

## I. Tri-, tetra-, penta- und heptacarboeyclische Verbindungen.

Hauptsächlich werden in diesem Kapitel die Cycloparaffine der genannten Kohlenstoffatomzahl und ihre Abkömmlinge abgehandelt, die sich von den mit ihnen isomeren Olefinen und deren Abkömmlingen unterscheiden durch die weit geringere meist gänzlich fehlende Fähigkeit, Halogene und Halogenwasserstoffsäuren zu addiren und durch ihre Beständigkeit gegen Kaliumpermanganatlösung (B. 23, 704).

### A. Trimethylengruppe.

**Trimethylen** [*Cyclopropan*]  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}_2$  ist ein leicht verdichtbares Gas. Es entsteht aus Trimethylenbromid (I, 102, 134) mit Natrium (Freund 1882), oder mit Alkohol und Zinkstaub (B. 20, R. 706). Es verbindet sich noch mit Brom und mit Jodwasserstoff, aber schwieriger als Propylen  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ . Durch  $\text{MnO}_4\text{K}$ -Lösung wird Trimethylen nicht oxydirt (B. 21, 1282). Methyltrimethylen, Sdep. 4° (B. 28, 22). Monochlortrimethylen, Sdep. 43° (B. 24, R. 637). Dichlortrimethylen, Sdep. 74° (B. 25, 1954).

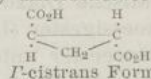
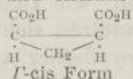
Acetyltrimethylen  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}\cdot\text{COCH}_3$ , Sdep. 113°, s. Acetyltrimethylencarbonsäure (S. 7).

**Trimethylencarbonsäuren** (A. 284, 197) entstehen nach den allgemeinen Methoden der Ringbildung 4), 5) und nach der nur zu Trimethylenabkömmlingen führenden Methode 7) (S. 5). Aus denjenigen Trimethylenpolycarbonsäuren, welche 2 Carboxyle mit einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten, entstehen durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung die Carboxyl-ärmeren Carbonsäuren. Merkwürdige Isomerieerscheinungen führt man auf die Stellung der Carboxyle auf derselben oder verschiedenen Seiten der Trimethylenringebene zurück, ähnlich wie die Isomerie der Trithioaldehyde (I, 200).

**Trimethylencarbonsäure**  $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 18°, Sdep. 183°, isomer mit Crotonsäure, entsteht neben Butyrolacton (I, 340) durch Erhitzen aus

**Trimethylen-1,1-dicarbonsäure** (*Vinaconsre*)  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp. 140° (s. Methode 4) S. 4). Uebergang in Butyrolactoncarbonsäure (I, 473). Mit  $\text{BrH}$  geht sie in Bromäthylmalonsäure  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  über, sie addirt auch Brom (B. 18, 3314), aber durch  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{MnO}_4\text{K}$ , wie durch nascenten Wasserstoff wird sie nicht verändert (B. 23, 704; 28, 8).

**Trimethylen-1,2-dicarbonsäure** ist in 2 isomeren Modificationen bekannt, die man als cis- und cistrans-Form (I, 200) unterscheidet (A. 245, 128):



**cis-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure**, Schmp. 139°, Anhydrid Schmp. 59°, entsteht aus Trimethyl-1,2-tri- und 1,2-tetracarbonsäure durch Erhitzen. **cistrans-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure**, Schmp. 175°. Ihr Methyl ester, Sdep. etwa 210°, entsteht aus Acryldiazoessigester nach Bildungsweise 7) S. 5 neben Glutaconsäureester und aus Fumarsäureester mit Diazomethan (B. 27, 1888).

Trimethylen-1,2-tricarbonsäure  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$ ; schmilzt bei  $187^\circ$  unter Zersetzung. Ihr Aethylester, Sdep.  $276^\circ$ , entsteht aus  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäureester nach Bildungsweise 4) S. 4 (B. 17, 1187) und aus  $\alpha$ -Bromacrylsäureester (B. 20, R. 140, 258).

