

537. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. December.)

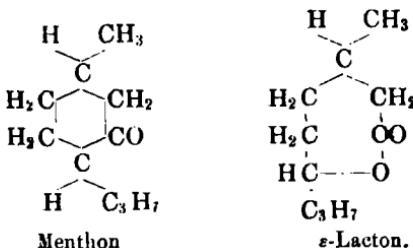
H. Caro<sup>1)</sup> hat im vergangenen Jahre gefunden, dass die Salze der Ueberschwefelsäure durch Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure eine ihrer Natur nach noch unbekannte Veränderung erleiden, indem die nachher mit Wasser verdünnte Lösung Anilin glatt zu Nitrosobenzol oxydiert. Bamberger und Tschirner<sup>2)</sup> gelang es darauf, die Oxydation des Anilins noch weiter zu mässigen und bei der Bildung des Phenylhydroxylamins festzuhalten.

Mit Versuchen über die Sprengung der ringförmigen Ketone in der Terpengruppe beschäftigt, wurden wir auf diese Beobachtungen aufmerksam und fanden, dass das Caro'sche Reagens ein ebenso specifisch auf Ketone wirkendes Mittel ist, welches gestattet, eine Reihe von bisher unanföhrbaren Aufgaben spielend leicht zu lösen.

Im Folgenden veröffentlichen wir die ersten Resultate dieser Untersuchung mit freundlicher Erlaubniss des Hrn. Caro und hoffen in kürzester Zeit die noch vorhandenen Lücken ausfüllen zu können.

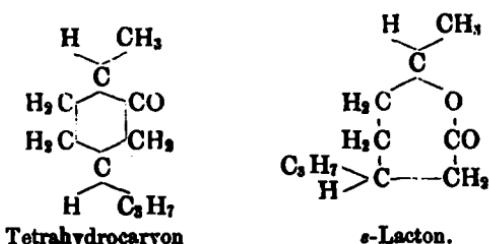
Das Caro'sche Reagens ist ein Oxydationsmittel, welches in der Art seiner Wirkung dem Hydroxylamin ähnlich ist. So wird Aethylalkohol davon nicht merklich angegriffen, während die meisten Ketone oxydiert werden. Diese Aehnlichkeit geht jedoch noch weiter, indem die Oxydationsproducte vieler Ketone eine Constitution besitzen, die der von Beckmann entdeckten Umlagerung der Oxime entspricht.

So werden Meutbon und Tetrahydrocarvon von dem Reagens glatt in die zugehörigen  $\epsilon$ -Lactone übergeführt, von denen das erste in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben worden ist.

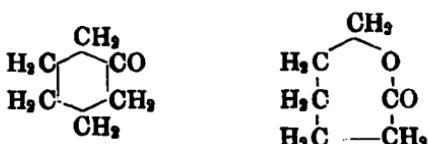


<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angewandte Chemie 1898, 845.

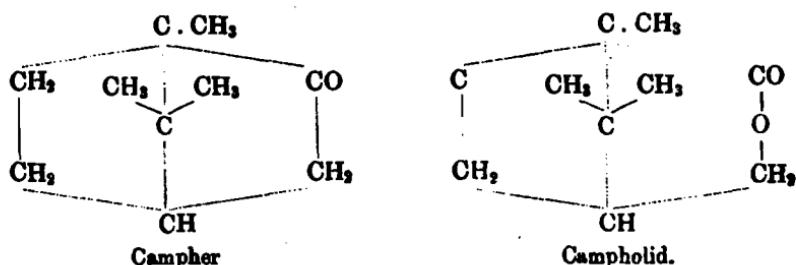
<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1676.



Ebenso verhält sich nach einer vorläufigen Orientirung das Keto-cyclohexan:



Ferner auch der Campher, welcher das von Haller<sup>1)</sup> durch Reduction des Camphersäureanhydrids erhaltene Phtalid der Camphersäure — das Campholid — in reichlicher Menge liefert.



