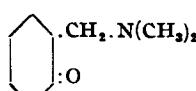


73. C. Mannich: Über „dimeres *o*-Methylen-cyclohexanon“.

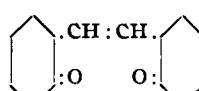
[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. März 1941.)

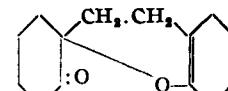
Vor längerer Zeit haben C. Mannich und Ph. Höning gefunden, daß bei einer Reaktion, welche zu 1-Methylen-cyclohexanon-(2)<sup>1)</sup> führen sollte, nicht dieses, sondern eine dimere Verbindung entstand; sie ist damals durch ein Mono-semicarbazon und ein Monoxim charakterisiert worden. Das gleiche dimere Keton ist von mir später wieder beobachtet worden, bei dem Versuch, das [Dimethylamino-methyl]-cyclohexanon (I)<sup>2)</sup> ohne Anwendung des Vakuums zu destillieren. Dabei entweicht annähernd quantitativ Dimethylamin, und aus dem Rückstand erhält man nach 2-maliger Destillation im Vakuum in guter Ausbeute das dimere Keton als ein farbloses, etwas dickflüssiges, nur ganz wenig riechendes Öl vom Sdp.<sub>14</sub> 160—161°. Kürzlich ist es auch von K. Dimroth, Resin und Zetzsche<sup>3)</sup> beschrieben worden. Die



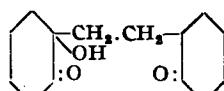
I.



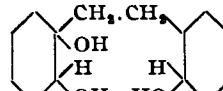
II.



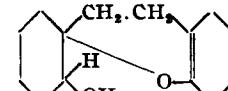
III.



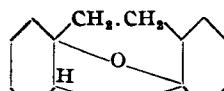
IV.



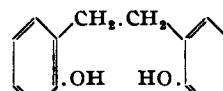
V.



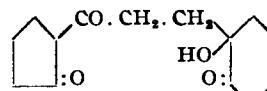
VI.



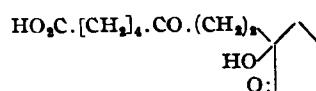
VII.



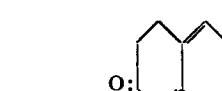
VIII.



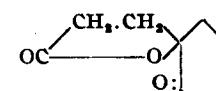
IX.



X.



XI.



XII.

am nächsten liegende Vermutung über den Verlauf der Dimerisation des als Zwischenprodukt auftretenden *o*-Methylen-cyclohexanons ist wohl, daß eine Substanz der Formel II sich bildet. Dem widerspricht, daß im dimeren Keton nur eine Carbonylgruppe nachweisbar ist. Eine genauere Untersuchung hat schließlich zu der Annahme geführt, daß dem dimeren Keton die Struktur III

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. 265, 605 [1927].<sup>2)</sup> B. 53, 1875 [1920].<sup>3)</sup> B. 73, 1399 [1940].

zuzuschreiben ist<sup>4)</sup>. Es ist demgemäß aus dem monomeren Methylencyclohexanon nach Art einer Diensynthese entstanden: das im Methylencyclohexanon enthaltene System O:CR—CR:CH<sub>2</sub> nimmt an den Enden, wie ein Dien, die (substituierte) Vinylgruppe eines zweiten Moleküls Methylencyclohexanon auf. In Übereinstimmung mit der Formel III gibt das dimere Keton mit Carbonylreagenzien nur Mono-Derivate. Ein aktives Wasserstoffatom ist nach der Methode von Tschugaeff-Zerewitinoff nicht nachweisbar, eine Hydroxylgruppe fehlt somit. Das zweite Sauerstoffatom ist vielmehr in enolätherartiger Bindung vorhanden. Wie allgemein bei Enoläthern tritt auch hier mit Säuren leicht Hydrolyse ein; schüttelt man das „dimere Keton“ mit 20-proz. Salzsäure, so verwandelt es sich in kürzester Zeit in den festen Diketoalkohol IV. Dieser gibt ein Dioxim, ein Bis-phenylhydrazon und enthält ein aktives Wasserstoffatom. (Beim Kochen mit Säuren werden die Substanzen III und IV weitgehend verändert, worüber in der folgenden Abhandlung berichtet wird.) Durch Hydrierung von IV entsteht der dreiwertige Alkohol V. Das Reduktionsprodukt ist zwar nicht einheitlich (da 2 weitere C-Atome asymmetrisch werden); eines der Stereoisomeren läßt sich aber mit befriedigender Ausbeute rein in krystallisiertem Zustand gewinnen. Die Substanz V verträgt kräftige Acetylierung, so daß ein Triessigsäureester erhältlich ist, auch können nach Tschugaeff-Zerewitinoff 3 aktive Wasserstoffatome nachgewiesen werden. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht der Diketoalkohol IV zurück, daneben tritt Adipinsäure auf. Konz. Salpetersäure liefert gleichfalls Adipinsäure, die Oxydation mit Chromsäure führt zu der Substanz IX.

