenzol isolieren<sup>6</sup>. In Anilin wird die Reaktion ganz allgemein durch starke und schwache Säuren katalysiert, wobei Zusatz von Wasser im ersteren Fall eine verzögernde, im letzteren eine beschleunigende Wirkung hat<sup>7</sup>. Eine intramolekulare Umlagerung liegt hier nicht vor, da die Bildung des Aminoazobenzols eine Spaltung des Diazoaminobenzols in Diazoniumsalz und Anilin vorangeht<sup>8</sup>.

Ringschluß unter Bildung einer N—N-Bindung und gleichzeitiger Lösung einer C—N-Bindung bzw. der umgekehrte Vorgang tritt ein bei der wechselseitigen Umlagerung der *Diazojettensäureamide* in *5-Oxy-1,2,3-triazole*:



Während das *Diazoacetamid* (R und R' = H) irreversibel durch verdünnte Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur in *5-Oxy-1,2,3-triazol* umgewandelt wird<sup>9</sup>, gehen *Diazomalonsäure-anilid* (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = COOH)<sup>10, 11</sup> und substituierte Anilide<sup>12</sup> mit überschüssiger Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur bzw. bei

<sup>1</sup> R. J. FRISWELL, A. G. GREEN: J. chem. Soc. [London] 47, 917 (1885).

<sup>2</sup> A. KEKULÉ: Z. Chem. 1866, 691.

<sup>3</sup> E. ROSENHAUER, H. UNGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 392 (1928).

<sup>4</sup> H. MEERWEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 414 (1933), keine näheren Angaben.

<sup>5</sup> O. N. WITT, E. G. P. THOMAS: J. chem. Soc. [London] 43, 113 (1883).

<sup>6</sup> F. H. WITT: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2557 (1913).

<sup>7</sup> H. GOLDSCHMIDT, S. JOHNSON, E. OVERWIEN: Z. physik. Chem. 110, 251 (1924).

<sup>8</sup> Siehe dazu A. KEKULÉ: Z. Chem. 1866, 691. — R. J. FRISWELL, A. G. GREEN: J. chem. Soc. [London] 47, 917 (1885); 49, 746 (1886). — H. GOLDSCHMIDT: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2317 (1891); 25, 1347 (1892); 29, 1369, 1899 (1896); Liebigs Ann. Chem. 351, 108 (1907); Z. physik. Chem. 29, 69 (1899); 110, 251 (1924). — K. H. MEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2267 (1921). — N. YOKOJIMA: Chem. Zbl. 1928 I, 2248. — E. ROSENHAUER: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 392 (1928); 63, 1056 (1930); 64, 1438 (1931). — J. C. EARL: Ebenda 63, 1666 (1930). — H. V. KIDD: J. org. Chemistry 2, 198 (1938).

<sup>9</sup> TH. CURTIUS, J. THOMPSON: Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 4140 (1906).

<sup>10</sup> O. DIMROTH: Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 4041 (1902).

<sup>11</sup> O. DIMROTH: Liebigs Ann. Chem. 335, 1 (1904).

<sup>12</sup> O. DIMROTH: Liebigs Ann. Chem. 338, 143 (1905).

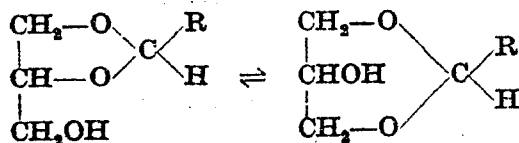




side, sondern auch d-Xyloside, d- und l-Arabinoside, l-Rhamnoside, d-Mannoside und d-Galactoside umgelagert werden<sup>1</sup>.

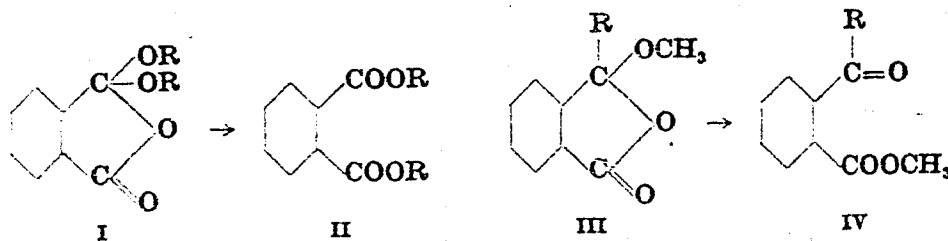
## 2. Wanderung von Alkyl- und Arylresten.

Änderung des Ringsystems ist bei *Acetalen mehrwertiger Alkohole* beobachtet, so gehen die  $\alpha, \alpha'$ - und  $\alpha, \beta$ -Acetale des Glycerins mit Formaldehyd ( $R = H$ ) und Acetaldehyd ( $R = CH_3$ ) durch geringe Mengen Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur wechselseitig ineinander über unter Bildung eines Gleich-



gewichtsgemisches<sup>2</sup>. Dieselbe Umwandlung erleiden die Glycerinacetale des Benzaldehyds mit geringen Mengen Chlorwasserstoff langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei 100<sup>o</sup><sup>3</sup>.

*Dialkylester der Phthalsäure* und ihrer Substitutionsprodukte treten in zwei isomeren Formen auf, von diesen werden die  $\psi$ -Ester (I) beim Erhitzen durch alkoholische Salzsäure oder noch schneller durch geringe Mengen von Alkali in Alkohol in die normalen Ester (II) umgelagert<sup>4</sup>. Ähnlich liegen die Verhältnisse



bei den aromatischen *Aldehyd- oder Keton-o-carbonsäuren*, so gehen die  $\psi$ -Ester der Phthalaldehydsäure (III,  $R = H$ ) durch längere Einwirkung von alkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur<sup>5</sup>, die  $\psi$ -Ester der o-Benzoylbenzoesäure (III,  $R = C_6H_5$ ) und ihrer Substitutionsprodukte durch etwas Thionylchlorid, Chlorwasserstoff oder konzentrierte Schwefelsäure in siedendem Alkohol<sup>6</sup> in die normalen Ester (IV) über.

Wanderung eines Arylrestes findet bei dem *Salicylsäure-4-nitrophenylester* durch Kochen mit n Natronlauge statt, es bildet sich dabei der Salicylsäure-4-nitrophenyläther, und ähnlich verhalten sich auch andere Arylester von o-Oxybenzoesäuren<sup>7</sup>. In analoger Weise geht der *4-Oxy-toluol-3-sulfonsäure-o-nitrophenylester* beim Kochen mit alkoholischer n/4 Natronlauge in die 4-(o-Nitrophenoxy)-toluol-3-sulfonsäure über<sup>7</sup>.

Die *Alkylester der aci-Formen des o-Nitro- und 2,4,6-Trinitrophenols* gehen leicht in die isomeren Nitrophenoläther über, die Umlagerung wird in diesem Falle durch Chlorwasserstoff in indifferenten Lösungsmitteln stark beschleunigt<sup>8</sup>.

<sup>1</sup> F. WEYGAND: Ber. deutsch. chem. Ges. 73, 1259 (1940).