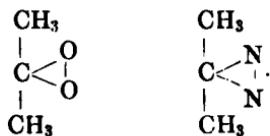
Neben dem Campholid entsteht bei dieser Reaction ein sauerstoffreicheres, schön krystallisiertes Lacton von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_4$ , das noch unbekannt zu sein scheint und noch nicht näher untersucht ist.

Um Aufschluss über die Natur des Vorganges zu erhalten, welcher vom Keton zum Lacton führt, haben wir Aceton mit dem Reagens behandelt. Es bildet sich dabei augenblicklich ein schön krystallisiertes, sehr flüchtiges Oxydationsprodukt, welches bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung wie das Acetonsperoxyd von Wolffenstein<sup>2)</sup> zeigte und auch ähnliche Eigenschaften besitzt, sich davon aber durch einen um mehr als  $30^{\circ}$  höheren Schmelzpunkt unterscheidet. Die Molekulargewichtsbestimmung wird zeigen, ob man es hier mit einem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, R. 221.

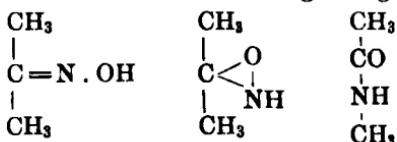
<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2265.

polymeren oder stereoisomeren Körper zu thun hat; die Explosivität und die chemische Indifferenz der Substanz lassen keinen Zweifel aufkommen, dass dieselbe ebenso wie der Wolffenstein'sche Körper ein Polymeres des einfachen Acetonsperoxyds ist. Obgleich dieses einfache Acetonsperoxyd, welches wahrscheinlich zu dem Polymeren in demselben Verhältniss steht, wie Aldehyd zu Paraldehyd oder Metaldehyd, bisher nicht isolirt werden konnte, so wird man wohl kaum fehl gehen, wenn man ihm eine den aliphatischen Diazo-Verbindungen entsprechende Constitution zuschreibt:

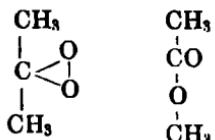


Ebenso ist es auch sehr wahrscheinlich, dass, wie der Bildung des polymeren Acetonsperoxyds die eines einfachen vorhergehen dürfte, so auch die ringförmigen Ketone in erster Linie in Superoxyde verwandelt werden, die sich aus irgend einem unbekannten Grunde nicht in eine polymere Modification, sondern in Lactone umlagern. Diese allerdings nur hypothetische Umlagerung entspricht ganz der Beckmann'schen Umlagerung der Oxime, wenn man annimmt, dass der selben die Verwandlung in die isomere, dem Superoxyd entsprechende, Form vorangeht:

#### Beckmann'sche Umlagerung.



#### Umlagerung des hypothetischen Superoxyds:



Hoffentlich werden sich diese Fragen durch die schon begonnene Untersuchung des Verhaltens kohlenstoffreicherer Ketone mit offener Kette beantworten lassen. Ebenso haben wir auch die uns zugänglichen ringförmigen Ketone, wie Suberon u. s. w., in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und werden demnächst über die erzielten Resultate berichten.

## Experimentelles.

## Das Reagens.

Das Caro'sche Reagens wurde durch Zusammenreiben von concentrirter oder mit einem Mol.-Gew. Wasser verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpersulfat dargestellt. Es kam in drei Formen zur Anwendung:

1. Trocknes Reagens. 11 g concentrirter Schwefelsäure wurden in einer Reibschale mit 10 g Kaliumpersulfat verrieben, nach 10 Minuten langem Stehen 30 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzugegeben und nochmals so lange verrieben, bis ein ganz trocknes Pulver entstanden war. In dieser Form ist das Reagens bei Abschluss von Feuchtigkeit haltbar und für die meisten Zwecke am brauchbarsten.

