

141. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die
Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone.

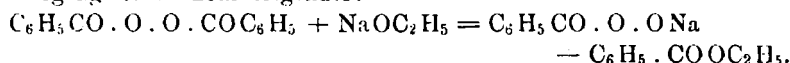
[Dritte¹⁾, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium
der Academie der Wissenschaften in München.]

Eingegangen am 17. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

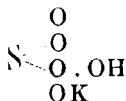
In den beiden früheren Mittheilungen haben wir die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone beschrieben und lassen nun einige nähere Angaben über die dabei entstehenden Körper folgen, denen wir eine Bemerkung über die Constitution des Caro'schen Reagens vorausschicken.

Ueber die Natur des Caro'schen Reagens.

Löst man Benzoylsuperoxyd in Aether und fügt die Lösung von der einem Atom entsprechenden Menge Natrium in Alkohol dazu, so scheidet sich ein weisser, pulvriger Niederschlag einer Natriumverbindung ab, während der Aethylester der Benzoësäure in Lösung bleibt. Diese Natriumverbindung verhält sich wie das Natriumsalz einer äusserst schwachen Säure, welche schon durch Kohlensäure als Krystallpulver aus der wässrigen Lösung abgeschieden wird. Der Vorgang ist offenbar folgender:



Dieses bisher unbekannte Monobenzoylwasserstoffsuperoxyd scheidet aus Jodkaliumlösung momentan schwarzes Jod aus und giebt mit Anilinwasser krystallisirendes Nitrosobenzol, verhält sich daher genau wie das Caro'sche Reagens. Das Acetylsuperoxyd zeigt ein ähnliches Verhalten. Die von uns in der zweiten Mittheilung gemachte Annahme, dass das Caro'sche Reagens eine den Bleikammerkrystallen analoge Zusammensetzung besitzt und der Formel



entspricht, erhält hierdurch eine experimentelle Bestätigung.

Genauere Angaben über die Eigenschaften des Benzoylwasserstoffsuperoxydes werden wir demnächst machen.

Aceton.

Wolfenstein²⁾ hat durch längere Einwirkung von Aceton auf concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd ein Acetonsuperoxyd vom Schmp. 117° dargestellt; wir haben nach der ersten Mittheilung ein bei 132—133° schmelzendes Superoxyd durch Einwirkung des Caro'schen Reagens

1) Die zwei ersten Mittheilungen: Diese Berichte 32, 3625: 33, 124.

2) Diese Berichte 28, 2265.

auf Aceton erhalten. Diese letztere Reaction erfolgt augenblicklich, man kann aber auch das Wolffenstein'sche Superoxyd augenblicklich erhalten, wenn man zu einer Mischung von ungefähr gleichen Gewichten ca. 50-procentigem Wasserstoffsuperoxyd und Aceton unter guter Kühlung concentrirte Salzsäure zufügt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von Krystallen, welche in centimetergrossen, flachen Rhomboëdern krystallisiren, die vermuthlich Krystallalkohol enthalten, da sie an der Luft verwittern. Zur Befreiung davon wurden sie mit Wasserdampf destillirt und zeigten dann den Schmp. 90—94°. Wendet man anstatt Salzsäure Schwefelsäuremonohydrat (Schwefelsäure mit einem Molekül Wasser versetzt) an, so erstarrt die Flüssigkeit ebenfalls zu einem Brei von Krystallen, die grösstentheils unscharf bei 90° schmelzen, während erst bei 105° die letzten Krystallpartikelchen verschwinden. Es entsteht hierbei also wahrscheinlich ein Gemisch von Wolffenstein's und von unserem Acetonsuperoxyd.

Das mit dem Caro'schen Reagens dargestellte, bei 132—133° schmelzende Superoxyd gab bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode Resultate, welche zeigen, dass es dimolekular ist. Um zu sehen, ob das mit Salzsäure dargestellte Superoxyd vom Schmp. 90—94° mit dem Wolffenstein'schen identisch ist, wurde davon ebenfalls eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht, welche auf Zahlen führte, die für ein trimolekulares Superoxyd stimmen. Dieser Körper ist also identisch mit dem Wolffenstein'schen.

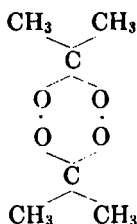
Bestimmung der Constanten für das verwendete Benzol
mit Hilfe von Naphtalin ($m = 128$).