<sup>2</sup> J. D. VAN ROON: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 181, 190 (1929).

<sup>3</sup> H. S. HILL, M. S. WHEELER, H. HIBBERT: J. Amer. chem. Soc. 50, 2238, 2241 (1928).

<sup>4</sup> A. KIRPAL: Mh. Chem. 85, 683 (1914); Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 2103, 2105 (1929); 68, 1330 (1935).

<sup>5</sup> A. KIRPAL, K. ZIEGER: Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 2106 (1929).

<sup>6</sup> G. EGGER, H. MEYER: Mh. Chem. 84, 69 (1913).

<sup>7</sup> B. T. TOZER, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 1936, 1897.

<sup>8</sup> A. HANTZSCH, H. GORKE: Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 1975, 1079 (1906).

Bei den bisher beschriebenen Beispielen wandern Alkyl- und Arylreste stets vom Sauerstoff zum Sauerstoff, man kennt jedoch auch eine ganze Anzahl von Fällen, bei denen Wanderung vom Sauerstoff zum Schwefel und umgekehrt stattfindet. Eines der einfachsten Beispiele dieser Art ist die Umlagerung von *Sulfinsäureestern* in Sulfone, so wandelt sich der p-Toluolsulfinsäureester des Phenyl-methyl-carbinols von selbst langsam in p-Tolyl- $\alpha$ -phenyläthyl-sulfon um<sup>1</sup>. Da die Umlagerung bei verschiedenen Präparaten verschieden schnell erfolgt, ist anzunehmen, daß sie durch — bis jetzt unbekannte — Katalysatoren beschleunigt wird. In analoger Weise werden die Alkalisalze der *alkylschwefligen Säuren* durch Alkalijodide oder -rhodanide in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur in die entsprechenden Salze der Alkylsulfosäuren umgelagert<sup>2</sup>.

Eine Wanderung von Alkylresten tritt auch bei den *Monothiocarbamidsäure-O-alkylestern* ein, die unter der Einwirkung der entsprechenden Alkyljodide bei Temperaturen von 15—130° in die Monothiocarbamidsäure-S-alkylester übergehen<sup>3</sup>. Wahrscheinlich addiert sich dabei zunächst das Alkyljodid, da bei Verwendung eines anderen Alkyljodids Umesterung während der Umlagerung eintritt<sup>3</sup> und solche Anlagerungsprodukte in einzelnen Fällen gefaßt werden konnten<sup>4</sup>. Der O-Äthylester läßt sich auch durch Erwärmen mit Phosphorpentoxyd umwandeln, doch wird der S-Ester unter diesen Bedingungen zum größten Teil weiter verändert<sup>5</sup>. Von den *N-Acyl-derivaten* der Monothiocarbamidsäure-O-alkylester lassen sich nur das N-Acetyl- bzw. N-Benzoylderivat des O-Methylesters durch längeres Erwärmen mit einem Mol. Methyljodid auf 40—45° bzw. 80—90° in die entsprechenden S-Verbindungen umlagern<sup>6</sup>. Auch die *N-Aryl-derivate* lassen sich in diesem Sinne isomerisieren, so geht der Thiocarbanilsäure-O-methyl- und -äthylester durch Erwärmen mit Methyl- bzw. Äthyljodid in den entsprechenden S-Ester über<sup>7</sup>. Eingehend ist die Isomerisierung des Thiocarbanilsäure-O-benzhydrylesters untersucht, der durch rasches Erhitzen auf 130—135°, schnell und quantitativ durch Kochen mit Eisessig und weniger glatt durch Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, aber auch durch geringe Mengen Äthylbromid oder Diphenylbrommethan in siedendem Benzol oder Benzhydriylacetat in siedendem Toluol in den S-Benzhydrylester umgewandelt wird<sup>8</sup>. Ersetzt man in der Thiocarbanilsäure Phenyl durch o- oder p-Tolyl, sowie durch Allyl, so lassen sich die O-Benzhydrylester dieser Säuren ebenfalls durch siedenden Eisessig in die S-Verbindungen umlagern<sup>8</sup>, indessen ist dieser Katalysator nicht allgemein anwendbar, da er z. B. bei dem Thiocarbanilsäure-O-benzylester versagt<sup>8</sup>.

Wanderung von Arylresten tritt bei gewissen *o-Mercaptodiaryläthern* unter Bildung der strukturisomeren o-Oxy-diarylthioäther ein, so geht das Iso- $\beta$ -naphtholsulfid (I) schnell mit Alkalilauge, langsam mit wässrigem Ammoniak oder Sodälösung, nicht dagegen mit Pyridin bei 100° (gegebenenfalls mit Propylalkohol als Lösungsmittel) in 1,1'-Di-(2-oxy-naphthyl)-sulfid (II) über<sup>9</sup>. Eine

<sup>1</sup> J. KENYON, H. PHILLIPS: J. chem. Soc. [London] 1930, 1676, 1684.

<sup>2</sup> A. ROSENHEIM, W. SABOW: Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 1298 (1905).

<sup>3</sup> H. L. WHEELER, B. BARNES: Amer. chem. J. 22, 141 (1899).

<sup>4</sup> A. KNORR: Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 767 (1917).

<sup>5</sup> E. BILLMANN, J. BJERREUM: Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 509 (1917).

<sup>6</sup> H. L. WHEELER, T. B. JOHNSON: Amer. chem. J. 24, 189 (1900).

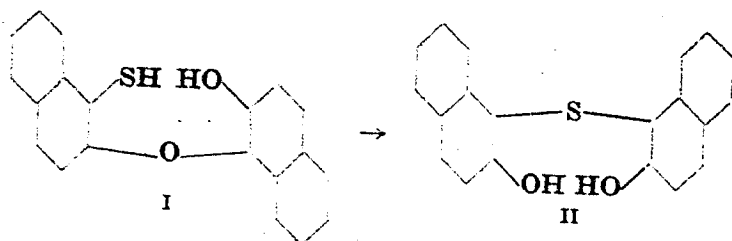
<sup>7</sup> H. L. WHEELER, B. BARNES: Amer. chem. J. 24, 60 (1900). Auch der *Phenyl-*

*hydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure-O-äthylester* läßt sich durch Äthyljodid in den S-Äthylester umlagern.

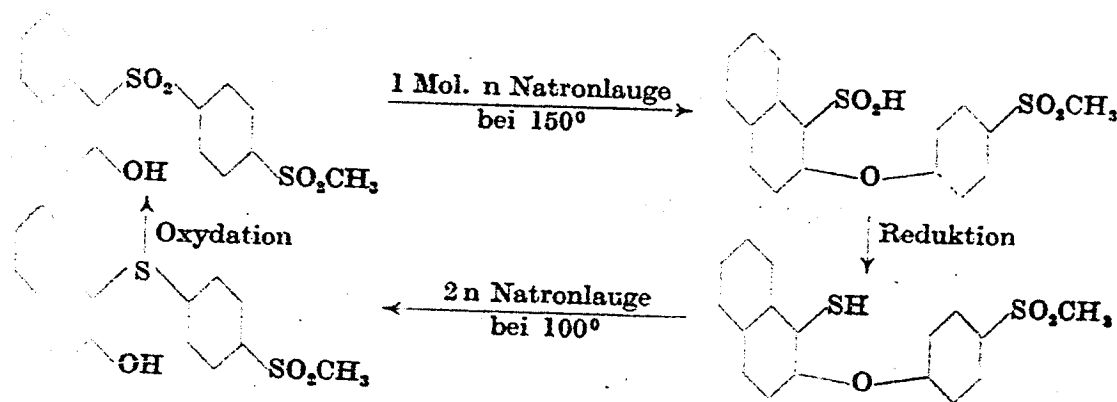
<sup>8</sup> A. BETTSCHART, A. BISTRZYCKI: Helv. chim. Acta 2, 122 (1919).