2. Flüssiges Reagens wird erhalten durch Zusammenreiben von Kaliumpersulfat mit dem dreifachen Gewicht concentrirter, mit einem Mol.-Gew. Wasser versetzter Schwefelsäure. Es eignet sich dies am besten zur Oxydation des Camphers.

3. Verdünntes Reagens. 11 g concentrirter Schwefelsäure und 10 g Kaliumpersulfat werden verrieben und mit Eis auf 50 ccm gebracht.

## Menthon.

Trocknes, aus 38 g Persulfat dargestelltes Reagens wurde in einem Erlenmeyer-Kolben mit Eiswasser gekühlt und allmählich unter Umrühren 15 g Menthon binzugesetzt mit der Vorsicht, dass die Temperatur nie über 20° stieg. Nach 24 stündigem Stehen wurde die bräunliche Masse mit Wasser versetzt, einige Male ausgeäthert und die Aetherlösung erst mit Bicarbonat, dann mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalilöslichen, braunen Substanzen wurden nicht näher untersucht, dagegen die im Aether zurückgebliebenen 9 g der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 15 mm Druck gingen über:

I.	bei 95–120°	2.8 g,
II.	» 120–137°	1.6 »
III.	» 137–140°	4.3 »

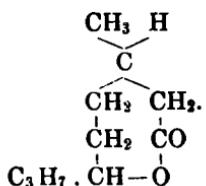
ein Rückstand blieb nicht. Die erste Fraction bestand aus unangriffenem Menthon, die zweite erstarre in der Kälte theilweise, die dritte vollkommen. Die Krystalle wurden auf Thon von etwas anhaftendem Oel befreit und zeigten dann nach dem Umkrystallisiren aus Holzgeist den Schmelzpunkt des in der vorhergehenden Abhandlung von Seuffert beschriebenen  $\epsilon$ -Lactons 46–48° (Seuffert 46–47°). Die Analyse führte ebenfalls zu stimmenden Zahlen:

0.1869 g Sbst.: 0.4829 g CO<sub>2</sub>, 0.1781 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.59, H 10.59.

Gef. » 70.47, » 10.59.

Der Körper ist also identisch mit dem hochschmelzenden  $\epsilon$ -Lacton, welches bei der Destillation der 2,6-Dimethyloctan-3-olsäure gewonnen wird, und besitzt die Formel:



Dies wurde weiter noch bestätigt durch die Umwandlung des Lactons in die Alkohol- und die Keton-Säure. Die Alkoholsäure kry stallisiert aus heißem Wasser in langen Blättern vom Schmp. 65—66° (Seuffert 65°). Von den Salzen krystallisierten das Silber-, Kupfer-, Zink- und Blei-Salz. Die daraus erhaltene Ketonsäure ist flüssig und gab ein Oxim, das nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 100—102° zeigte, Baeyer und Oehler fanden den Schmp. 103°.

#### Tetrahydrocarvon.

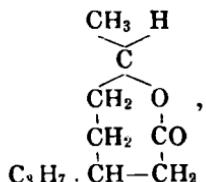
Das aus 50 g Persulfat dargestellte trockne Reagens wurde in der eben beschriebenen Weise mit 20 g Tetrahydrocarvon behandelt und die Masse genau ebenso weiter verarbeitet. Es wurden 15 g von einem alkaliunlöslichen Oel erhalten, das bei 21 mm Druck der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

I.	113	—135°	2.9 g.
II.	135	—155.5°	3.2 »
III.	155.5—156°	6.8 »	
IV.	156	—158°	0.9 »

Kein Rückstand.

Die erste Fraction war stark tetrahydrocarvonhaltig. Die dritte bestand aus beinahe reinem Lacton und löste sich beim Kochen mit Natronlauge vollständig auf, sie erstarrte aber nicht im Kältegemisch.

Die Analyse der dritten Fraction führte zu der Formel des  $\epsilon$ -Lactons der 5-Isopropylheptan-2-olsäure,



welches noch unbekannt ist.