Wenn man das „dimere Keton“ III katalytisch hydriert, so wird etwas mehr Wasserstoff aufgenommen, als für 2 Atome berechnet. Das Hydrierungsprodukt destilliert im Vak. als ein zähflüssiges Öl, das nach längerer Zeit krystallisiert. Die neue Substanz reagiert nicht mit Ketonreagenzien. Sie enthält ein aktives Wasserstoffatom, entwickelt in Benzol-Lösung mit Natrium Wasserstoff und gibt eine Acetylverbindung, die wieder zur Ausgangssubstanz verseifbar ist. Demgemäß ist bei der Hydrierung nicht die doppelte Bindung des Enoläthers abgesättigt worden<sup>5)</sup>, sondern die Ketogruppe wurde reduziert. Das Hydrierungsprodukt von III erhält daher die Formel VI. Durch kurzes Kochen mit alkohol. Kalilauge oder durch längeres Stehenlassen mit alkohol. Ammoniak tritt keine Veränderung ein, aber schon durch Schütteln mit 20-proz. Salzsäure wird die Substanz VI in eine isomere Verbindung umgelagert, ein Öl, das beträchtlich niedriger siedet. Die isomere Verbindung gibt weder Derivate mit Hydroxylamin und Semicarbazid, noch enthält sie ein aktives Wasserstoffatom. Sie wird durch Natrium und Alkohol nicht verändert, sie reagiert auch nicht mit Phenylmagnesiumbromid. Die Isomerisierung von VI durch Säuren ist wohl so zu erklären, daß die Enoläthergruppe

<sup>4)</sup> Nach Niederschrift wurde ich durch Hrn. Dr. K. Dimroth auf eine Arbeit von K. Fries u. E. Brandes (A. 542, 48 [1939]) aufmerksam gemacht, in der ausgeführt wird, daß es bisher nicht gelungen ist, ein o-Chinonmethid (o-Methylen-chinon) mit unsubstituierter Methylengruppe zu erhalten, sondern daß sehr schnell Polymerisation eintritt. Nach Pummerer u. Cherbuliez (B. 52, 1392 [1919]) erfolgt Dimerisation zu cyclischen Chinoläthern in ähnlicher Weise, wie sie jetzt für das o-Methylen-cyclohexanon festgestellt worden ist.

<sup>5)</sup> Über die Hydrierbarkeit von Enoläthern, s. z. B. Hückel, Theoretische Grundlagen der org. Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 503.

hydrolysiert wird, wodurch ein Ketoglykol entsteht mit benachbarten Hydroxylgruppen; nun erfolgt intramolekulare Acetalbildung. Formel VII entspricht dieser Auffassung.

Die Verbindungen VI und VII werden beim Überleiten über hoherhitzten Platinasbest dehydriert, wenigstens zum Teil. Als Reaktionsprodukt tritt in beiden Fällen *o*,*o*'-Dioxy-diphenyl-äthan (VIII) auf; aus diesem Ergebnis darf man den Schluß ziehen, daß die Substanzen III—VII das Kohlenstoffgerüst des Diphenyläthans tatsächlich enthalten. Das zu betonen scheint nicht überflüssig im Hinblick auf den jetzt zu besprechenden Verlauf der Chromsäureoxydation bei den Substanzen III—VII und im Hinblick auf den Inhalt der folgenden Abhandlung.