<sup>9</sup> R. HENRIQUES: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 3001 (1894). — L. A. WARREN, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 1931, 914. — Zur Konstitution des Isosulfids vgl. L. A. WARREN, S. SMILES: Ebenda 1930, 956.

Wanderung im umgekehrten Sinne findet bei *o*-Oxy-diarylsulfonen statt, so wird das 2'-Nitro-2-oxy-5-methyl-diphenylsulfon durch 1 Mol. Alkalilauge bereits



bei 15° langsam, schnell bei 50—60° in die 2-(*o*-Nitrophenoxy)-5-methyl-benzol-sulfinsäure-(1) umgelagert<sup>1</sup>, analog verhält sich das 2-Nitrophenyl-1-(2-oxy-naphthyl)-sulfon<sup>1</sup>, während für die Isomerisierung des 4'-Nitro-2-oxy-5-methyl-diphenylsulfons 2 n Natronlauge bei 90° erforderlich ist<sup>2</sup>. An einem geeigneten Beispiel läßt sich mit diesen beiden Umlagerungstypen folgender Kreisprozeß durchführen<sup>3</sup>:



Eingehende Untersuchungen zeigen, daß die Umlagerung bei den *o*-Oxy-diarylsulfonen von den Substituenten in beiden aromatischen Kernen abhängig ist<sup>4, 5</sup>, die Umlagerungsgeschwindigkeit ist mit Natriumalkoholaten in alkoholischer Lösung größer als mit Natronlauge und steigt in der Reihe  $\text{NaOCH}_3 < \text{NaOC}_2\text{H}_5 < \text{NaOC}_3\text{H}_7(n)$  an<sup>4</sup>. Die Umlagerung selbst ist umkehrbar, in saurer Lösung ( $p_{\text{H}} 2-6$ ) lassen sich die Sulfinsäuren teilweise in die Sulfone umwandeln<sup>6</sup>. Die Isomerisierung ist nicht auf aromatische Derivate beschränkt, auch das  $\beta$ -Oxyäthyl-*o*-nitrophenyl-sulfon läßt sich durch 10proz. Natronlauge bei 50—90° rasch in die  $\beta$ -(*o*-Nitrophenoxy)-äthylsulfinsäure überführen<sup>4</sup>.

### 3. Wanderung von Säureresten.

Derartige Isomerisierungen sind bei den *Estern mehrwertiger Alkohole* beobachtet, so gehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glycerin-phosphorsäure durch Erhitzen in salz- oder schwefelsäurehaltiger wässriger Lösung wechselseitig ineinander über<sup>7, 8</sup>, bei

<sup>1</sup> A. A. LEVY, H. C. RAINS, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 1931, 3264.

<sup>2</sup> A. A. LEVY, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 1932, 1488.

<sup>3</sup> L. A. WARREN, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 1932, 1040.

<sup>4</sup> B. A. KENT, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 1934, 423.

<sup>5</sup> C. S. McCLEMENT, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 1937, 1016.

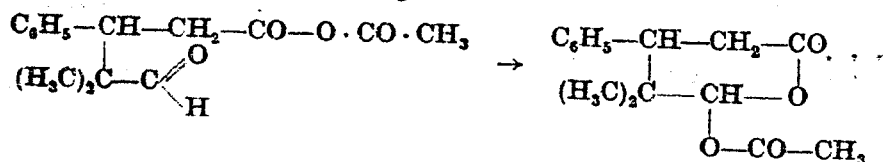
<sup>6</sup> R. R. COATS, D. T. GIBSON: J. chem. Soc. [London] 1940, 442.

<sup>7</sup> M. C. BAILLY: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206, 1902 (1938); 208, 443 (1939).

<sup>8</sup> P. E. VERKADE, J. C. STOPPELENBURG, W. D. COHEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 886 (1940).

$pH = 0,9$  liegt das Gleichgewicht bei 87%  $\alpha$ - und 13%  $\beta$ -Säure<sup>1</sup>. Ähnliche Umlagerungen werden durch Fermente hervorgebracht<sup>2</sup>.

Auch bei Säureanhydriden von  $\delta$ -Aldehydcarbonsäuren können Acylwanderungen eintreten, die Umwandlung:



wird durch geringe Mengen Essigsäureanhydrid katalysiert<sup>3</sup>.

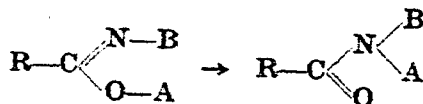
## V. Wanderungen zwischen Sauerstoff (Schwefel) und Stickstoff.

### 1. Wanderung von Wasserstoff.

In den Lösungen der *o*- und *p*-Oxyazoverbindungen liegt ein Gleichgewicht zwischen diesen und den tautomeren Chinon-aryl-hydrazonen vor, die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt jedoch mit so großer Geschwindigkeit, daß Katalysatoren nicht erforderlich sind und ihre Wirkung auch nicht untersucht werden kann<sup>4</sup>.

### 2. Wanderung von Alkyl- und Arylresten.

Imidoester, die in der Imidogruppe nicht substituiert sind, zerfallen beim Erhitzen in Nitril und Alkohol, N-substituierte Imidoester lagern sich dagegen bei Temperaturen zwischen 200 und 300° in Säureamide um:



So gibt N-Phenyl-formimido-methyl-(äthyl)-ester bei 230—240° N-Methyl-(Äthyl)-formanilid<sup>5</sup>, N-Phenyl-acetimido-methylester bei Siedetemperatur N-Methyl-acetanilid<sup>6</sup>, N-Methyl-benzimido-methylester bei 250—270° N, N-Dimethyl-benzamid<sup>6</sup>, N-Phenyl-benzimido-methylester bei 270—280° N-Methyl-benzanilid<sup>5</sup>, der Phenylester bei 170—300° N, N-Diphenyl-benzamid<sup>7, 8</sup> und der Allylester bei 210—215° N-Allyl-benzanilid<sup>9</sup>. Die Umlagerung verläuft intramolekular<sup>8</sup> und ist in ihrer Leichtigkeit abhängig von den Gruppen A, B und R in dem obigen allgemeinen Schema, sie nimmt für A in demselben Maße zu, in dem die Dissoziationskonstante der den Rest A enthaltenden Carbonsäure ansteigt, während für B und R die umgekehrte Reihenfolge gilt<sup>10</sup>. Die Isomerisierung solcher Imidoester, auch der am Stickstoff nicht substituierten, läßt sich bei viel tieferer Tem-

<sup>1</sup> Siehe Anm. 8, S. 295.