0.1828 g Sbst.: 0.4689 g CO<sub>2</sub>, 0.1753 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.59, H 10.59.

Gef. » 69.96, » 10.66.

Durch Verseifung geht das Lacton in eine umkristallisirbare Alkoholsäure über, deren Silbersalz in Wasser leicht lösliche Nadelchen bildet. Durch Behandlung mit der Beckmann'schen Mischung geht sie in die Ketonsäure über, welche Oehler<sup>1)</sup> durch directe Oxydation des Tetrahydrocarbons erhalten hat. Dieselbe siedet unter 12 mm Druck bei 180—185° und erstarrt beim Impfen mit der Oehler'schen Säure vollständig zu einer bei 38° schmelzenden Krystallmasse (Oehler 40°). Das Phenylhydrazon schmilzt bei 102—104° (Oehler 102°), das umkristallisierte Oxim bei 74° (Oehler 75—78°), das Semicarbazone nach wiederholtem Umkristallisiren aus Alkohol bei 145—152° (Oehler 152—153°). Aus alledem ergiebt sich die Identität der vorliegenden Säure mit der Oehler'schen Ketonsäure, und daraus auch die oben angenommene Constitution der Alkoholsäure und ihres Lactons.

Schliesslich sei bemerkt, dass das Lacton neben Säuren sich auch bildet, wenn man das Tetrahydrocarbon 24 Stunden mit dem verdünnten Reagens schüttelt.

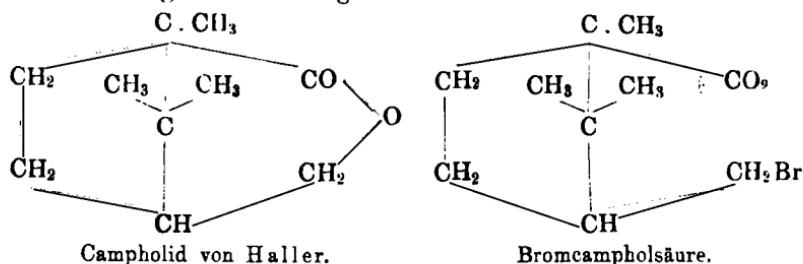
#### Campher.

Die Oxydation des Camphers gelingt am besten mit einem Gemisch aus absolutem Alkohol und dem flüssigen Reagens bei allmählichem Zusatz von in Benzin gelöstem Campher. Der Zusatz von Alkohol ist übrigens nicht nöthig, wie folgender Versuch zeigt:

Zu 1200 g einer mit 1 Mol.-Gew. Wasser versetzten concentrirten Schwefelsäure wurden 400 g Kaliumpersulfat gegeben und in die abgekühlte Mischung eine Lösung von 50 g Campher in 75 g Beuzin mit der Vorsicht eingetropft, dass die Temperatur nie über 20° stieg. Bei jedem Zusatz färbt sich die Masse braun und wird nach einigem Schütteln wieder farblos. Die ganze Operation dauerte in 2 Portionen 1½ Stunden. Nach dieser Zeit war der Campher ganz verschwunden und andererseits auch die reagirende Substanz, da die schwach bräunliche Flüssigkeit kaum noch aus Jodkaliumlösung Jod abschied. Die ganze Mischung wurde nun mit Eis auf 5 L gebracht, einige Male ausgeäthert und der Aether mit Natriumbicarbonat und verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach Abdestilliren des Aethers wurden so 12.3 g einer campherähnlichen Masse erhalten, welche sich beim Aufkochen mit destillirter Jodwasserstoffäsre in deutliche Krystalle verwandelte, während Campher unter diesen Umständen ein Öl giebt. Nachdem festgestellt war, dass diese jodhaltige Verbindung bei der Behandlung mit Alkalien die ursprüngliche Substanz regenerirt, wurde das Rohproduct behufs Reinigung in die ebenfalls krystallisirende Bromverbindung verwandelt. Als das Rohproduct