Sym. Trimethylen-1,2,3-tricarbonsäure  $\text{CO}_2\text{HC} \begin{matrix} \text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$ , cis-Form Schmp.  $150-153^\circ$ , cistrans-Form Schmp.  $220^\circ$ . Anhydrid, Schmp.  $187^\circ$ , Sdep.  $265^\circ$ . Die cis-Säure entsteht aus der 1,2,3-Tetracarbonsäure (B. 17, 1652), die cistrans-Säure aus Fumarsäure diazoessigester (B. 23, 2583). Alkyltrimethylen-tricarbonsäuren s. B. 27, 868.

Trimethylen-1,2-tetracarbonsäure  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{matrix}$  geht bei  $200^\circ$  in das Anhydrid der cis-1,2-Dicarbonsäure über. Ihr Aethylester, Schmp.  $43^\circ$ , Sdep.  $187^\circ$  (12 mm), entsteht nach Bildungsweise 5) S. 5 (B. 23, R. 241).

Trimethylen-1,2,3-tetracarbonsäure  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C} \begin{matrix} \text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$  geht bei  $95-100^\circ$  in cis-1,2,3-Tricarbonsäure über. Ihr Aethylester, Sdep.  $246^\circ$ , entsteht aus Dibrombernsteinsäureester nach Bildungsweise 4) S. 4. cis-1,2-trans-1,3-Säure zersetzt sich bei  $196-198^\circ$ .

**Trimethylen-ketoncarbonsäuren.** Von dem nicht bekannten Keton oder Oxotrimethylen  $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  leitet sich vielleicht die Tetrinsäure  $\text{CO}_2\text{H} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  (I, 373) ab.

Acetyltrimethylen-carbonsäure  $\text{CO}_2\text{H} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix}$  zerfällt bei  $200^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Acetyltrimethylen (S. 6). Der Aethylester, Sdep.  $195^\circ$ , entsteht aus Aethylenbromid und Natriumacetessigester (B. 17, 1440) neben Diacetyl-adipinsäureester (I, 509).

Methyleyclopropendicarbonsäure  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \end{matrix}$ , Schmp.  $200^\circ$ , s. B. 26, 750.

### B. Tetramethylengruppe.

Zur Gewinnung der Tetramethylenverbindungen fanden die Ringschlussmethoden 1), 4) und 5) Verwendung.

Methyltetramethylen  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$ , Sdep.  $39-42^\circ$ , nach Methode 1) S. 4.

Tetramethylen-methylamin  $\text{C}_4\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$ , Sdep.  $83^\circ$ , aus dem Nitril der Tetramethylen-carbonsäure (s. u.) durch Reduction.

Tetramethylen-methylcarbinol  $\text{C}_4\text{H}_7\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , Sdep.  $144^\circ$ , aus dem entsprechenden Keton.

Tetramethylen-diaethylglycol  $[\text{C}_4\text{H}_7\text{C}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5]_2$ , Schmp.  $95^\circ$ , aus dem Tetramethylen-aethylketon durch Reduction.

Tetramethylen-methyl- und -aethylketon, Sdep.  $135^\circ$  und  $145^\circ$ , aus dem Carbonsäurechlorid mit Zinkalkylen (B. 25, R. 371). Ditetramethylenketon  $(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{CO}$ , Sdep.  $205^\circ$ , aus dem Kalksalz der Carbonsäure.

Tetramethylen-carbonsäure  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ , Sdep.  $194^\circ$ , riecht fettsäureähnlich und entsteht aus der 1-Dicarbonsäure. Aethylester Sdep.  $160^\circ$ ; Chlorid Sdep.  $142^\circ$ ; Anhydrid Sdep.  $160^\circ$ ; Amid Schmp.  $130^\circ$ ; Nitril Sdep.  $150^\circ$  (B. 21, 2692).