Wenn man die Verbindungen III—VII — verwendet wurde meist VI — in Eisessig mit Chromsäure oxydiert, so erhält man in Ausbeuten, die über 30% nicht hinausgehen, eine schön krystallisierte Substanz der Zusammensetzung  $C_{14}H_{20}O_4$ . Auch beim Durchleiten von Ozon durch eine Lösung von III in Chloroform entsteht sie. Die Substanz löst sich in kalter Lauge langsam auf, wird aber durch Säure daraus nicht wieder abgeschieden. Die alkalische Spaltung hat zu dem Ergebnis geführt, daß es sich um ein 1,3-Diketon handelt, das noch eine weitere Ketogruppe und ein tertiäres alkoholisches Hydroxyl enthält, wie es die Formel des Triketo-alkohols IX angibt. Auffällig ist, daß die Formel einen Fünfring enthält, die Ausgangsstoffe III—VII aber nicht; der Fünfring ist aber zweifellos vorhanden. Wenn man durch die alkalische Lösung von IX kurze Zeit Wasserdampf leitet, so befindet sich im Destillat Cyclopantanon (nachgewiesen als Benzylidenverbindung und als Semicarbazone); die Menge des Cyclopantanons entspricht aber nicht einem Molekül  $C_5H_8O$  auf ein Molekül IX, sondern ist nur etwa  $\frac{2}{3}$  so groß. Demgemäß findet sich im Rückstand von der Wasserdampfdestillation, neben einem Spaltstück mit 9 C-Atomen, eine Substanz, die noch alle 14 Kohlenstoffatome enthält, nämlich eine Ketosäure der Formel  $C_{14}H_{18}O_3$  (XI). Sie wird zunächst als Semicarbazone abgeschieden und durch dessen Zerlegung rein gewonnen. Die Entstehung dieser Säure ist wohl so zu erklären, daß das 1,3-Diketon IX zunächst aufgespalten wird zu einer Diketosäure X  $C_{14}H_{22}O_5$ ; dieses Zwischenprodukt verliert dann 2-mal Wasser, womit man zu der beobachteten Formel  $C_{14}H_{18}O_3$  (XI) gelangt. Der Austritt der 2 Moleküle Wasser kann in verschiedener Weise vor sich gehen. Sicher ist wohl, daß das tertiäre alkoholische Hydroxyl beteiligt ist, und daß das zweite Molekül Wasser daher stammt, daß eine der beiden Ketogruppen mit einer reaktionsfähigen Methylengruppe unter intramolekularem Ringschluß Kondensation eingeht. Da aber zu jeder der beiden Ketogruppen in passender Stellung eine reaktionsfähige Methylengruppe sich befindet, so sind zwei Möglichkeiten gegeben. Immerhin ist es wohl wahrscheinlicher, daß die im Ring befindliche Ketogruppe in Reaktion tritt. Mit einem Vorbehalt kann daher für die Ketosäure  $C_{14}H_{18}O_3$  die Formel XI oder eine ähnliche angenommen werden. Durch katalytische Hydrierung erhält man nach Aufnahme von 2 Molekülen Wasserstoff eine gesättigte Ketosäure  $C_{14}H_{22}O_3$ , die ein Semicarbazone liefert. Diese Ketosäure nimmt bei energetischer Hydrierung nochmals 2 Atome Wasserstoff auf. Die entstehende, z. Tl. krystallisierbare Säure  $C_{14}H_{24}O_3$  ist als Oxysäure aufzufassen; Lactonbildung tritt nicht ein, da es sich nach der entwickelten Auffassung um eine  $\epsilon$ -Oxysäure handelt.