Benzol	Naphtalin	p	c	$\frac{m \cdot c}{p}$	Constante (mittel)
29.70 g	0.4550 g	1.532	0.641 ⁰	53.6	} 52.7
	0.9190 g	3.094	1.252 ⁰	51.8	

Molekulargewichtsbestimmung der Acetonsuperoxyde.

	Benzol	Substanz	p	c	$m = \frac{52.7 \cdot p}{c}$	m (ber.)
Superoxyd vom Schmp. 132—133 ⁰	29.75 g	0.1951 g	0.656	0.237 ⁰	145.9	$(C_3H_6O_2)_2$ = 148
		0.5051 g	1.698	0.604 ⁰	148.1	
		0.9072 g	3.049	1.072 ⁰	149.9	
Superoxyd vom Schmp. 90—94 ⁰	19.09 g	0.1975 g	1.035	0.248 ⁰	219.9	$(C_3H_6O_2)_3$ = 222
		0.5608 g	2.938	0.695 ⁰	222.8	

Dem Superoxyd vom Schmp. 132—133° kommt demnach wahrscheinlich die Formel



zu und es enthält einen Sechsering, während dem Wolfenstein'schen ein Neunring zu Grunde liegen dürfte.

Ein gechlortes, polymeres Acetonsuperoxyd erhält man nach vorläufigen Versuchen, wenn man Chloraceton unter Eiskühlung mit einer Mischung von Kaliumpersulfat und Schwefelsäuremonohydrat behandelt. Das Product besteht aus einem nicht näher untersuchten Oel und aus einem festen Körper, welcher aus Methylalkohol in schiefen Prismen vom Schmp. 104—105° krystallisirt, beim Schlagen explodirt und auf Jodkaliumlösung ohne Einwirkung ist.

Menthon.

In der ersten Mittheilung ist schon angegeben worden, dass das Menthon, mit dem trocknen Caro'schen Reagens behandelt, eine sehr gute Ausbeute an Lacton liefert. Dieselbe kann noch gesteigert werden, wenn man das trockne Reagens vor dem Zusatz des Menthons mit Eisessig übergiesst. 1 g Menthon lieferte so 0.9 g rohes, krystallisirtes Lacton.

2.6-Dimethyloctan-3-ol-8-säureäthylester.

Lässt man Menthonlacton mit alkoholischer Schwefelsäure 24 Stunden stehen, so wird es quantitativ in den Aethylester der entsprechenden Oxysäure verwandelt. Diese Spaltung des Lactons findet ebenso statt, wenn man das Menthon in alkoholischer Lösung mit dem flüssigen Reagens zusammenbringt. Die Ausbeute an dem Ester ist sehr beträchtlich.

5 g Menthonlacton wurden mit 50 g Schwefelsäuremonohydrat und 35 g absolutem Alkohol 24 Stunden stehen gelassen. Nach entsprechender Behandlung wurden 5.6 g eines bei 152—155° unter 15 mm Druck siedenden Oeles von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ erhalten, welches der Aethylester der 2.6-Dimethyloctan-3-ol-8-säure ist.

0.1713 g Sbst: 0.4206 g CO_2 , 0.1712 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Ber. C 66.67, H 11.11.

Gef. » 66.96, » 11.10.

36 g Kaliumpersulfat wurden mit 110 g Schwefelsäuremonohydrat versetzt, dann unter Kühlung 70 g absoluter Alkohol zugegeben und 10 g Menthon innerhalb einer Viertelstunde unter Eiskühlung und Umrühren zugetropft. Nach einstündigem Stehen in Eis wurde das Product auf Eis gegossen, mit Aether extrahirt und das nach dem Waschen mit Wasser und Natronlauge erhaltene Oel, welches wegen der Anwesenheit von etwas Superoxyd auf Jodkalium reagirte, mit Bisulfit gewaschen und dann im Vacuum fractionirt. Neben einem kleinen menthonhaltigen Vorlauf wurden 8.7 g eines bei 136—155° unter 15 mm Druck siedenden Oeles erhalten. Die bei nochmaliger Fractionirung bei etwa 150° übergehende Flüssigkeit erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen Aethylester, lieferte bei der Analyse nahezu entsprechende Zahlen und bei der Verseifung die krystallisirende, bei 66.5° schmelzende Oxysäure. Analyse des Aethylesters:

0.1515 g Sbst.: 0.3730 g CO₂, 0.1497 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₃. Ber. C 66.67, H 11.11.