Tetramethylen-1-dicarbonsäure schmilzt bei  $155^\circ$ , wobei sie in die Monocarbonsäure übergeht. Ihr Aethylester, Sdep.  $224^\circ$ , entsteht nach Methode 4) S. 4.



cis-Tetramethylen-1,2-dicarbonsäure, Schmp. 137<sup>0</sup>, entsteht aus der Tetracarbonsäure. Anhydrid Schmp. 77<sup>0</sup>, Sdep. 271<sup>0</sup> (B. 26, 2243). Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190<sup>0</sup> entsteht die trans-Säure vom Schmp. 131<sup>0</sup> (B. 27, R. 734).

Tetramethylen-1,3-dicarbonsäure s. A. 256, 198.

Diacetyltetramethyleadcarbonylcarbonsäureester entsteht nach Methode 5) S. 5 (B. 19, 2048).

Tetramethylen-1,2-tetracarbonsäure schmilzt bei 145—150<sup>0</sup>, wobei sie in die cis-1,2-Dicarbonsäure übergeht. Ihr Ester entsteht nach Methode 5) S. 5.

### C. Pentacarboeyclische Verbindungen.

Die Zahl der bekannten pentacarboeyclischen Verbindungen ist weit grösser als die der tri- und tetracarboeyclischen Verbindungen, sie leiten sich theils vom Cyclopentan oder Pentamethylen, theils vom Cyclopenten ab. Cyclopentan und Abkömmlinge desselben hat man nicht nur nach den ringsynthetischen Methoden 1), 3), 4), 5) und 6) S. 4 u. 5 erhalten, sondern auch aus hexacarboeyclischen Ringorthodiketonen durch intramolekulare Atomverschiebung, wie Benzilsäure aus Benzil (I, 46), s. u. Chlordiketopentamethylen. Wir werden der letzteren Reaction bei dem Abbau aromatischer Substanzen (S. 28, 29) wieder begegnen. Ferner sind aus dem Hexaoxybenzol merkwürdige Pentamethylenabkömmlinge erhalten worden: die Krokonsäure und die Leukonsäure, die später bei dem Hexaoxybenzol abgehandelt werden.

Der Campher, der sich leicht in aromatische Substanzen umwandeln lässt und wahrscheinlich als Abkömmling des noch un-

bekanntem Kohlenwasserstoffs  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$  zu betrachten ist, liefert

bei verschiedenen Reactionen Pentamethylenderivate, z. B. das Campherphoron und die Camphersäure. Der Campher und seine cyclischen Umwandlungsproducte werden erst im Anschluss an die Terpene bei den hydroaromatischen Verbindungen nach den Benzolderivaten abgehandelt.

1. Kohlenwasserstoffe. Pentamethylen, *R-Penten*, [*Cyclo-Pentan*]  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ , Sdep. 50<sup>0</sup>, aus Pentamethylenjodür durch Reduction. Methylpentamethylen, Sdep. 70<sup>0</sup>, aus 1,5-Dibrom-n-hexan. [1,2-Methylethylcyclopentan], Sdep. 124<sup>0</sup>.

[Cyclopenten]  $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ , Sdep. 45<sup>0</sup>, aus Pentamethylenjodür mit Kali (A. 275, 331), [Perchlorcyclopenten]  $\text{C}_5\text{Cl}_8$ , Schmp. 41<sup>0</sup>, Sdep. 283<sup>0</sup>, aus [Perchlor-ketocyclopentenon] mit  $\text{PCl}_5$  (B. 23, 2214). [Methylcyclopenten]  $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ , Sdep. 70<sup>0</sup>, aus [3-Methylcyclopentanol] mit  $\text{ZnCl}_2$  (B. 26, 775), liefert bei der Oxydation  $\alpha$ -Methylglutarsäure (I, 444).