Das bei der alkalischen Spaltung der Substanz IX neben Cyclopentanon entstehende Teilstück ist ein Lacton  $C_9H_{12}O_3$  von der Struktur XII, das eine Ketogruppe enthält. Es liefert ein Oxim und ein Semicarbazon, es wird durch Silberoxyd unter Aufspaltung des Ringes zu  $\gamma$ -Keto-azelainsäure oxydiert, welch letztere durch Clemmensen-Reduktion Azelainsäure ergibt. Wenn somit die Struktur des merkwürdigen Oxydationsproduktes IX aufgeklärt werden konnte, so ist es doch nicht möglich, eine klare Reaktionsfolge anzugeben, die von der Substanz IV zu dem Oxydationsprodukt IX führt. Der Übergang des 6-Ringes in den 5-Ring geht vermutlich so vor sich, daß der 6-Ring zunächst zu einer  $\epsilon$ -Ketosäure geöffnet wird, die dann den Ketopentamethylen-Ring schließt.

### Beschreibung der Versuche.

„Dimeres o-Methylen-cyclohexanon“,  $C_{14}H_{20}O_2$  (III).

Man erhitzt 20 g 2-[Dimethylamino-methyl]-cyclohexanon<sup>2)</sup> im Ölbad 5 Stdn. auf 150° und fängt das entweichende Dimethylamin über Salzsäure auf. Das entstandene rötliche, dickflüssige Öl destilliert man im Vakuum, wobei 13 g übergehen. Bei erneuter Destillation erhält man 11.5 g eines farblosen, ziemlich dickflüssigen Öls vom Sdp.<sub>14</sub> 160—161°. Es ist in Wasser unlöslich, mit organischen Lösungsmitteln mischbar; es entfärbt Brom und Permanganat.

0.2389 g Sbst.: 0.6682 g  $CO_2$ , 0.1918 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{20}O_2$  (220.16). Ber. C 76.31, H 9.16. Gef. C 76.3, H 9.0.

Das Semicarbazon schmilzt, wenn es aus 2-mal destilliertem Keton hergestellt und aus Alkohol oder Isopropylalkohol umkristallisiert wird, in Übereinstimmung mit früheren Angaben<sup>1)</sup> bei 206°, aber nur bei sehr schnellem Erhitzen; wenn man die Temperatur langsam steigert, so erhält man beträchtlich tieferen Schmelzpunkte<sup>3)</sup>. — Auch das Oxim ist bereits früher beschrieben<sup>1)</sup>; Schmp. 123°. Kocht man aber das „dime re Keton“ längere Zeit in schwach saurer Lösung mit Hydroxylamin, so erhält man nicht das Monoxim von III, sondern das Dioxim der Verbindung IV vom Schmp. 195°.

Oxydiketon,  $C_{14}H_{22}O_3$  (IV)<sup>6)</sup>.

20 g „dimeres Methylen-cyclohexanon“ (III) verreibt man etwa 10 Min. mit 50 ccm 20-proz. Salzsäure. Dabei verwandelt sich das Öl unter geringer Wärmeentwicklung allmählich in ein weißes Pulver. Man krystallisiert aus Alkohol um und erhält farblose Prismen vom Schmp. 154—155°, die in Wasser kaum, in Äther gut löslich sind.

3.564 mg Sbst.: 9.220 mg  $CO_2$ , 2.970 mg  $H_2O$ .

$C_{14}H_{22}O_3$  (238.18). Ber. C 70.54, H 9.31. Gef. C 70.6, H 9.3.

Die Substanz enthält ein aktives Wasserstoffatom:

0.1509 g Sbst.: 13.7 ccm  $CH_4$  (0°, 760 mm). Ber. 14.2 ccm  $CH_4$ .

<sup>6)</sup> Die Verbindung ist bereits von C. Mannich und R. Braun (B. 53, 1879 [1920]) als ein Nebenprodukt erhalten worden. Damals wurde vermutet, daß es sich um den Äther des Oxymethyl-cyclohexanons  $O(CH_2.C_6H_5O_2)$  handelt.

Das Dioxim entsteht durch 6-stdg. Kochen mit Hydroxylaminacetat in alkohol. Lösung. Aus verd. Alkohol krystallisiert es in Platten vom Schmp. 195°.

