

403. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXVII. Autooxydationen V.

(Eingegangen am 2. Oktober 1913.)

Unsere heutige Mitteilung handelt über das Verhalten einiger Ketone und Cycloketone im Licht bei Gegenwart von Sauerstoff. Untersucht wurden: Aceton, Cyclohexanon, die drei Methylcyclohexanone und schließlich Methyl-heptenon. Der Sauerstoff wirkt auf die Verbindungen entsprechend der Hydrolyse ein, die mit Ausnahme von Methyl-heptenon, das sich im Lichte nicht hydrolysiert¹⁾ und von Aceton, gleichzeitig den Autooxydationsprozeß begleitet.

Aceton: Schon bei Gelegenheit der Hydrolyse bemerkten wir, daß das Aceton unter Einwirkung des Lichts sich oxydiert. Der gegenwärtige Versuch bestätigt dies nun in bestimmter Weise. In drei, je 2 l haltenden Kolben, die Sauerstoff enthielten, waren je 5 g Aceton in 15 ccm Wasser vom 1. Juni bis 1. November belichtet worden. Die Lösung war farblos geblieben und beim Öffnen machte sich ein geringes Ansaugen bemerkbar. Der Kolbeninhalt, der saure Reaktion hatte, wurde in der Wärme mit kohlensaurem Calcium abgesättigt. Als wir nun diese Lösung konzentrierten, bemerkten wir in dem erhaltenen Destillat einen ausgesprochenen Geruch nach Formaldehyd, der mittels der Reaktionen von Rimini noch weiter nachgewiesen wurde. Der Rückstand — 0.9 g Calciumsalz — wurde in Silbersalz verwandelt, das sich beim Umkrystallisieren stark schwärzte. Die zwei erhaltenen Fraktionen lieferten Zahlen, die mit den für essigsäures Silber berechneten übereinstimmten.

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. 64.66. Gef. 64.27, 64.25.

Cyclohexanon: Wie wir schon oben erwähnten, unterliegt das Cyclohexanon gleichzeitig der Autooxydation und Hydrolyse²⁾; infolgedessen erhielten wir hauptsächlich Adipinsäure und Capronsäure.

In 5 Flaschen von je 5 l Inhalt, die mit Sauerstoff gefüllt waren, wurden je 15 g Cyclohexanon in 100 ccm Wasser von Ende März, bis Anfang Oktober belichtet. Die Flüssigkeit enthielt nach dieser Zeit gelbe, ölige Tropfen. Beim Öffnen zeigte sich ein starkes Vakuum, und der Inhalt der Flaschen hatte eine stark saure Reaktion. Er wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und mit Äther wiederholt ausgezogen. Der so erhaltene neutrale Anteil — 46.8 g — hatte einen ranzigen Geruch, und gab die Angelische Reaktion.

¹⁾ B. 43, 1349 [1910]. ²⁾ B. 41, 1071 [1908].

Die alkalische Lösung lieferte nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und der Behandlung mit Äther einen Rückstand, der zum Teil nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Um die hierin enthaltenen beiden Säuren von einander zu trennen, haben wir sie einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Der flüchtige Anteil bestand aus normaler Capronsäure. Aus dem wäßrigen Destillat in bekannter Weise geschieden soll sie der Hauptmenge nach zwischen 204—206°. Nach Lieben¹⁾ liegt der Siedepunkt bei 205°. Das Silbersalz ergab:

$C_6H_{11}O_2Ag$. Ber. Ag 48.43. Gef. Ag 48.28.

Der Rückstand von der Destillation, etwas braun gefärbt, wurde mit Tierkohle behandelt und zur Krystallisation eingedampft. Es schied sich Adipinsäure aus, die aus Wasser weiter gereinigt, bei 152—153° schmolz. Mannich²⁾ gibt den Schmp. 149.5° an.

$C_6H_{10}O_4$. Ber. C 49.31, H 6.85.
Gef. » 49.14, » 6.91.

Aus den Mutterlaugen, die bei weiterem Einengen einen bräunlichen, dicken Sirup bilden, bekamen wir durch Behandlung mit Salpetersäure weitere Mengen krystallinischer Säure. Aus 15 g Cyclohexanon erhielten wir 4 g reine Adipinsäure.