<sup>2</sup> Wechselseitige Umwandlung von Glycerinsäure-2- und -3-phosphorsäure durch die Phosphoglyceromutase: O. MEYERHOF, W. KIESSLING: Biochem. Z. 276, 239 (1935); 250, 99 (1935). — Umlagerung des Glucose-1- in den Glucose-6-phosphorsäure-ester durch die Phosphoglucomutase: C. F. CORI, S. P. COLOWICK, G. T. CORI: J. biol. Chemistry 121, 465 (1937); 123, 375 (1938); 124, 543 (1938). — W. KIESSLING: Biochem. Z. 298, 421 (1938).

<sup>3</sup> H. MEERWEIN: J. prakt. Chem. (2) 116, 232, 257 (1927).

<sup>4</sup> R. KUHN, F. BÄR: Liebigs Ann. Chem. 516, 143 (1925).

<sup>5</sup> W. WIELICENUS, M. GOLDSCHMIDT: Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 1467 (1900).

<sup>6</sup> G. D. LANDER: J. chem. Soc. [London] 83, 406 (1903).

<sup>7</sup> O. MUMM, H. HESSE, H. VOLQUARTZ: Ber. deutsch. chem. Ges. 48, 388 (1915).

<sup>8</sup> A. W. CHAPMAN: J. chem. Soc. [London] 127, 1992 (1925). Analog substituierte Phenylester.

<sup>9</sup> O. MUMM, F. MÖLLER: Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 2214 (1937).

<sup>10</sup> A. W. CHAPMAN: J. chem. Soc. [London] 1927, 17...

peratur mit Alkyljodiden durchführen, so wandeln sich beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100—130° bzw. mit Äthyljodid auf 100—160° die Methyl- und Äthylester der Aryl- und Furyl-imido-carbonsäuren<sup>1, 2</sup>, der N-Aryl-acetimidosauren<sup>2, 3</sup> und der N-Alkyl-, -Benzyl- und -Aryl-benzimidosauren<sup>3</sup> um. Die Menge der angewandten Alkyljodide schwankt zwischen Spuren und molaren Mengen, Äthylchlorid ist bei 150—160° gar nicht, Äthylbromid bei 200° nur schwach wirksam<sup>3</sup>. Die Umlagerung verläuft wahrscheinlich über die Zwischenstufe eines Jodal-kylats, da bei Verwendung eines anderen Alkyljodids eine Verdrängung des Alkyls eintritt<sup>4</sup>.

Auch bei ähnlich gebauten cyclischen Verbindungen sind derartige Umlagerungen beobachtet, so geht *Methoxy-coffein* bei 200° in Tetramethyl-harnsäure<sup>5</sup>, *2-Methoxy-chinolin* beim Kochen, bei längerem Erwärmen auf 100°, im Sonnenlicht und langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil in N-Methyl- $\alpha$ -chinolon<sup>6</sup>, *4-Methoxychinolin* bei 300—310° in N-Methyl- $\gamma$ -chinolon über<sup>7</sup>. Mit Methyljodid entsteht im letzteren Falle<sup>8</sup>, wie bei dem *1-Phenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol*<sup>9</sup>, langsam in der Kälte, rasch in der Wärme das Jodmethylat, das hier stabil ist und erst beim Schmelzen oder beim Kochen mit Natronlauge in N-Methyl- $\gamma$ -chinolon bzw. in Antipyrin übergeht.

Wanderung eines Arylrestes tritt bei verschiedenen Derivaten des Diphenyläthers ein. Der *2', 4'-Dinitro-2-amino-4-methyl-diphenyläther* und sein N-Acetyl-derivat gehen beim Erwärmen mit Pyridin, Anilin, Alkoholen oder Glycerin oder bei gewöhnlicher Temperatur mit wässrigen Lösungen von Pyridin, Alkohol, Essigsäure oder Propionsäure in *2', 4'-Dinitro-2-oxy-5-methyl-diphenylamin* bzw. dessen N-Acetylverbindung über<sup>10</sup>. Analog verhält sich das *2', 4', 6'-Trinitro-derivat*<sup>10</sup> sowie weitere Verbindungen, die andere Substituenten in 4-Stellung tragen<sup>11</sup>. Das *2-(p-Nitrophenoxy)-benzamid* wird durch Erhitzen mit n/5 Natronlauge in wässrigem Aceton in das Salicylsäure-4-nitroanilid umgelagert<sup>12</sup>, eine Reaktion, die sich auch auf analog gebaute Aryläther übertragen läßt und bei Sulfonamiden ebenfalls anwendbar ist, so läßt sich das *4-(o-Nitrophenoxy)-toluol-3-sulfonamid* und sein N-Methylderivat durch Erhitzen mit n Natronlauge auf 100° in *4-Oxy-toluol-3-sulfon-o-nitranilid* bzw. dessen N-Methylverbindung umwandeln<sup>13</sup>.

Der einfachste Fall einer Alkylwanderung vom Schwefel zum Stickstoff ist die Umlagerung des *Methyl-rhodanids* in Methylsenfö, die bei 180—185° weit-

<sup>1</sup> H. L. WHEELER, T. B. JOHNSON: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 41 (1899); Amer. chem. J. 21, 185 (1899).

<sup>2</sup> H. L. WHEELER: Amer. chem. J. 23, 135 (1900).

<sup>3</sup> Siehe Anm. 6, S. 296.

<sup>4</sup> Auch die Umlagerung des *Benzimido-( $\beta$ -chloräthyl)-esters* durch Erhitzen auf 100° [S. GABRIEL, A. NEUMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2386 (1892)] gehört zu diesem Typ, das als Zwischenprodukt auftretende Phenoxazolin-chlorhydrat konnte bei der Isomerisierung isoliert werden [W. WISLICENUS, H. KÖRBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 164 (1902)].

<sup>5</sup> W. WISLICENUS, H. KÖRBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1991 (1902). *Äthoxy-coffein* lagert sich bei 240° um.

<sup>6</sup> H. MEYER, R. BEER: Mh. Chem. 34, 1178 (1913).

<sup>7</sup> H. MEYER: Mh. Chem. 27, 259, 265 (1906). Bei *4-Äthoxy-chinolin* tritt die Umwandlung weniger glatt bei 360° ein.

<sup>8</sup> L. KNORR: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 922 (1897).

<sup>9</sup> L. KNORR: Liebigs Ann. Chem. 298, 13 (1896); die Umlagerung in Antipyrin tritt auch beim Erhitzen auf 250° ein, ebenso verhält sich das Äthoxyderivat, DRP. 95643, Chem. Zbl. 1898 I, 812; Friedlaender 5, 779 (1897—1900).

<sup>10</sup> K. C. ROBERTS, CH. G. M. DE WORMS: J. chem. Soc. [London] 1934, 727.