3.451 mg Sbst.: 7.935 mg CO<sub>2</sub>, 2.780 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1140 g Sbst.: 10.25 ccm N (21°, 761 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (268.21). Ber. C 62.64, H 9.02, N 10.45. Gef. C 62.7, H 9.0, N 10.5.

Das Bis-phenylhydrazen ist bereits früher beschrieben worden<sup>6</sup>). Es krystallisiert am besten aus Xylol, ist gelb gefärbt und schmilzt gegen 191°, doch ist der Schmelzpunkt von der Art des Erhitzens abhängig.

### Hydrierung des Oxydiketons C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (IV) zum dreiwertigen Alkohol C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (V).

Man hydriert 30 g Oxydiketon in 300 ccm Alkohol mit 0.6 g Platinoxyd bei 40°. Nach 3—4 Stdn. sind 6050 ccm Wasserstoff (4 Atome) aufgenommen, dann bleibt die Hydrierung stehen. Das Filtrat wird im Vak. von Alkohol befreit, der Rückstand in 50 ccm Essigester aufgenommen; hierbei scheiden sich bereits Krystalle ab. Nach längerem Abkühlen im Eisschrank kann man 15 g absaugen, aus dem Filtrat erhält man eine weitere Krystallisation. Das Material ist nicht einheitlich; erst durch öfters Umlösen aus Essigester erhält man eine reine Substanz vom Schmp. 154°.

4.151 mg Sbst.: 10.580 mg CO<sub>2</sub>, 3.945 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (242.2). Ber. C 69.36, H 10.82. Gef. C 69.5, H 10.6.

Die Verbindung enthält 3 aktive Wasserstoffatome:

0.1142 g Sbst.: 32.5 ccm CH<sub>4</sub>. Ber. 31.7 ccm CH<sub>4</sub>.

Durch 7-stdg. Kochen mit der 20-fachen Menge Essigsäureanhydrid entsteht ein Triacetyl-Derivat, das beim Anröhren mit Petroläther erstarrt und aus verd. Alkohol in weißen Prismen vom Schmp. 71—72° erhalten wird.

3.375 mg Sbst.: 8.075 mg CO<sub>2</sub>, 2.680 mg H<sub>2</sub>O. — 0.2408 g Sbst.: 19.99 ccm *n*<sub>15</sub>-alkohol. KOH zur Verseifung.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> (368.26). Ber. C 65.17, H 8.76, CH<sub>3</sub>.CO 35.05. Gef. C 65.2, H 8.9, CH<sub>3</sub>.CO 35.7.

### Hydrierung des „dimeren *o*-Methylen-cyclohexanons“ (VI). Umlagerung des Hydrierungsproduktes durch Säure (VII).

Eine Mischung von 78 g „dimerem Methylen-cyclohexanon“ mit 200 ccm Alkohol nimmt mit 0.4 g Platinoxyd als Katalysator rasch etwa 10 l Wasserstoff auf, d. h. etwas mehr als 2 Atome. Beim Abdestillieren des Alkohols im Vak. gehen merkliche Mengen des Reduktionsproduktes mit über. Der Rückstand destilliert bei 164—167°/12 mm als sehr dickes, zähflüssiges Öl; es löst sich kaum in Wasser, mischt sich aber mit organischen Lösungsmitteln. Das wohl nicht ganz einheitliche Öl fängt nach längerer Zeit (das erstmal nach Monaten) an zu krystallisieren. Durch Abpressen auf Ton erhält man 51 g trocknes Material, das aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. 69—70° herauskommt.

3.421 mg Sbst.: 9.510 mg CO<sub>2</sub>, 3.075 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222.18). Ber. C 75.62, H 9.98. Gef. C 75.8, H 10.1.

0.1845 g Sbst.: 21 ccm CH<sub>4</sub> (Zerewitinoff). Ber. für 1 OH 18.6 ccm CH<sub>4</sub>.