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 27.

mit 150 g Eisessig-Bromwasserstoff übergossen wurde, fing die Anfangs klare Lösung nach einigen Stunden an, blättrige Krystalle abzuscheiden, deren Menge nach 2 Tagen nicht mehr zunahm. Nach dem Waschen mit Eiswasser und Trocknen im Vacuum betrug das Gewicht derselben 10.4 g. Gereinigt wurde die Substanz schliesslich durch Waschen mit wenig Aether. Die Substanz ist eine Säure und löst sich klar in kohlensaurem Natrium, die Lösung trübt sich aber bald und scheidet einen indifferenten Körper ab, der identisch ist mit dem von Haller durch Reduction des Camphersäureanhydrids erhaltenen Campholid. Daraus ergeben sich für das Campholid und die bromhaltige Substanz folgende Formeln:



#### Bromcampholsäure.

Die Bromcampholsäure krystallisiert aus Aether oder Essigester in grossen Tafeln. Sie schmilzt bei  $177^{\circ}$  unter Gasentwickelung.

0.2012 g Sbst.: 0.3533 g  $\text{CO}_2$ , 0.1246 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$ . Ber. C 48.19, H 6.83.

Gef. » 47.89, » 6.88.

#### Campholid von Haller.

Zur Darstellung dieser Substanz wurde die ätherische Lösung der Bromcampholsäure so lange mit alkoholischen Kali geschüttelt, bis eine Probe bromfrei war, und der Aether darauf nach dem Waschen mit Wasser abdestillirt. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde darauf aus warmem Ligroin umkristallisiert, aus dem sie sich in langen, glänzenden Nadeln vom Aussehen von sublimirtem Phtalsäureanhydrid abscheidet. In kochendem Wasser ist sie schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in sechseitigen Täfelchen ab. Der Geschmack ist etwas brennend, wie auch Haller angiebt. Der Schmelzpunkt wurde bei  $210-211^{\circ}$  gefunden (Haller  $211^{\circ}$ ). Die Substanz ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen ganz schwachen Camphergeruch. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur liefert sie glatt Camphersäure.

0.1844 g Sbst.: 0.4800 g  $\text{CO}_2$ , 0.1573 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 71.43, H 9.52.

Gef. » 70.99, » 9.48.

Der etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt erklärt sich dadurch, dass die Substanz noch eine Spur Brom enthielt.

Neues Oxydationsproduct des Camphers.

Da bei der Oxydation des Camphers viel mehr Sauerstoff verbraucht wird, als zur Bildung des Campholids erforderlich ist, wurde in den Mutterlaugen nach einem höheren Oxydationsproduct gesucht. Es fand sich darin auch in der That ein durch Aether schwer ausziehbares, in Wasser leicht lösliches Product von Lactoneigenschaften. Dasselbe krystallisiert aus Wasser in grossen Tafeln vom Schmp. 189—191° und besitzt die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_4$ .

0.1700 g Sbst.: 0.3727 g  $CO_2$ , 0.1209 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}O_4$ . Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 59.79, » 7.90.

Aceton.

Das trockne Reagens aus 25 g Persulfat wurde mit 50 g Aether übergossen, auf 10° abgekühlt und 5 g Aceton auf einmal zugegeben. Eine Färbung tritt nicht ein, die Temperatur steigt allmählich und wird durch Kühlen auf etwa 15° erhalten. Nach Zusatz von Eis wird der Aether abgehoben, mit Bicarbonat gewaschen und abdestillirt. Es hinterbleibt eine trockne weisse Krystallmasse, 4.2 g betragend, die zur Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Im Vacuum getrocknet, zeigt die Substanz die Zusammensetzung eines Acetonsperoxyds,  $C_3H_6O_2$ .

0.1911 g Sbst.: 0.3440 g  $CO_2$ , 0.1427 g  $H_2O$ .