Die drei zu unseren Versuchen verwandten Methyl-cyclohexanone stammten von der Firma Poulenc frères, Paris und waren vorher über die Bisulfitverbindung von uns gereinigt worden. Die Behandlung in allen Fällen war die gleiche, wir können uns daher die weitere Beschreibung ersparen. Ausgesetzt wurden die Verbindungen immer in 5 l haltenden Flaschen, die mit Sauerstoff gefüllt waren. Jede Flasche enthielt 15 g der Cycloketone und 100 ccm Wasser und wurde belichtet vom April bis Anfang November. Die Flaschen wiesen sämtlich beim Öffnen ein starkes Vakuum auf. Die Verarbeitung geschah in analoger Weise, wie wir dies oben beim Cyclohexanon beschrieben haben.

o-Methyl-cyclohexanon. Zur Absättigung mit *n*-kohlen-saurem Natrium des sauren Inhalts einer der Flaschen — 15 g *o*-Methyl-cyclohexanon — wurden verbraucht 92 ccm. Der Ätherauszug der neutralen Lösung (28.5 g auf 75 g angewandtes Keton) gab in geringer Menge die Angelische Reaktion. Durch Ansäuern der neutralen Lösung wurden nach der darauffolgenden Behandlung mit Äther 45 g Rohsäure erhalten.

Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil dieses Rohproduktes hatte keinen konstanten Siedepunkt: Die zuerst übergehenden Anteile ent-

¹⁾ A. 170, 92.

²⁾ B. 39, 1594 [1906].

hielten Ameisensäure; die Hauptmenge sott zwischen 220—224°; zum Schluß stieg das Thermometer bis 228°. Das Produkt, das hauptsächlich aus Önanthssäure bestehen sollte, war nicht permanganatbeständig. Es wurde in genügender alkalischer Verdünnung unter Eiskühlung mit einer 2-prozentigen Lösung von Permanganat nach und nach versetzt, bis die rote Farbe des letzteren bestehen blieb. Nach der Abscheidung des Manganschlammes erhielten wir aus der angesäuerten Lösung nach der Destillation mit Wasserdampf reine Önanthssäure, die zwischen 222—223° überging, und aus welcher das Silbersalz dargestellt wurde.

$C_7H_{13}O_4Ag$. Ber. Ag 45.57. Gef. Ag 45.73.

Die bei der Destillation mit Wasserdampf des ursprünglichen Rohsäureprodukts zurückgebliebene, bräunlich gefärbte, wäßrige Lösung wurde mit Tierkohle behandelt und das dann erhaltene Filtrat in einer Schale auf dem Wasserbad eingedampft. Beim Stehen dieses Sirups — 27 g — im vacuo über Schwefelsäure bildeten sich Krystalle, die aus Wasser weiter umkrystallisiert, bei 151° schmolzen und sich als Adipinsäure erwiesen.

$C_6H_{10}O_4$. Ber. C 49.31, H 6.85.

Gef. » 49.56, » 6.87.

Der Sirup, aus dem sich die obige Säure abgeschieden hatte, wurde nun einer Destillation im vacuo unterworfen. Unter 22 mm Druck sott die Hauptmenge zwischen 177—187°, und stellte eine dicke, zähflüssige Masse dar; die ganz zuletzt übergehenden Anteile erstarrten schon im Kühlrohr und erwiesen sich bei näherer Untersuchung als ebenfalls aus Adipinsäure bestehend.

Das Produkt bestand der Hauptmenge nach aus der von O. Wallach¹⁾ schon beschriebenen Acetyl-valeriansäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.OH$.

Wir haben versucht, sie über das Silbersalz zu reinigen, letzteres ergab bei der Analyse:

$C_7H_{11}O_3Ag$. Ber. C 33.46, H 4.38, Ag 43.02.

Gef. » 33.53, » 4.63, » 42.72.

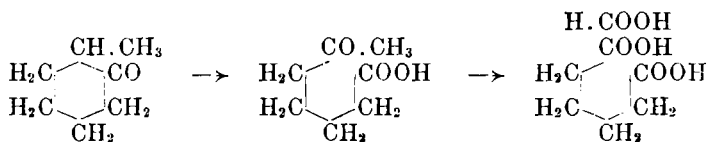
Die aus dem Silbersalz erhaltene Säure schmolz bei 31—33°²⁾. Wir haben dann auch das entsprechende Semicarbazon dargestellt; aus Essigäther gereinigt erhielten wir Krystalle, die bei 147° schmolzen. O. Wallach gibt den Schmp. 144—146° an.

¹⁾ A. 329, 377.