Durch 9-stdg. Erhitzen mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid wird die Substanz acetyliert. Der Ester destilliert bei 177—180°/12 mm als dickes gelbliches Öl, das bei der Verseifung das Ausgangsmaterial vom Schmp. 69—70° zurückliefert.

3.0304 g Sbst.: 22.15 ccm  $n/4$ -alkohol. KOH zur Verseifung.  
 $C_{18}H_{24}O_3$ . Ber.  $CH_3.CO$  16.28. Gef.  $CH_3.CO$  15.72.

Beim Überleiten von 2.3 g der Substanz VI (oder VII) bei 320—330° über 33-proz. Platin-Asbest in einer Wasserstoff-Atmosphäre<sup>7)</sup> werden bei einer Versuchsdauer von 4 Stdn. 430 ccm  $H_2$  abgespalten; es tritt mithin teilweise Dehydrierung ein. Der äther. Lösung des aufgefangenen Dehydrierungsproduktes (2 g) werden durch Kalilauge die phenolischen Bestandteile entzogen; im Äther bleibt viel Ausgangsmaterial. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fallen 0.24 g *o, o'*-Dioxy-diphenyläthan (VIII) aus; nach dem Umlösen aus viel Petroläther Schmp. 115°. Mischschmelzpunkt mit synthetischem Material<sup>8)</sup> ebenso.

0.1219 g Sbst.: 0.3476 g  $CO_2$ , 0.0702 g  $H_2O$ .  
 $C_{14}H_{14}O_2$  (214.11). Ber. C 78.50, H 6.54. Gef. C 78.4, H 6.5.

Wenn man die Substanz VI mit der 3-fachen Menge 20-proz. Salzsäure 7 Stdn. schüttelt, so verwandelt sie sich in ein Öl (VII). Es wird mit Hilfe von Petroläther abgetrennt und durch Destillation im Vak. als farblose Flüssigkeit erhalten; Sdp.<sub>12</sub> 146—149°, also beträchtlich niedriger als das Ausgangsmaterial.

0.1781 g Sbst.: 0.4931 g  $CO_2$ , 0.1606 g  $H_2O$ .  
 $C_{14}H_{22}O_2$  (222.18). Ber. C 75.62, H 9.98. Gef. C 75.5, H 10.1.

#### Triketo-alkohol, $C_{14}H_{20}O_4$ (IX).

Man löst 9 g der Substanz III oder VI oder VII in 30 ccm Eisessig und tropft langsam eine Lösung von 5.4 g Chromsäure in einer Mischung von 20 ccm Wasser und 100 ccm Eisessig bei 60° unter Röhren hinzu. Wenn die Reaktion nach 2—3 Stdn. beendet ist, destilliert man im Vak. fast zur Trockne, nimmt den Rückstand in 30 ccm Wasser auf und äthert erschöpfend (etwa 15-mal) aus. Der durch Schütteln mit Soda-Lösung neutral gewaschene Äther hinterläßt einen Rückstand von etwa 8 g, aus dem sich 2.8 g Krystalle abscheiden. (Die flüssig bleibenden Anteile bestehen hauptsächlich aus der Substanz VII.) Durch Umlösen aus Essigester erhält man Prismen vom Schmp. 134°. Die reine Substanz ist in Wasser schwer löslich; sie ist recht empfindlich, löst sich langsam in Laugen, wird aber daraus durch Säuren nicht wieder abgeschieden.

3.366 mg Sbst.: 8.245 mg  $CO_2$ , 2.420 mg  $H_2O$ .  
 $C_{14}H_{20}O_4$  (252.16). Ber. C 66.63, H 7.99. Gef. C 66.8, H 8.0.

Bei der Spaltung mit Lauge entstehen 3 verschiedene Stoffe: Cyclopentanon, eine Ketosäure  $C_{14}H_{18}O_3$  (XI) und ein Lacton  $C_9H_{12}O_3$  (XII). Man übergießt 3 g IX mit 10 ccm 15-proz. Kalilauge und leitet Wasserdampf durch, bis etwa 200 ccm übergegangen sind.

<sup>7)</sup> Benutzt wurde die Apparatur von M. Ehrenstein, s. Arch. Pharmaz. 269, 649 [1931].