<sup>11</sup> K. C. ROBERTS, CH. G. M. DE WORMS: J. chem. Soc. [London] 1935, 106, 1309.

<sup>12</sup> B. T. TOZER, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 1929, 2052.

<sup>13</sup> T. TOZER, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 1935, 2052.

gehend erfolgt<sup>1</sup> und in Gegenwart von Cadmiumjodid schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise eintritt<sup>2</sup>. Bei den *S*-Alkyl-2-mercapto-benzthioazolen und deren Substitutionsprodukten bewirkt Erhitzen mit einer Spur Jod auf 200—220° (Brom ist weniger wirksam) eine Isomerisierung zu den 3-Alkyl-benzthiazolthionen<sup>3</sup>.

In Analogie zu den *o*-Oxy-diarylsulfonen wird die Verschiebung eines Arylrestes auch bei *o*-Amino-diarylsulfonen beobachtet, so geht das 2'-Nitro-2-amino-diphenylsulfon mit kochender *n* Natronlauge in die 2-(*o*-Nitrophenyl-amino)-benzolsulfinsäure-(1) über<sup>4</sup>, und ähnlich verhalten sich substituierte Verbindungen<sup>4, 5</sup>. Noch leichter verläuft die Isomerisierung bei den *N*-Acetylderivaten, so lassen sich 2'-Nitro-2-acetamino-diphenylsulfon<sup>4</sup>, -sulfoxyd<sup>6</sup> und -sulfid<sup>4</sup> und deren Substitutionsprodukte<sup>4, 5</sup> mit 1 Mol. *n*/2 Natronlauge bei 100°, 1 Mol. *n* Natronlauge in alkoholischer Lösung bei 50° bzw. mit einer siedenden *n*/2 Natriumhydroxydlösung in Aceton-Alkohol in 2-(Acetyl-*o*-nitrophenyl-amino)-benzolsulfinsäure-(1), -benzolsulfensäure-(1) bzw. -phenylmercaptan-(1) umlagern. Analog verhalten sich entsprechende Carbonsäureamide, *o*-(2-Nitrophenyl-mercapto)-benzamid und *o*-(2-Nitrophenyl-sulfonyl)-benzamid, sowie ihre *N*-Phenyl-derivate werden durch *n*/2 Natronlauge in siedendem Alkohol bzw. durch Kochen mit *n* Natronlauge in *o*-Mercapto-benz-2-nitranilid bzw. Benz-2-nitranilid-*o*-sulfinsäure umgewandelt<sup>7</sup>, und auch das Methan-carbonsäure-anilid-sulfonsäure-*o*-nitranilid läßt sich durch *n* Natronlauge in siedendem Alkohol in die Methan-carbonsäure-*o*-nitrodiphenylamid-sulfonsäure überführen<sup>7</sup>.

### 3. Wanderung von Säureresten.

Verschiebungen von Säureresten sind bei Amino-oxyverbindungen sehr häufig beobachtet, in sehr vielen Fällen treten solche Wanderungen bei der Herstellung von Monoacylverbindungen (z. B. aus den entsprechenden Nitroverbindungen), von Diacyl- aus Monoacylverbindungen oder bei der Verseifung der Diacyl- zu Monoacylverbindungen ein. Da es sich in diesem Falle um keine Isomerisierungen handelt, bleiben diese Beispiele unberücksichtigt.

In der Reihe der aliphatischen Amino-oxyverbindungen geht das  $\beta$ -Benzoyl-oxy-propylamin beim Eindampfen mit konzentrierter Kalilauge teilweise in das  $\beta$ -Oxy-propyl-benzamid über<sup>8</sup>. Ähnlich verhalten sich die  $\alpha$ -Aryl- $\beta$ -amino-propanol-ester, die den Essigsäure-, Benzoesäure-, Anissäure- und Veratrum-säurerest enthalten, die Chlorhydrate dieser Verbindungen werden durch Sodälösung in die  $\alpha$ -Aryl- $\beta$ -acylamino-propanole umgewandelt und aus diesen durch verdünnte Salzsäure wieder zurückgebildet<sup>9</sup>; die Umlagerungsleichtigkeit der Ester nimmt in der angeführten Reihenfolge der Säuren zu. Auch ein Beispiel aus der Reihe der mehrwertigen Alkohole ist bekannt, das *O, N*-Dibenzoyl- $\gamma$ -amino-propylenglykol wird durch Phosphorpentachlorid und nachträgliche Behandlung mit Wasser (allerdings über verschiedene Zwischenstufen hinweg) in das *O, O'*-Dibenzoyl-derivat umgelagert, während die umgekehrte Wanderung durch Sodälösung hervorgebracht wird<sup>10</sup>.

<sup>1</sup> A. W. HOFMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 1349 (1880); 18, 2196 (1885).

<sup>2</sup> A. SMITS, H. VIXSEBOSSSE: Chem. Zbl. 1914 II, 820.

<sup>3</sup> F. P. REED, A. ROBERTSON, W. A. SEXTON: J. chem. Soc. [London] 1939, 473.

<sup>4</sup> W. J. EVANS, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 1935, 181; dort noch weitere Beispiele mit substituierten Verbindungen.

<sup>5</sup> A. WARRES, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 1932, 2774.

<sup>6</sup> A. LEVI, L. A. WARREN, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 1933, 1490.

<sup>7</sup> W. J. EVANS, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 1936, 329.

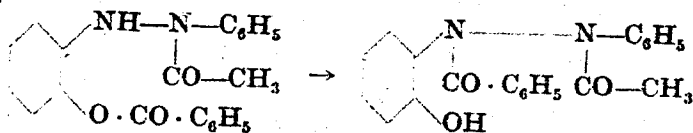
<sup>8</sup> S. GABRIEL, TH. HEYMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 2501 (1890).

<sup>9</sup> E. VENKLER, V. BRUCKNER: J. prakt. Chem. (2) 151, 17 (1938).

<sup>10</sup> M. BERGMANN, E. BRAND, F. DREYER: Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 938, 940 (1921).