²⁾ O. Wallach (l. c.) erhielt einmal diese Säure im festen Zustand und um 50° schmelzend; ein andermal gelang es ihm nicht, sie krystallisiert zu erhalten.

$C_8H_{15}O_3N_3$. Ber. C 47.70, H 7.51
Gef. » 47.92, » 7.95.

In analoger Weise also, wie das Menthon¹⁾ bei der Autooxydation sich verhält, oxydiert sich unter dem Einflusse des Lichts das *o*-Methyl-cyclohexanon unter Bildung der entsprechenden Ketonensäure; letztere oxydiert sich dann ihrerseits weiter und liefert Adipinsäure und Ameisensäure:

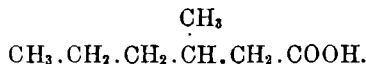


m-Methyl-cyclohexanon. Die sauren Produkte, die sich bei der Autooxydation im Licht von 15 g *m*-Methyl-cyclohexanon gebildet hatten, erforderten zu ihrer völligen Neutralisation 80 ccm *n*-kohlen-saures Natrium. Der neutrale, unveränderte Anteil betrug auf 75 g Keton: 50 g. Das *m*-Methyl-cyclohexanon wird also weniger bei der Autooxydation angegriffen als die entsprechende Orthoverbindung. Die Gesamtmenge der Rohsäuren betrug aus 105 g verwandtem Keton 39 g.

Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil dieses Rohprodukts ging fast vollständig bei 215—216° über. Wie auch aus der Analyse des Silbersalzes hervorgeht, handelt es sich um eine Heptylsäure.

$C_7H_{13}O_2Ag$. Ber. Ag 45.57. Gef. Ag 45.50.

Schon gelegentlich der Hydrolyse des *m*-Methyl-cyclohexanons²⁾ sind wir dieser Säure begegnet. Ihre Konstitution blieb damals noch ungewiß; da aber sowohl bei der Hydrolyse, wie auch bei der Autooxydation der Ring der Cyclohexanone an derselben Stelle sich öffnet, muß die Konstitution der Säure die folgende sein:

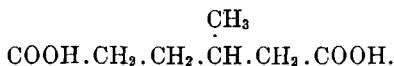


Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf wurde eingedampft, zuletzt im vacuo über Schwefelsäure, und stellte einen bräunlichen Sirup dar. Das Gewicht betrug 25 g. Nach einigem Stehen im vacuo begann die Abscheidung von Krystallen (4.6 g), die ihrerseits aus Wasser weiter gereinigt wurden. Sie schmolzen bei 97°, und erwiesen sich identisch mit der aus dem *p*-Methyl-cyclohexanon erhaltenen Dicarbonsäure, die ebenfalls den Schmp. 97° hatte. Das Gemisch beider Substanzen zeigte denselben Schmelzpunkt. Da

¹⁾ B. 42, 1513 [1909].

²⁾ B. 41, 1077 [1908].

nun die Öffnung des Ringes in dem erwähnten Cycloketon notwendigerweise eindeutig ist, so kann dieser Säure, die eine Pimelinsäure ist, nur die folgende Konstitution zukommen:



$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 52.29, » 7.59.

Der Schmelzpunkt wird für diese Säure verschieden angegeben, am meisten dem unserigen nähert sich noch der von Wagner¹⁾ angeführte: 94.5°.

Der Sirup, 19 g, der von der obigen Säure durch scharfes Absaugen getrennt worden war, enthielt außerdem ohne Zweifel noch die Oxysäure, oder besser gesagt, das entsprechende, schon von F. W. Semmler²⁾ beschriebene Lacton, welches derselbe durch Oxydation der Dicarbonsäure mit übermangansauerm Kalium darstellte. Unsere Bemühungen, es in völlig reinem Zustande abzuscheiden, waren leider nicht mit vollem Erfolge gekrönt.

Bei der Hydrolyse dieses Cycloketons beobachteten wir, wie wir schon früher erwähnten, nicht die Aldehyd-Spaltung; auch die Menge der gebildeten Heptylsäure ist wesentlich geringer, als bei den beiden andren Isomeren.

p-Methyl-cyclohexanon. Aus 90 g dieser Verbindung erhielten wir 43 g neutrales Produkt, das außer dem unverändert gebliebenen Cycloketon in geringer Menge Aldehyd enthielt, der sich mit der Angelischen Reaktion nachweisen ließ. Zur Abstumpfung der Säuren wurden gebraucht: 650 ccm *n*-kohlensaures Natrium. Das Gemisch der Rohsäuren — aus 90 g Cycloketon — betrug 35 g. Wie in den andren Fällen bestand es aus einer flüchtigen Säure, die der Hydrolyse ihre Bildung verdankte, und der gleichen Dicarbonsäure, die wir bei der Autooxydation des *m*-Methyl-cyclohexanons erhielten.