$C_3H_6O_2$ . Ber. C 48.65, H 8.11.

Gef. » 49.09, » 8.30.

Der Körper ist mit Wasserdämpfen und sogar mit Aetherdämpfen ausserordentlich flüchtig, im Wasser sehr wenig und auch in den anderen Lösungsmitteln nicht leicht löslich. Er krystallisiert aus warmem Essigester in rechtwinkligen Prismen und besitzt den Schmp. 132—133°. Er explodiert beim Schlag und beim Reiben sehr heftig, kann aber in kleinen Mengen im Reagensrohr sublimiert werden. Gegen Reagentien ist er sehr beständig. Die Substanz besitzt also, mit Ausnahme des Schmelzpunktes, die grösste Aehnlichkeit mit dem Acetonsperoxyd, welches Wolffenstein durch Einwirkung von concentrirtem Wasserstoffsuperoxyd auf Aceton dargestellt hat. Um zu ermitteln, ob etwa die Gegenwart des sauren schwefelsauren Kaliums einen Einfluss auf die Bildung dieses Acetonsperoxyds habe, wurde eine 10-prozentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit saurem Kaliumsulfat gesättigt und etwas Aceton hinzugefügt. Nach 24-stündigem Stehen hatte sich eine beträchtliche Menge des Wolffensteinschen Acetonsperoxyds gebildet, welches den Schmp. 94—95° zeigte.

Die Bildung des höher schmelzenden Superoxyds beruht daher auf einer spezifischen Wirkung des Caro'schen Reagens.

Oxydation des Terpineols.

5 g Terpineol wurden unter Zusatz einiger Tropfen Aether mit 50 ccm des verdünnten Reagens geschüttelt. Als das Terpineol nach ganz kurzer Zeit verschwunden war, wurde die Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat neutralisiert, zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahiert. Es wurde so in reichlicher Ausbeute ein sirupöses, bei 15 mm Druck zwischen 185—190° siedendes Product erhalten, welches sich als identisch mit dem von Wallach<sup>1)</sup> durch Oxydation mit Permanganat erhaltenen Trioxyhexahydrocymol erwies, da es bei der Oxydation mit Chromsäure quantitativ in das von Wallach entdeckte Methylketon der Homoterpenylsäure<sup>2)</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, überging. Der Schmp. lag bei 63—64° (Wallach 62—63°).

Das Reagens wirkt auf die doppelte Bindung in Terpineol daher nicht spezifisch, sondern ebenso wie verdünnte kalte Permanganatlösung.

---

538. Eug. Bamberger: Nochmals zur Geschichte der Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 21. December.)

Einige kürzlich<sup>3)</sup> von Hantzsch in Bezug auf die Geschichte der Diazoniumformeln gethanen Aeusserungen veranlassen mich zu folgender Erwiderung; es ist mein letztes Wort<sup>4)</sup> in dieser historischen Controverse.

Vor seinem Auftreten, meint Hantzsch, seien die Blomstrand'schen Formeln nicht zu allgemeiner Anerkennung gelangt. Gewiss nicht; das war aber auch nicht möglich, da H. bereits 4½ Monate nach dem Erscheinen<sup>5)</sup> jenes Aufsatzes, in welchem ich die Diazosalze als unzweifelhafte Ammoniumsalze erklärte, diese Auffassung zur seinigen machte und die Reihe seiner bestätigenden Experimentaluntersuchungen eröffnete.

H. Goldschmidt, fährt Hantzsch fort, hat aus seinen kryoskopischen (die völlige Ionisation der Diazosalze beweisenden) Versuchen den Schluss auf die Blomstrand'schen Formeln >einfach deshalb nicht

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 150.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 275, 153.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 3135.

<sup>4)</sup> Vergl. meine frühere Notiz diese Berichte 32, 2043.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 28, 444. H.'s erste Arbeit, worin er sich der Diazoniumtheorie anschliesst, steht in diesen Berichten 28, 1734.