<sup>8)</sup> Thiele u. Holzinger, A. 305, 99 [1899].

Verarbeitung des Destillats: Wenn man 3 ccm Kalilauge von 15% und 3 ccm Benzaldehyd zufügt und 2 Tage schüttelt, so scheiden sich 1.75 g Dibenzylidenverbindung des Cyclopantanons ab, entsprechend 0.6 g Cyclopantan. Schmp. 189° (aus Alkohol).

3.246 mg Sbst.: 10.460 mg CO<sub>2</sub>, 1.885 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O (260.13). Ber. C 87.65, H 6.20. Gef. C 87.9, H 6.5.

Die Abscheidung des Cyclopantanons kann auch als Semicarbazon erfolgen, indem man dem Destillat je 2 g Kaliumacetat und salzaures Semicarbazid zufügt und nach 2 Tagen im Vak. einengt. Schmp. und Mischschmp. 204°.

0.1196 g Sbst.: 30.6 ccm N (20°, 756 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> (141.11). Ber. N 29.78. Gef. N 29.7.

Verarbeitung des Destillationsrückstandes: Man macht mit Schwefelsäure kongosauer, verdünnt mit Wasser, bis die Trübung verschwindet und setzt 3 g salzaures Semicarbazid hinzu. Nach 24 Stdn. haben sich 1.2 g des Semicarbazons der Ketosäure XI abgeschieden. Das Filtrat davon wird 15 Stdn. mit Äther perforiert. Eine kleine Menge des Semicarbazons des Lactons C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> scheidet sich aus dem Äther ab. Die getrocknete äther. Lösung wird auf 3 ccm eingeeengt und der Krystallisation überlassen. Man erhält 0.8 g Lacton XII.

### Ketosäure, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (XI).

Das Semicarbazon krystallisiert aus Eisessig in Prismen, die unter Zers. bei 224° schmelzen.

3.996 mg Sbst.: 9.080 mg CO<sub>2</sub>, 2.605 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1252 g Sbst.: 15.6 ccm N (19°, 753 mm). — 0.0980 g Sbst.: 3.39 ccm  $n/10$ -KOH.

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (291.19). Ber. C 61.81, H 7.27, N 14.43. Äquiv. Gew. 291.2. Gef. „, 62.0, „, 7.3, „, 14.4, „, „, 289.

Zur Gewinnung der freien Ketosäure werden 1.2 g Semicarbazon in 6 ccm 50-proz. Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst. Man erhitzt noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, fügt dann 6 ccm Wasser hinzu und bringt die ölige Ausscheidung (1 g) durch Reiben zum Erstarren. Man trocknet auf Ton und krystallisiert aus Aceton, wobei man feine Nadeln vom Schmp. 111° erhält. Die Substanz krystallisiert auch gut aus viel Wasser. Mit essigsaurem Semicarbazid erhält man wieder das Semicarbazon vom Schmp. 224°.

3.327 mg Sbst.: 8.795 mg CO<sub>2</sub>, 2.335 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (234.14). Ber. C 71.76, H 7.75. Gef. C 72.1, H 7.8.

Wenn man die Ketosäure XI in Alkohol mit wenig Platinoxyd hydriert, so wird die Gasaufnahme wesentlich langeamer, wenn 2 Mol. H<sub>2</sub> aufgenommen sind. Man unterbricht und dunstet das Filtrat ein. Der nicht krystallisierende Rückstand gibt leicht das Semicarbazon einer Ketosäure C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, das in Wasser wenig löslich ist und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schmp. gegen 209° unter Zersetzung.

3.250 mg Sbst.: 7.235 mg CO<sub>2</sub>, 2.565 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1230 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 762 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (295.22). Ber. C 60.97, H 8.54, N 14.24. Gef. C 60.7, H 8.8, N 14.0.

Hydriert man jedoch die Ketosäure XI in Alkohol mit viel Platinoxyd (0.1 g auf 0.2 g Säure), so werden drei Moleküle H<sub>2</sub> aufgenommen. Das ein-

gedunstete Filtrat krystallisiert langsam. Aus Wasser erhält man Nadeln vom Schmp. 147°.