Die erstere — 6 g — sott der Hauptmenge nach bei 217—219°, und erwies sich als identisch mit der von uns schon früher beschriebenen³⁾ Heptylsäure. Ihre Zusammensetzung wurde bestätigt durch die Analyse des Silbersalzes:

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 45.57. Gef. Ag 45.66.

Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf lieferte auch in diesem Fall wieder nach genügender Konzentration einen

¹⁾ Beilstein, Supplementbd. I, 301. ²⁾ B. 25, 3516 [1892].

³⁾ B. 41, 1078 [1908].

Sirup, aus dem sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure die schon oben erwähnte, bei 97° schmelzende Pimelinsäure abschied.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 52.51, » 7.59.

Das Silbersalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_7H_{10}O_4Ag_2$. Ber. Ag 57.55. Gef. Ag 57.52.

Die bei der Autooxydation erhaltene Dicarbonsäure war, wie nicht anders zu erwarten, inaktiv.

Auch in diesem Fall enthielt das schließlich zurückbleibende sirupöse Filtrat das der Oxsäure entsprechende Lacton, dessen Gegenwart, obwohl es uns auch hier trotz vieler Bemühungen nicht gelang, es völlig rein zu erhalten, als sicher angenommen werden kann.

Die Ausbeute an den Produkten der Hydrolyse und Oxydation steht in der Mitte zwischen denen aus den beiden andren Isomeren.

Methyl-heptenon: Wir haben im ganzen 54 g Methylheptenon, und zwar in 2½-l-Kolben, die mit Sauerstoff gefüllt waren und von denen jeder 6 g Keton und 75 ccm Wasser enthielt, von Ende Mai bis Anfang November belichtet. Beim Öffnen zeigte sich ein starkes Vakuum. Der Sauerstoff war ganz verschwunden und es ließ sich Kohlensäure nachweisen. Der Kolbeninhalt stellte eine gelbliche Lösung dar, die stark saure Reaktion hatte. Der Geruch des Methylheptenons war ganz verschwunden. Zur Neutralisation der Lösung mit *n*-kohlenausem Natrium gebrauchten wir 360 ccm.

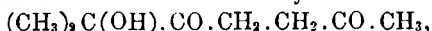
Erbitzt man nun diese Lösung auf dem Wasserbade, so geht Aceton über, das wir auch mittels der Verbindung, die es mit *p*-Bromphenyl-hydrazin bildet, nachwiesen. Aus Petroläther krystallisiert, erhielten wir farblose, bei 93—94°¹⁾ schmelzende Blätter.

Die ganze neutrale Lösung haben wir dann weiter auf dem Wasserbad im vacuo bis auf ca. 150 ccm konzentriert. Hierbei, und namentlich beim Abkühlen, scheidet sich ein dickes, bräunlich gefärbtes Öl ab, das auf Zusatz von festem kohlenausem Kalium zu der Lösung noch weiter zunimmt. Als wir die ganze Masse mit Äther behandelten, erhielten wir einen braunen Auszug, der 29.3 g wog.

Dieses Öl bestand nun, wie wir weiter zeigen werden, hauptsächlich aus dem Keton-Glykol:



und teilweise vielleicht auch aus dem Oxy-diketon:



welche man bei der Oxydation des Methyl-heptenons mit übermangansausem Kalium bzw. Chromsäure erhält.

¹⁾ Neufeld, A. 248, 95, gibt den Schmp. 93°; Tiemann und Semmler, B. 28, 2129 [1895] fanden 94—95°.

Unser Produkt gab die Pyrrolreaktion der γ -Diketone, aber auch nachdem wir es im vacuo destilliert hatten, war es uns nicht möglich, aus demselben irgend eine krystallinische Verbindung zu erhalten. Deshalb haben wir, in der Annahme, daß in ihm vorzugsweise die erstere der beiden oben erwähnten Verbindungen enthalten sei, versucht, es durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nach den Angaben von Harries¹⁾ in das Diketon zu verwandeln:



Auf diese Weise erhielten wir eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die unter 17 mm Druck bei 94–104° überging, und eine sehr intensive Pyrrolreaktion gab. Um ihre Identität festzustellen, haben wir das Semicarbazon und das Dioxim dargestellt und beide verglichen mit denselben Verbindungen, die wir, nach Harries aus dem Oxydationsprodukte des Methylheptenons mit übermangansaurem Kalium erhalten hatten.