Von den aromatischen Verbindungen neigen die *Säurederivate der o-Aminophenole*, nicht dagegen die der m- und p-Verbindungen zu Acylwanderungen; die O-Acylverbindungen sind in der Regel gar nicht faßbar, sie lagern sich spontan in die N-Verbindungen um<sup>1</sup>. Dort, wo es gelingt, die ersteren zu isolieren, wie im Falle des *O-Acetyl-2-amino-4-chlorphenols*<sup>2</sup> oder einer Anzahl von (*o-Aminoaryl*)-kohlen säure-alkylestern<sup>2, 3, 4</sup>, sind die O-Acylverbindungen in Gestalt ihrer salzsauren Salze relativ stabil, in wässriger Lösung werden diese bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Hitze schnell in die N-Verbindungen umgelagert. Da die Umlagerung bei den freien Basen eintritt — diese gehen bei gewöhnlicher Temperatur schon innerhalb kurzer Zeit von selbst in die N-Acyl-derivate über —, wird sie bei den salzsauren Salzen in wässriger Lösung durch Zusatz von Mineralsäure verzögert<sup>4</sup>; die Umlagerungsgeschwindigkeit ist zudem abhängig von den Substituenten im Benzolkern<sup>4</sup>. Beständiger sind die *Carbanilsäureester des 2-Amino-4-methyl-phenols* und des *2-Methyl-2'-chlor-3-oxy-4,4'-di-amino-diphenyls*, die sich erst beim Kochen mit Eisessig in die entsprechenden Diaryl-harnstoffe umwandeln<sup>5</sup>. Das *O-Benzoyl-N-phenyl-1-amino-naphthol*-(2) geht bei längerem Aufbewahren, beim Schmelzen oder beim Erwärmen mit alkoholischer Alkalilauge in das N-Benzoyl-N-phenyl-1-amino-naphthol-(2) über<sup>6</sup>. Bei den Diacylderivaten der o-Aminophenole tritt in manchen Fällen Austausch der Säurereste ein, so entsteht aus *O-Acetyl-N-benzoyl-o-aminophenol* bei 150° *O-Benzoyl-N-acetyl-o-aminophenol*, während *O-Acetyl-N-α-naphthoyl-* und *O-α-Naphthoyl-N-acetyl-o-aminophenol* bei 150—160° wechselseitig in einander übergehen<sup>7</sup>.

Derartige Acylwanderungen finden auch bei einer Reihe ähnlich gebauter Verbindungen statt, so wird z. B. in der Reihe der *o-Oxy-hydrazobenzole* die Isomerisierung



durch siedende alkoholische Salzsäure bewerkstelligt<sup>8</sup>. Der *O-Acetyl-o-amino-benzylalkohol* wandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell beim Erhitzen in das N-Derivat um, und dieses liefert mit verdünnter Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur — allerdings über das Oxazin als Zwischenstufe — die O-Verbindung zurück<sup>9</sup>. Durch Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin auf 100° oder 115—120° oder besser durch Kochen mit Eisessig wird das *O-Acetyl-* bzw. *O-Benzoyl-salicylaldehyd-phenylhydrazon* in das Salicylaldehyd-acetyl(benzoyl)-phenylhydrazon umgelagert<sup>10, 11</sup>. Die Wanderung des Säurerestes vom Sauerstoff zum Stickstoff tritt auch hier nur bei den o-Derivaten ein<sup>10</sup>, Substituenten haben lediglich dann einen merklichen Einfluß auf die Umlagerung, wenn sie in dem Benzolkern des Phenylhydrazinrestes enthalten sind, und zwar üben negative

<sup>1</sup> Siehe darüber z. B. K. AUWERS: Liebigs Ann. Chem. 332, 159 (1904).

<sup>2</sup> H. T. UPSON: J. Amer. chem. Soc. 32, 13 (1904).

<sup>3</sup> J. H. RANSOM: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 199 (1900); Amer. chem. J. 23, 1 (1900). — J. H. RANSOM, R. E. NELSON: J. Amer. chem. Soc. 36, 390 (1914).

<sup>4</sup> J. STIEGLITZ, H. T. UPSON: J. Amer. chem. Soc. 31, 458 (1904).

<sup>5</sup> K. AUWERS: Liebigs Ann. Chem. 364, 159, 173 (1909).

<sup>6</sup> W. DILTNEY, H. PASSING: J. prakt. Chem. (2) 158, 26 (1939).

<sup>7</sup> F. BELL: J. chem. Soc. [London] 1931, 2962.

<sup>8</sup> K. AUWERS, M. ECKARDT: Liebigs Ann. Chem. 359, 341, 365 (1908).

<sup>9</sup> K. AUWERS: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2249 (1904).

<sup>10</sup> K. AUWERS: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3905, 3915, 3929 (1904).

<sup>11</sup> K. AUWERS: Liebigs Ann. Chem. 365, 284, 314, 343 (1909).



Substituenten in o- und p-Stellung zu der Imidogruppe einen hemmenden Einfluß aus<sup>1</sup>. Isomerisierung durch siedenden Eisessig läßt sich auch bei den *O-Acylderivaten des o-Oxy-acetophenon-phenylhydrazons*, nicht dagegen bei denen des *o-Oxy-benzophenon-phenylhydrazons* erreichen<sup>1</sup>. Die *Acylderivate des 4-Methyl-7-oxy- und 2,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon-(1)-phenylhydrazons* zeigen insofern ein unterschiedliches Verhalten, als die *O-Acetyl*derivate durch Kochen mit Eisessig glatt in die *N-Acetyl*verbindungen umgelagert werden, während bei den *Benzoylderivaten* eine Umlagerung nur in der umgekehrten Richtung durch Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Eisessig möglich ist<sup>2</sup>. Bei den *Acylderivaten des Salicylsäureamids*<sup>3</sup> geht das *O-Acetyl*derivat beim Schmelzen und durch Pyridin oder wässriges Ammoniak in die *N-Acetyl*verbindung über<sup>4</sup>. Bei den Derivaten aromatischer Carbonsäuren ist eine Umlagerung in beiden Richtungen möglich, so wird das *O-Benzoyl*derivat langsam in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur<sup>5</sup>, schnell durch Zusatz von Natriumhydroxyd oder Natriumäthylat<sup>5</sup>, durch Schmelzen<sup>6</sup> oder durch kurzes Kochen mit Wasser<sup>4</sup> in die *N-Verbindung*, letztere durch Kochen mit Eisessig in ersteres umgewandelt<sup>4</sup>; ebenso entsteht aus dem *O-Salicyl*derivat durch Lösen in Alkali, durch Pyridin oder durch Kochen mit Wasser die *N-Verbindung* (das Disalicylamid), während durch Kochen mit Eisessig die Umlagerung wieder in der umgekehrten Richtung zu erreichen ist<sup>6</sup>. Auch bei den *Diacylverbindungen* sind Isomerisierungen möglich, das *O-Acetyl-N-Benzoyl-* wird durch Pyridin in das *O-Benzoyl-N-acetyl-*derivat umgewandelt<sup>4</sup>.

Die den Imidoestern entsprechenden Säureverbindungen  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O}-\text{CO}-\text{R}' \\ \text{NH} \end{array}$  die als Imidosäureanhydride anzusprechen sind, lassen sich in der Regel nicht darstellen, sie lagern sich spontan in die entsprechenden Säureamide

$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{NH} \cdot \text{CO}-\text{R}' \end{array}$  um. Nur eine einzige derartige Verbindung, die *O-Acetyl-*

*benzimidosäure*, ist in der Literatur beschrieben<sup>7</sup>, sie ist sehr unbeständig und geht durch überschüssigen Chlorwasserstoff in Chloroform in *N-Acetylbenzanilid* über. Beständiger sind cyclische Verbindungen von ähnlicher Konstitution, so wird das *3,5-Diacetoxy-1-phenyl-1,2,4-triazol* erst bei 110—120° in das *1-Phenyl-2,4-diacetyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin* umgelagert<sup>8</sup>.