2. **Alkohole.** [Cyclopentanol]  $C_5H_9.OH$ , Sdep. 139°. Bromür Sdep. 137°; Jodür Sdep. 164°; Amin Sdep. 107° (A. 275, 322). [3-Methylcyclopentanol]  $HO.CH < \begin{matrix} CH_2-CHCH_3 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ , Sdep. 49° (12 mm). Amin Sdep. 42° (12 mm) (B. 25, 3519; 26, 775). Beide Alkohole wurden durch Reduction der entsprechenden Ketone erhalten. [2-Methylcyclopentanol]  $HO.CH < \begin{matrix} CH(CH_3).CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ , Sdep. 148°, aus [Methylcyclopentenon] (s. u.).

3. **Ketone.** Die aus adipinsäurem und  $\beta$ -methyladipinsäurem Calcium (I, 445) nach Methode 6) S. 5 erhaltenen cyclischen Ketone bildeten das Ausgangsmaterial für die Bereitung der entsprechenden Alkohole, aus denen alsdann die gesättigten und ungesättigten pentacarbo-cyclischen Kohlenwasserstoffe erhalten wurden. Adipinketon [Cyclopentanon], Ketopentamethylen  $CO < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ , Sdep. 130°, findet sich in den Holzölen und entsteht auch aus 2-Ketopentamethylencarbonsäureester (S. 10) beim Verseifen. Es riecht pfeffermünzähnlich und liefert bei der Oxydation n-Glutarinsäure (I, 443). Oxim Schmp. 120° (A. 275, 312). [3-Methylcyclopentanon]  $CO < \begin{matrix} CH_2-CHCH_3 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ , Sdep. 142° (B. 25, 3517), riecht wie Campherphoron (s. d.), das ebenso wie das Tanacetophoron zu den [Cyclopentanonen] gehört. Die beiden zuletzt genannten Phorone werden im Anschluss an den Campher abgehandelt.

1,2-Acetylmethyl-pentamethylen  $CH_3.CO.CH < \begin{matrix} CH(CH_3)-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ , Sdep. 170°, aus der entsprechenden Carbonsäure (s. u.).

[Methylcyclopentenon]  $CH_3.C < \begin{matrix} CO.CH_2 \\ CH.CH_2 \end{matrix}$ , Sdep. 157°, findet sich im Holzöl. Oxim Schmp. 128° (B. 27, 1538). Hexachlorketo-R-penten  $\begin{matrix} CCl_2.CCl_2 \\ CCl=CCl \end{matrix} > CO$ , Schmp. 31°, Sdep. 156° (80 mm) und  $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ CCl.CCl_2 \end{matrix} > CO$ , Schmp. 92°, Sdep. 148° (75 mm), entstehen durch Oxydation mit  $CrO_3$  aus den entsprechenden  $\alpha$ -Oxysäuren, die aus o-Amidophenol und Brenzcatechin erhalten werden (S. 28) (B. 24, 926; 25, 2697).

Auf ähnliche Weise wie die gechlorten Keto-R-pentenone wurde Mono-, Di-, Trichlor-o-diketopentamethylen von dem Phenol und der Chloranilsäure ausgehend erhalten. Mit  $H_2S$  geht das Monochlordiketon in  $\alpha$ -Thio-phenaldehyd (s. d.), mit Ammoniak in Chlorpyridin über (B. 22, 2827). Aus chloranilsäurem Kalium mit Chlor oder Brom und Wasser entsteht Trichlortriketo-pentamethylen  $\begin{matrix} CO.CCl_2 \\ CO.CHCl \end{matrix} > CO$ , Schmp. 125° (B. 25, 848). Vom Resorcin ausgehend wurde das Tetrachlordiketo-R-penten  $\begin{matrix} CCl-CO \\ CCl-CO \end{matrix} > CCl_2$ , Schmp. 75°, Sdep. 148° (27 mm), gewonnen (S. 28) (B. 24, 916; 25, 2225).

Pentaketopentamethylen ist die Leukonsäure (S. 8), die durch Oxydation aus Krokonsäure entsteht.