Das Semicarbazon, aus Alkohol krystallisiert, schmolz bei 201°, und zwar sowohl unser Produkt, wie auch das durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium nach Harries aus dem Methyl-heptenon erhaltene. Harries gibt den Schmp. 197–198° an; O. Wallach²⁾ findet hingegen wie wir: 201–202°.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 23.24. Gef. N 24.00.

Das Dioxim, erst aus Wasser, dann aus Aceton krystallisiert, schmolz bei 137°; und auch hier hatten die beiden Produkte verschiedener Herkunft denselben Schmelzpunkt. Harries gibt an: 132°, Wallach: 137°.

$\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{NOH})_2$. Ber. N 16.40. Gef. N 16.60.

Von der alkalischen Lösung, die, wie wir oben beschrieben haben, durch Behandlung mit Äther von den Ketonverbindungen befreit worden war, haben wir einen kleinen Anteil mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit Wasserdampf destilliert, so lange als noch saure Flüssigkeit überging. Das Destillat wurde in das Calciumsalz verwandelt und aus demselben mit salpetersaurem Silber fraktioniert das Silbersalz ausgefällt. Alle Fraktionen aber, die beim Umkrystallisieren sich, wegen der Gegenwart von Ameisensäure, stark schwärzten, gaben Zahlen, die mit dem essigsauren Silber übereinstimmten:

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. C 14.37, H 1.79, Ag 64.66.

Gef. » 14.35, » 1.81, » 64.10, 64.37, 64.06.

Der ganze Rest der oben erwähnten alkalischen Lösung wurde dann mit Schwefelsäure angesäuert, und nun wiederholt mit Äther ausgezogen. Den stark braun gefärbten Auszug haben wir in einem Exsiccator über Ätznatron einige Zeit stehen lassen, um die Essigsäure,

¹⁾ B. 35, 1183 [1902].

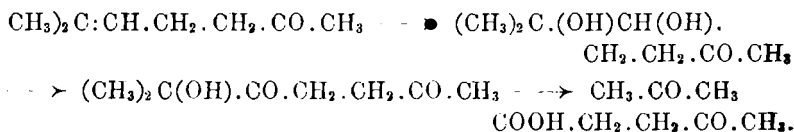
²⁾ A. 362, 264.

die darin enthalten war, völlig zu entfernen. Der Rückstand wurde in der Kälte mit Wasser aufgenommen, wobei eine braune harzartige Masse als unlöslich zurückblieb.

Die erhaltene Lösung mußte die Lävulinsäure enthalten: mit Phenylhydrazin erhielten wir indessen eine ölige Fällung, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Die wäßrige Lösung wurde daher auf dem Wasserbad eingedampft und der schließlich zurückgebliebene Sirup zweimal hintereinander im vacuo destilliert. So bekamen wir ein Öl, das bei 13 mm zwischen 144–146° übergang. Mit Phenylhydrazin gab es nun sofort eine krystallinische Fällung, die, nach dem Auswaschen aus Wasser umkrystallisiert, licht gelb gefärbte, bei 108° schmelzende Blätter lieferte. Nach E. Fischer¹⁾ ist dies der Schmelzpunkt des Lävulinsäure-phenylhydrazons:



Die Autooxydation des Methyl-heptenons im Licht verläuft also der Hauptsache nach gemäß folgendem Schema:



Die Essig- und Ameisensäure, vielleicht auch die Kohlensäure, stammen wahrscheinlich her von einer teilweisen weiteren Oxydation des Acetons.

Bei diesen Untersuchungen, die verschiedene Male unterbrochen wurden, sind wir nach einander von den DDr. Hugo v. Pestalozza, Fedro Pirani und G. B. Bernardis unterstützt worden.

Bologna, 27. Juni 1913.

404. K. A. Böttcher: Übergang von der Chinoxalin- zur Pyrazin-Reihe.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1913.)

Im Anschluß an die unter gleichem Titel erschienene Arbeit von S. Gabriel und A. Sonn²⁾ habe ich einige Versuche mit dem bisher noch unbekannten 2-Methyl-chinoxalin angestellt, die ich im Folgenden kurz beschreibe.

¹⁾ A. 236, 146.

²⁾ B. 40, 4850 [1907].