Sehr leicht erfolgt die Wanderung des Säurerestes bei *N-Acyl-quinonhydrazonen*, so gehen das *N-Acetyl-*, *N-Benzoyl-* und *N-Carboxyäthyl-*derivat des *p-Benzochinon-monophenylhydrazons* mit festem Alkalihydroxyd in Äther bei gewöhnlicher Temperatur bzw. in der Siedehitze in die entsprechenden *O-Acyl-*verbindungen des *p-Oxy-azobenzols* über<sup>9</sup>.

Als Wanderung eines Säurerestes vom Schwefel zum Stickstoff ist auch die Umlagerung der *3-Alkyl(Aryl)-5-oxo-2-alkyl(aryl)-imino-1,3,4-thiodiazolidine* in die *1-Alkyl(Aryl)-4-alkyl(aryl)-3-oxo-5-thion-1,2,4-triazolidine*, die durch Er-

<sup>1</sup> Siehe Anm. 11, S. 299.

<sup>2</sup> K. v. AUWERS, E. HILLIGER, E. WULF: Liebigs Ann. Chem. 429, 190 (1922). Die *Benzoylderivate des 3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon-(1)-phenylhydrazons* verhalten sich wieder normal.

<sup>3</sup> Zur Konstitution dieser Verbindungen vgl. K. AUWERS: Ber. dtsh. chem. Ges. 88, 3256 (1905); 40, 3506 (1907). — A. EINHORN, G. HAAS: Ebenda 88, 3628 (1905).

<sup>4</sup> J. MCCONNAN, A. W. TITHERLEY: J. chem. Soc. [London] 89, 1318 (1906).

<sup>5</sup> A. W. TITHERLEY, W. L. HICKS: J. chem. Soc. [London] 87, 1207 (1905).

<sup>6</sup> J. MCCONNAN: J. chem. Soc. [London] 91, 196 (1907).

<sup>7</sup> M. KUBARA, Y. TODO: Mem. Coll. Sci. Engng., Kyoto Imp. Univ. 2, 387 (1910).

<sup>8</sup> H. L. WHEELER, T. B. JOHNSON: Amer. chem. J. 80, 24 (1903).

<sup>9</sup> R. WILLSTÄTTER, H. VERAGUTH: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 1432 (1907).

hitzen auf 100—150° bzw. Schmelzen oder Kochen mit Wasser oder Alkohol<sup>1, 2</sup>, sowie in Natronlauge<sup>3</sup> erfolgt. Das 4-Methyl-3-phenyl-5-oxo-2-phenylimino- bzw. 4-Methyl-3-phenyl-2-oxo-5-phenylimino-1,3,4-thiazolidin geht durch alkoholische Kalilauge oder alkoholisches Ammoniak bzw. durch letzteres oder Natrium-bicarbonat in Alkohol in das 2-Methyl-1,4-diphenyl-3-oxo-5-thion- bzw. 2-Methyl-1,4-diphenyl-5-oxo-3-thion-1,2,4-triazolidin über<sup>2</sup>.

## VI. Wanderungen zwischen Stickstoff und Stickstoff.

### 1. Wanderung von Wasserstoff.

Cyanacetyl-harnstoff wird durch 33proz., besser durch 40proz. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur<sup>4, 5</sup>, weniger glatt durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Behandeln mit geringen Mengen Säure<sup>5</sup>, teilweise auch durch Erhitzen mit Wasser auf 120°<sup>6</sup> in 2,6-Dioxy-4-amino-pyrimidin umgewandelt, in analoger Weise entsteht aus Cyanacetyl-methyl-harnstoff mit 20proz. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur 3-Methyl-2,6-dioxy-4-amino-pyrimidin<sup>4</sup> und aus Cyanacetyl-guxnidin mit siedender verdünnter Natronlauge 6-Oxy-2,4-diamino-pyrimidin<sup>4</sup>.

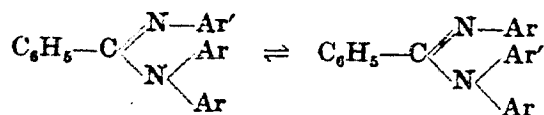
Isomerisierung unter Ringschluß erleidet auch das Rhodanacetamid, das mit alkoholischem Ammoniak in Pseudothiohydantoin, mit kalter Schwefelsäure dagegen unter Verschiebung einer Iminogruppe in Isothiohydantoin übergeht<sup>7</sup>. Etwas verwickelter sind die Verhältnisse bei den N-Aryl-rhodanacetamiden, die bei kurzem Erhitzen auf 100—110°, durch Kochen mit Äther oder Wasser oder am besten durch Erhitzen mit Eisessig in 3-Aryl-pseudothiohydantoine umgewandelt werden<sup>8, 9</sup>; längeres Erhitzen auf 100—160° bzw. Schmelzen oder längeres Kochen mit verdünntem Alkohol oder Benzol lagert die letzteren unter Wanderung des Arylrestes in die N<sup>2</sup>-Aryl-pseudothiohydantoine um<sup>8, 10</sup>. Auch das N-Carbäthoxy-rhodanacetamid läßt sich durch Kochen mit Wasser in das 3-Carbäthoxy-pseudothiohydantoin überführen<sup>11</sup>.

Eine Ringverengerung unter Wanderung von Wasserstoff tritt bei dem 3,6-Diphenyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin ein, das durch Kochen mit 25proz. Salzsäure in das 4-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol umgelagert wird<sup>12</sup>.

### 2. Wanderung von Arylresten.

Eine intramolekulare Umlagerung unter Wanderung eines Arylrestes ist bei Triaryl-benzamidinen beobachtet, bei 330—340°, speziell bei 330—331° bildet sich ein Gleichgewicht:

- <sup>1</sup> W. MARCKWALD, E. SEDLACZEK: Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2924 (1896). — M. BUSCH, E. OPFERMANN: Ebenda 37, 2333 (1904). — M. BUSCH: Ebenda 42, 4763 (1909). — Zur Konstitution vgl. M. BUSCH: Ebenda 34, 325 (1902); 35, 975 (1902).
- <sup>2</sup> M. BUSCH, O. LIMPACH: Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 560 (1911).
- <sup>3</sup> S. NIRDLINGER, S. F. ACREE: Amer. chem. J. 44, 219 (1910).
- <sup>4</sup> W. TRAUBE: Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1371, 3035 (1900).
- <sup>5</sup> DRP. 117922, Chem. Zbl. 1901 II, 547.
- <sup>6</sup> J. K. WOOD, E. A. ANDERSON: J. chem. Soc. [London] 95, 980 (1909).
- <sup>7</sup> A. MIOLATI: Gazz. chim. ital. 23 I, 90 (1893). — Siehe dazu auch G. FRERICHS, H. BECKURTS: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 238, 9 (1899).
- <sup>8</sup> H. L. WHEELER, T. B. JOHNSON: Amer. chem. J. 28, 121 (1902).
- <sup>9</sup> H. BECKURTS, G. FRERICHS: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 253, 233 (1915).
- <sup>10</sup> T. B. JOHNSON: J. Amer. chem. Soc. 25, 483 (1903).
- <sup>11</sup> G. FRERICHS: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 237, 307 (1899).
- <sup>12</sup> A. PINNER: Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1004 (1894); Liebigs Ann. Chem. 297, 261 (1897). — Zur Konstitution vgl. C. BÜLOW: Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 2618, 4106 (1906); 42, 1990 (1909). — R. STOLLÉ: J. prakt. Chem. (2) 75, 416 (1907).



zwischen den beiden strukturisomeren Formen aus<sup>1, 2</sup>. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist von den Substituenten in den aromatischen Kernen abhängig<sup>1</sup>.