4. **Carbonsäuren.** [Cyclopentancarbonsäure]  $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > CHCO_2H$ , Sdep. 214°, riecht unangenehm schweissartig, sie wurde aus der  $\alpha$ -Oxysäure erhalten (A. 275, 337). [2-Methylcyclopentancarbonsäure]  $\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > CHCO_2H$ , Sdep. 219°, entsteht aus der  $\alpha$ -Acetylverbindung (S. 10) mit Alkalilauge. Beide Monocarbonsäuren bilden sich auch aus den entsprechenden 1-Dicarbonsäuren: [Cyclopentan-1-dicarbonsäure]  $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > C(CO_2H)_2$ , Schmp. 177° und [2-Methylcyclopentan-1-dicarbonsäure], Schmp. 174°, deren Ester nach Methode 4)



S. 4 dargestellt wurden (B. 26, 2246; 27, 1228). Die [Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure] ist in 2 Modificationen bekannt, von denen die cis-Form ein Anhydrid bildet, sie entsteht aus der nach Methode 5) S. 5 erhaltenen [Cyclopentan-1,2-tetracarbonsäure] beim Erhitzen (B. 18, 3246).

Camphersäure, wahrscheinlich 2-Dimethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäure, wird bei dem Campher (s. d.) abgehandelt.

#### 5. Alkoholcarbonsäuren.

[ $\alpha$ -Oxy-cyclopentancarbonsäure]  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} > \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , Schmp. 103°, aus [Cyclopentanon], CNH und Salzsäure (A. 275, 333), liefert durch Reduction die Pentamethylencarbonsäure. [Hexachlor- $\alpha$ -oxy-cyclopentancarbonsäure]

$\begin{matrix} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{matrix} > \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$  entsteht aus dem gechlorten Cyclohexen-o-diketon mit Natriumcarbonat oder Natriumacetat. Durch Erhitzen wandelt sie sich in eine isomere Säure um (B. 23, 824). Beide Säuren liefern mit Wasser gekocht *Perchlorindon*  $\begin{matrix} \text{CCl}=\text{CCl}-\text{C}-\text{CO} \\ \text{CCl}=\text{CCl}-\text{C}-\text{CCl} \end{matrix}$  (A. 272, 243). Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure  $\begin{matrix} \text{C}(\text{OH})-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}-\text{CH}_2 \end{matrix} > \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$  entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine alkalische Phenollösung (B. 22, 2827).

#### 6. Ketoncarbonsäuren.

2-Ketopentamethylen-carbonsäureester  $\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CH} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CO} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , aus Adipinsäureester nach Methode 5) S. 5, beim Verseifen giebt er Ketopentamethylen. 1,2-Methylacetyl-pentamethylencarbonsäureester  $\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{matrix} > \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{matrix}$ , nach Methode 4)

S. 4 aus 1,2-Dibrom-n-pentan erhalten (B. 21, 742). Sym. Ketopentamethylen-carbonsäure  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$ , Schmp. 189°, aus Aconitsäureester und Natriummalonsäureester (B. 26, 373). [Cyclopentan-2,3-dion-1,4-dicarbonsäureester]  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}\cdot\text{CO} \\ \text{CH}\cdot\text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  entsteht nach Methode 3) S. 4 aus n-Glutarsäureester und Oxalester (B. 27, 1353).

### D. Heptacarbo-cyclische Verbindungen.

Die wichtigsten heptacarbo-cyclischen Verbindungen sind vom Suberon ausgehend erhalten worden. Der leichte Uebergang des Siebener- in den Sechserring spricht dafür, dass bei dem Siebenering die Grenze der Ringbildung für Kohlenstoffatome erreicht ist; vgl. übrigens A. 275, 363.