2.866 mg Sbst.: 7.400 mg CO<sub>2</sub>, 2.595 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (240.19). Ber. C 69.95, H 10.07. Gef. C 70.4, H 10.1.

Lacton, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (XII).

Aus Äther scheidet sich das Lacton in Prismen vom Schmp. 60° ab.

3.885 mg Sbst: 9.170 mg CO<sub>2</sub>, 2.580 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0184 g Sbst. in 0.1971 g Campher: Δ 21°. — 0.0965 g Sbst.: 5.80 ccm n<sub>10</sub>-KOH (Lacton-Titration).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 64.25, H 7.20, Mol.-Gew. 168.1, Äquiv.-Gew. 168.1.  
Gef. „ 64.4, „ 7.4, „ „ 178 „ „ 166.4.

Das Semicarbazon des Lactons bildet sich leicht. Es krystallisiert aus verd. Alkohol in Nadeln, die bei langsamem Erhitzen gegen 196° unter Zers. schmelzen.

3.557 mg Sbst.: 6.980 mg CO<sub>2</sub>, 2.080 mg H<sub>2</sub>O. — 38.9 mg Sbst.: 6.30 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N (225.14). Ber. C 53.30, H 6.72, N 18.67. Gef. C 53.5, H 6.5, N 18.8.

Auch das Oxim ist leicht zu erhalten. Es bildet Prismen (aus Wasser) vom Schmp. 124—125°.

0.1010 g Sbst.: 6.8 ccm N (20°, 751 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 7.65. Gef. N 7.8.

Zur Oxydation mit Silberoxyd zu γ-Keto-azelainsäure bereitet man mit Hilfe von 0.07 g Natriumhydroxyd eine Lösung von 0.3 g Lacton XII in 3 ccm Wasser, setzt in kleinen Anteilen eine durch Zusatz von Ammoniak klar erhaltene Mischung aus je 6 ccm 10-proz. Silbernitrat-Lösung und 10-proz. Natronlauge hinzu und erwärmt 1/2 Stde. auf dem Wasserbade. Das gelbe Filtrat wird nochmals 1/2 Stde. erwärmt, wenn es frei von Silber ist, wird es mit Schwefelsäure angesäuert und 10 Stdn. mit Äther perforiert. Aus dem getrockneten und auf 5 ccm eingedampften Ätherauszug scheiden sich bei längerem Aufbewahren in Eis 0.15 g nadelförmige Krystalle von γ-Keto-azelainsäure<sup>9</sup>) ab; aus der Mutterlauge ist noch 0.1 g zu gewinnen. Die in Wasser leicht lösliche Säure kann aus Äther umkrystallisiert werden und schmilzt dann bei 110° (Lit. 108—109°).

2.667 mg Sbst.: 5.260 mg CO<sub>2</sub>, 1.685 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (202.1). Ber. C 53.44, H 6.98. Gef. C 53.8, H 7.1.

Das Semicarbazon erhält man, wenn man je 50 mg Säure und salzaures Semicarbazid in 2 ccm Wasser löst. Es scheiden sich binnen 2 Stdn. 50 mg krystallisiert ab. Schmp. unscharf, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, bei 193—200<sup>9a</sup>) (Lit. 197°).

Die Ketoazelainsäure, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, lässt sich zu Azelainsäure reduzieren, wenn man 0.5 g mit 5 g amalgamiertem Zink und 7 ccm konz. Salzsäure kocht<sup>9</sup>). Man perforiert mit Äther und erhält aus dem Ätherrückstand allmählich Krystalle, die auf Ton getrocknet und wiederholt aus Wasser umgelöst werden. Schmp. 106°, Mischschmp. mit Azelainsäure ebenso.

Für fleißige und geschickte Unterstützung bin ich den Hrn. Dr. H. Herrmann u. Dr. K. Schulte zu Dank verpflichtet.

<sup>9</sup>) Brown u. Farmer, C. 1935 I, 3491.