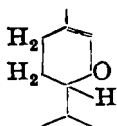


420. W. Treibs: Die Photo-polymerisation des Piperitons.

(Eingegangen am 15. August 1930.)

Im allgemeinen erleiden Aldehyde und Ketone im Licht Photolyse unter Carbonyl-Verlust. Bei cyclischen Ketonen tritt primär Aufspaltung zu einem ungesättigten Aldehyd ein; dieser kann weiterhin unter CO-Abgabe in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff übergehen, der sich seinerseits wieder leicht polymerisiert. Da auch nebenbei Selbst-Kondensation der Ketone und bei Gegenwart von Sauerstoff Autoxydation eintreten kann, sind die Verhältnisse bei den cyclischen Ketonen sehr verwickelt. Bei den ungesättigten kann außer den Reaktionen, bei denen das Carbonyl beteiligt ist, auch die Doppelbindung reagieren in Gestalt von Aufspaltung, Polymerisation und Stereo-isomerisation. Auf aliphatische Ketone mit 2 Doppelbindungen wirkt das Licht häufig dimerisierend ein, manchmal unter Bildung eines Vier-Ringes. Eine analoge Reaktion wurde unter den cyclischen Ketonen nur beim doppelt-ungesättigten Carvon¹⁾ beobachtet, das beim Belichten unter intramolekularer Absättigung der beiden Doppelbindungen in den gesättigten Carvon-campher übergeht, und beim Pyron²⁾, das ein Dimeres ergibt.

Bei der Bestrahlung der ungesättigten cyclischen Ketone: Cyclohexenon, Eucarvon, Isothujon, Verbenon und Carvenon mit der Quecksilberlampe ergaben sich sowohl in Luft, wie in Wasserstoff-Atmosphäre, komplexe Gemische von Polymerisations- und Abbau-Produkten, unter denen lediglich die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen festgestellt wurde. Eine Ausnahme bildete das Piperiton, das bei Bestrahlung mit der Quarz-Quecksilberlampe ein Gemisch von drei krystallisierten Dimeren gab. Beim späteren Vergleichs-Versuch mit Sonnenlicht wurde dagegen nur ein Dimeres gebildet, und zwar dasjenige, das bei Quarzlicht-Bestrahlung in geringster Menge erhalten worden war. Die Ursache für dieses verschiedene Verhalten ist in der abweichenden spektralen Zusammensetzung der beiden benützten Lichtquellen zu suchen. Eine Entscheidung, welche Strahlen-Bezirke dabei wirksam sind, könnte nur durch die Aufnahme des Absorptions-Spektrums des Piperitons im Violett und Ultraviolett getroffen werden. Orientierende, noch nicht abgeschlossene Versuche scheinen darauf hinzudeuten, das auch das Carvon, das bei Insolation nach Ciamician und Silber¹⁾ nur ein Dimeres, den Carvon-ampher, gibt, unter dem Einfluß des Quecksilberlichtes zwei Dimere bildet, sich also dem Piperiton analog verhält.



Piperiton

A. Bestrahlung mit Quarzlicht: 20 ccm Piperiton (über die Sulfid-Verbindung gereinigt) wurden in einem Gemisch von 60 ccm Eisessig oder Äthylalkohol und 45 ccm destilliertem Wasser gelöst und in 6 Quarzgläsern, die um eine wasser-gekühlte Quarz-Quecksilberlampe (Tauchlampe der Firma Heräus, Brenndauer vorher etwa 100 Stdn.) in 1 cm Abstand belichtet. Die Lampe wurde mit Gleichstrom von 150 Volt betrieben. Bei der Belichtung in Luft ergab sich gegenüber der Belichtung

¹⁾ Ciamician u. Silber, B. **41**, 1931 [1908].

²⁾ Paternò, Gazz. chim. Ital. **44**, I 151.

in Wasserstoff-Atmosphäre kein Unterschied in Bezug auf die Ausbeute an krystallisiertem Dimerisations-Produkt. Uranylacetat war in geringer Menge ohne Einfluß, wenn die an den Wandungen der Quarz-Gefäße entstehenden Ausscheidungen wieder entfernt wurden, bei größerer Konzentration nahm die Bildungs-Geschwindigkeit der Dimeren infolge Schirmwirkung ab. Nach mehrstündiger Belichtung, deren Dauer von dem Durchmesser der Quarzgläser abhing (bei 1 cm nach 1–2 Stdn.) entstanden Wolken von Nadelchen, die wiederholt abgesaugt wurden. Nach 19-stdg. Belichtung wurden keine Nadelchen mehr gebildet, sondern es schied sich ein gelbes Öl ab. Die flüchtigen Anteile des Reaktionsproduktes wurden mit Wasserdampf abgetrieben. Der ölige Rückstand wurde in warmem Alkohol gelöst, worauf beim Abkühlen noch eine weitere Menge von Nadelchen auskrystallisierte. Ihre Gesamtmenge pro Versuch betrug 2.5 g.