**Suberan, Heptamethylen [Cycloheptan]**  $\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}_2$ , Sdep. 117°, entsteht durch Reduction von Suberyljodid. Durch Brom und Aluminiumbromid wird das Suberan in Pentabromtoluol (s. d.), durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in [Methylcyclohexan] oder Hexahydro-toluol übergeführt (B. 27, R. 47). Suberylen [Cyclohepten], Sdep. 114°, aus Suberyljodid mit Kalilauge.

Suberylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_{12}\cdot\text{CHOH}$ , Sdep. 184°, entsteht aus Suberon durch Reduction. Chlorid Sdep. 174°; Amin Sdep. 169° (B. 26, R. 813).

**Suberon [Cycloheptanon]**  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CO}$ , Sdep. 180°, riecht

pfeffermünzartig. Es entsteht durch Destillation von suberinsaurem Calcium (I, 446). Bei der Oxydation geht es in Pimelinsäure (I, 445) über. Sein Oxim schmilzt bei 23° und siedet bei 230°.

Suberancarbonsäure  $C_7H_{13}CO_2H$ , eine farblose Flüssigkeit, wurde durch Reduction der Suberensäure  $C_7H_{11}CO_2H$ , Schmp. 53°, mit Natriumamalgam erhalten. Letztere entsteht aus der flüssigen Chlorsuberonsäure mit alkoholischem Kali.

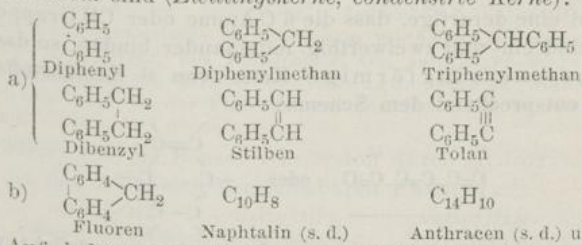
Oxysuberansäure, *Suberylglycolsäure*  $C_7H_{12}(OH)CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$  schmilzt wasserfrei bei 89°. Sie entsteht aus Suberon mit Blausäure und Salzsäure. Mit conc. Salzsäure geht sie in Chlorsuberonsäure über (A. 211,

117). 1,2-Dimethyl-1,2-dihydroxyheptamethylen  $\begin{matrix} CH_2 & & CH_2-CH_2-C(OH) & CH_3 \\ & \diagdown & & / \\ & & CH_2-CH_2-C(OH) & CH_3 \end{matrix}$  aus Diacetylpentan (I, 319) nach Methode 2) S. 4.

## II. Hexacarboeyclische Verbindungen.

Die Chemie der hexacarboeyclischen Verbindungen ist unvergleichlich viel grossartiger und reicher entwickelt, als die Chemie der in dem vorhergehenden Abschnitt behandelten Ringsysteme. Wir theilen die hexacarboeyclischen Verbindungen in drei Klassen:

- A. **Die einkernigen aromatischen Substanzen oder Benzolderivate.**  
 B. **Die einkernigen hydroaromatischen Substanzen.** Dieses Kapitel enthält die Terpengruppe und im Anschluss an diese die Camphergruppe.  
 D. **Die mehrkernigen aromatischen Substanzen.** Die Grundkohlenwasserstoffe dieser Gruppe enthalten a) mehrere Benzolreste untereinander unmittelbar oder durch aliphatische Kohlenwasserstoffreste verbunden, oder aber b) es sind 2 (oder mehr) Kerne so miteinander verbunden, dass ihnen 2 C Atome gemeinsam sind (*Zwillingskerne, condensirte Kerne*):



Auf jeden dieser Kohlenwasserstoffe lassen sich zahlreiche Abkömmlinge aller Art zurückführen, ein Gebiet von unermesslicher Ausdehnung. An manche dieser Körper, vor allem an das Naphtalin und seine Derivate, schliessen sich ebenfalls Hydroverbindungen, die jedoch nicht als vierte Klasse für sich, sondern stets im Anschluss an die nicht hydrirten Abkömmlinge des betreffenden Kohlenwasserstoffs abgehandelt werden.