Bei heterocyclischen Verbindungen tritt eine Verschiebung von Arylresten von einem Stickstoffatom im Ring zu einem Stickstoffatom in einer Amino- bzw. Iminogruppe am Ring häufig ein. So gehen *3-Aryl-pseudothiohydantoine* leicht in die  $\text{N}^2$ -Aryl-derivate über (siehe unter VI, 1), ebenso wird das *1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol* durch Schmelzen oder Kochen mit Pyridin teilweise, durch Natriumäthylat in siedendem Alkohol vollständig in das *5-Anilino-1,2,3-triazol* umgewandelt<sup>3</sup>. Durch Kochen mit Pyridin läßt sich auch das *1,4-Diphenyl-5-amino-1,2,3-triazol* in *4-Phenyl-5-anilino-1,2,3-triazol* umlagern, während durch Schmelzen beide Isomere wechselseitig ineinander übergehen unter Bildung eines Gleichgewichtsgemisches<sup>3</sup>. Das letztere tritt auch bei dem *1-Phenyl-5-amino- bzw. 5-Anilino-1,2,3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester* beim Schmelzen oder Erhitzen in Alkohol oder Benzol auf  $150^\circ$  ein<sup>3</sup>. Das *1-Phenyl-2-imino-4,6-bisphenylimino-hexahydro-1,3,5-triazin* ( $\text{N}^2, \text{N}^4$ -Triphenyl-isomelamin) endlich wird durch Erhitzen mit Alkohol und etwas Ammoniak auf  $150^\circ$  in das *2,4,6-Trisphenylimino-hexahydro-1,3,5-triazin* ( $\text{N}^2, \text{N}^4, \text{N}^6$ -Triphenyl-melamin) umgelagert<sup>4</sup>.

### 3. Wanderung von Säureresten.

*N-Phenyl-N-benzoyl-benzamidin* geht beim Erwärmen für sich oder in alkoholischer Lösung unter Wanderung des Benzoylrestes in das *N-Phenyl-N'-benzoyl-derivat* über<sup>5</sup>. Derartige Acylwanderungen treten auch bei *N-Aryl-N-acylthioharnstoffen* ein, die beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt ( $140\text{--}150^\circ$ )<sup>6</sup> oder durch Salzsäure in siedendem Alkohol<sup>7</sup> in die *N-Aryl-N'-acylverbindungen* umgelagert werden. Dieselbe Umwandlung erleiden *N-Aryl-N-acyl-isothioharnstoffe* beim Erhitzen auf  $100^\circ$  bzw. durch Kochen mit Alkohol<sup>8</sup>, und auch die *S-Alkyl-N,N-dibenzoyl-isothioharnstoffe* gehen beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder in siedender alkoholischer Lösung in die *S-Alkyl-N,N'-dibenzoyl-derivate* über<sup>9</sup>.

Bei den Hydrazinabkömmlingen des Harnstoffs und Thioharnstoffs kann der Carbaminsäurerest von einem zum anderen Stickstoffatom im Hydrazinrest wandern. So gehen die *2-Aryl-* und *4-Alkyl(aryl)-2-aryl-semicarbazide* bei Temperaturen von  $160\text{--}190^\circ$  in die entsprechenden *1-Aryl-derivate* über<sup>10</sup>, bei den anaiogenen *Thiosemicarbaziden* läßt sich diese Umlagerung durch Erhitzen auf  $130\text{--}160^\circ$ <sup>11, 12</sup>, in manchen Fällen durch siedenden Alkohol<sup>12, 13</sup>, eventuell unter

<sup>1</sup> A. W. CHAPMAN: J. chem. Soc. [London] 1929, 2133; 1930, 2458.

<sup>2</sup> A. W. CHAPMAN, CH. H. PERROTT: J. chem. Soc. [London] 1930, 2462; 1932, 1770.

<sup>3</sup> O. DIMROTH: Liebigs Ann. Chem. 364, 183 (1909).

<sup>4</sup> B. RATHKE: Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 870 (1888).

<sup>5</sup> H. L. WHEELER, T. B. JOHNSON, D. F. McFARLAND: J. Amer. chem. Soc. 25, 793 (1903).

<sup>6</sup> A. HUGERSHOFF: Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 3649 (1899); 33, 3029 (1900). — Zur Konstitution vgl. H. L. WHEELER: Amer. chem. J. 27, 270 (1902).

<sup>7</sup> A. E. DIXON, J. TAYLOR: J. chem. Soc. [London] 101, 563 (1912).

<sup>8</sup> H. L. WHEELER: Amer. chem. J. 27, 270 (1902).

<sup>9</sup> T. B. JOHNSON, G. S. JAMESON: Amer. chem. J. 35, 297 (1906).

<sup>10</sup> M. BUSCH, A. WALTER: Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 1357 (1903). — M. BUSCH, R. FREY: Ebenda 36, 1362 (1903).

<sup>11</sup> W. MARCKWALD: Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 3098 (1892).

<sup>12</sup> M. BUSCH, J. REINHARDT: Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 4302 (1909).

<sup>13</sup> G. PELLIZZARI: Gazz. chim. ital. 41 I, 34 (1911).

Zusatz von einem Tropfen Salzsäure<sup>1, 2</sup>, durch Essigsäureanhydrid<sup>3</sup>, teilweise auch durch Kochen mit Benzol<sup>4</sup> erreichen.

*N*-(2-Amino-benzyl)-acetanilide werden durch verdünnte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die 2-Acetamino-benzyl-aniline umgelagert<sup>5</sup>. Auch in der heterocyclischen Reihe sind derartige Acylwanderungen bekannt, die 2-Acyl-indazole gehen beim Erwärmen für sich oder in Lösungsmitteln auf Temperaturen bis zu 200° in die 1-Verbindungen über<sup>6</sup>, bei dem 2-Acetyl-7-nitro-indazol wird die Umlagerung auch durch Brom in siedendem Eisessig (Bromwasserstoff?) hervorgerufen. Das 1-Acyl-indazol wirkt als Keim für die Umlagerung<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> Siehe Anm. 11, S. 302.

<sup>2</sup> Siehe dazu jedoch M. BUSCH, J. REINHARDT: Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4604 (1909).

<sup>3</sup> M. BUSCH, H. HOLZMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 323 (1901).

<sup>4</sup> M. BUSCH, O. LIMPACH: Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1579 (1911).

<sup>5</sup> O. WIDMAN: J. prakt. Chem. (2) 47, 343 (1893).

<sup>6</sup> K. v. AUWERS, W. DEMUTH: Liebigs Ann. Chem. 451, 282 (1927) und früher.