Das Produkt machte einen sehr einheitlichen Eindruck, siedete fast unzersetzt bei etwa 365° und schmolz bei 112°. Beim Versuch der Herstellung eines Semicarbazons wurde daraus ein Gemisch von Nadelchen, Würfeln und Platten erhalten, das auf einen komplexen Charakter des Bestrahlungs-Produktes hinwies. Durch vielmaliges Umkrystallisieren aus Methanol, in dem es in der Kälte sehr schwer, in der Wärme leicht löslich war, wurde das Gemisch in 3 Individuen zerlegt, deren Schmelzpunkt und Krystallform sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderten: 1. Nadeln (Schmp. 162°; C 79.3, H 10.1; Mol.-Gew. 308 nach Rast; bildeten unter den verschiedensten Bedingungen kein Semicarbazon); 2. seidenglänzende Nadeln (Schmp. 142–144°; C 79.3, H 10.0; Mol.-Gew. 317; bildeten aus warmer Methanol-Lösung ein Semicarbazon, das aus einem Gemisch von Nadelbüscheln und schimmernden, beim Liegen matt werdenden Würfeln bestand; nach wiederholtem Umkrystallisieren gaben die ersten Fraktionen bei der Semicarbazon-Bildung nur Nadeln, die letzten nur Würfel; doch zeigte der Misch-Schmp. dieser beiden Krystall-Fractionen keinerlei Depression; das Semicarbazon schmolz, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, bei 228 bis 235° unter Zersetzung; C 62.8, H 8.7); 3. Blättchen (schieden sich aus den Mutterlaugen von 2. beim Umkrystallisieren immer wieder ab, und zwar zunächst in derben Spießen; wiederholt umkrystallisiert, gingen sie in gut ausgebildete rhombische Blättchen über, Schmp. 157–159°; C 79.1, H 10.2; Mol.-Gew. 305; sie gaben kein Semicarbazon). Der Schmp. eines Gemisches von 1. und 3. zeigte im Vergleich zu den Schmelzpunkten der beiden Komponenten starke Depression.

Die 3 Individuen, in die sich das Krystall-Gemisch zerlegen ließ, sind also isomere Dimere des Piperitons ($C_{20}H_{32}O_2$: Ber. C 79.0, H 10.4; Mol.-Gew. 304). Eines davon bildet ein Semicarbazon ($C_{22}H_{38}O_2N_4$: Ber. C 63.1, H 9.1), das beim Erhitzen mit konz. wäßriger Oxalsäure-Lösung das betreffende Dimere regeneriert, bei dem also die Keton-Carbonylgruppen noch vorhanden sind. Wahrscheinlich ist demnach hier die Dimerisation an der Doppelbindung (ev. unter Bildung eines Vier-Ringes) eingetreten. Daß die beiden Dimeren 1. und 3. keine Semicarbazone gaben, beweist noch nicht, daß bei der Dimerisation die Carbonylgruppen in Reaktion getreten sind, da auch sterische Gründe deren Entstehung trotz intakter Carbonylgruppen verhindern könnten.

B. Insolation: 100 ccm Piperiton, gelöst in einer Mischung von 200 ccm Methanol und 30 ccm destilliertem Wasser wurden in Uviolgläsern (der Firma Schott & Gen., Jena) 10 Wochen (von Anfang Juni bis Mitte September mit etwa 20 sehr sonnigen Tagen) dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Flüssigkeit wurde gelb, eine Abscheidung trat nicht ein. Nach Abdestillieren des Methanols wurde der flüchtige Anteil durch Wasserdampf entfernt. Da er ziemlich konstant bei der Siedetemperatur des Piperitons überging, können niedere Abbau-Produkte nicht in faßbarer Menge entstanden sein. Die Menge des wiedergewonnenen Piperitons betrug 70 Gramm. Der nicht-flüchtige, zähe, bräunliche Anteil wurde in heißem Methanol aufgenommen, aus welcher Lösung sich schöne, weiße, seidenglänzende, lange Nadeln abschieden. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol änderte sich der Schmp. von 163° nicht. Die Gesamtmenge betrug 3 g. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Körper I der Quarzlicht-Strahlung vom Schmp. 162° zeigte keinerlei Depression. Auch konnte kein Semicarbazon erhalten werden. Das krystallisierte Produkt der Insolation des Piperitons ist also mit dem Körper I. der Bestrahlung mit Quarzlicht identisch. Der aus den Mutterlaugen erhaltene zähe, klebrige Rückstand (15 g) ging bei 13 mm Druck größtenteils von 200° bis 225° über. Aus dieser Hauptfraktion schied sich nach Versetzen mit etwas Methanol noch eine geringe Menge des krystallisierten Körpers ab.

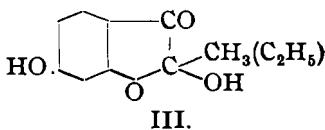
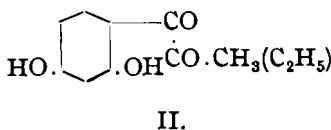
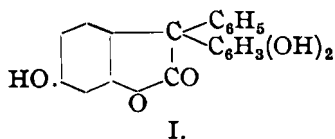
421. W. Borsche und K. Diacont:

Studien über die Synthese von Phenol-ketonen nach Hoesch (IV.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1930.)

In der I. und II. Mitteilung dieser Reihe haben Borsche, Walter und Niemann gezeigt, daß aus Aryl-glyoxylsäure-nitrilen und mehrwertigen Phenolen unter den Bedingungen der Hoeschschen Synthese entgegen den Angaben von Marsh und Stephen keine hydroxylierten Benzile entstehen, sondern Lacton-imine bzw. Lactone von Polyoxy-triphenyl-essigsäuren, im einfachsten Fall, aus Benzoylcyanid und Resorcin, z. B. das Lacton $C_{20}H_{14}O_5$ (I)¹⁾.



Dieser Reaktionsverlauf scheint jedoch auf die Aryl-glyoxylsäure-nitrile beschränkt und durch die Verkettung eines aromatischen Säure-Radikals mit .CN oder .CO. bedingt zu sein. Denn einestheils konnte Hr. Niemann das Lacton I auch aus Phenyl-glyoxylsäure und Resorcin durch Kondensation mit Chlorwasserstoff gewinnen²⁾.

¹⁾ B. 59, 462 [1926], 62, 1360 [1929].

²⁾ Über die Übertragung dieser Reaktion auf Benzil, Phenanthrenchinon, Isatin usw. werden wir bei anderer Gelegenheit berichten.