Gef. » 67.15, » 10.98.

Methylcyclohexanon.

Das Methylcyclohexanon wurde nach der von Klages¹⁾ abgeänderten Methode von Wallach aus Pulegon dargestellt. Bei dem Versuch, nach der beim Menthon angegebenen Methode mit dem trocknen Reagens und Eisessig das Lacton darzustellen, wurde nur ein stark auf Jodkalium wirkendes, einfaches Superoxyd erhalten. Das Lacton konnte auch auf andere Weise nicht in einigermaassen befriedigender Weise erhalten werden, wohl aber der Ester der entsprechenden Oxysäure.

Methylhexanolsäureäthylester.

Aus 10 g Methylcyclohexanon wurden nach der beim Menthon angegebenen Vorschrift 7.7 g eines Oeles vom Sdp. 140—146° bei 15 mm Druck erhalten. Nach nochmaliger Destillation wurde die Hauptfraction 141—142.5° bei 15 mm Druck analysirt.

0.1500 g Sbst.: 0.3432 g CO₂, 0.1373 g H₂O.

C₉H₁₈O₃. Ber. C 62.07, H 10.34.

Gef. » 62.40, » 10.17.

Methylhexanolsäure.

Bei der Verseifung des Aethylesters mit verdünnter, wässriger Natronlauge hinterblieb eine kleine Menge einer indifferenten, krystallisirenden Substanz. Die Säure ist ein Syrup, der sich leicht in

¹⁾ Diese Berichte 32, 2567.

Wasser löst und mit Ausnahme des Silbersalzes keine charakteristischen Salze liefert. Dieses krystallisirt beim Erkalten einer heissen Lösung in Nadelchen aus; seine Analyse stimmte auf die Zusammensetzung des Silbersalzes einer Methylhexanolsäure.

0.2143 g Sbst.: 0.2606 g CO₂, 0.0996 g H₂O. — 0.2332 g Sbst.: 0.0991 g Ag.

C₇H₁₃O₃Ag. Ber. C 33.20, H 5.14, Ag 42.69.

Gef. » 33.17, » 5.16, » 42.50.

Je nachdem die Lactonbildung auf der einen oder der anderen Seite des Carbonyls erfolgt, muss die Säure eine 3-Methylhexan-6-ol-1-säure oder eine 2-Methylhexan-1-ol-6-säure sein.

Diese Frage konnte wegen der Schwierigkeit der Untersuchung der aus der Oxysäure dargestellten Methyladipinsäure noch nicht entschieden werden.

Suberon.

Das vom Suberon sich ableitende Lacton besitzt ein besonderes Interesse, weil es zu der noch unbekanntten Klasse der ζ-Lactone gehört. Leider war es uns bisher nicht möglich, dieses Lacton in reinem Zustand darzustellen, da hierzu eine grössere Menge Suberon nothwendig wäre, als uns zu Gebote stand.

Im Allgemeinen entstehen bei der Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone 3 Klassen von Substanzen, einfache Superoxyde, polymerisirte Superoxyde und Lactone. Diese Körper bilden sich nun auch aus dem Suberon je nach den Bedingungen in wechselnder Menge.

Als z. B. eine Auflösung von 1 g Suberon in 15 g Eisessig zu dem aus 7 g Persulfat dargestellten trocknen Reagens unter Kühlung zugetropft wurde, erhielt man nach zweistündigem Stehen in Eis 0.15 g eines neutralen Oeles, welches zum grössten Theil aus dem Lacton bestand, da es bei der Verseifung eine reichliche Menge einer Oxysäure lieferte, die beim Erwärmen mit Jodwasserstoff in die unten beschriebene Jodönanthylsäure überging.

Viel besser gelingt dagegen die Darstellung des Aethylesters der Oxyönanthylsäure. Da der Entstehung derselben, wie oben gezeigt wurde, die Bildung des Lactons aller Wahrscheinlichkeit nach vorausgeht, ist anzunehmen, dass die Ausbeute an Letzterem nur wegen der leichten Zersetzbarkeit desselben so gering ist.

Zu einem abgekühlten Gemisch von 50 g Kaliumpersulfat mit 150 g Schwefelsäuremonohydrat und 100 g Alkohol wurden innerhalb einer Viertelstunde 10 g Suberon zugetropft. Nach zweistündigem Stehen in Eis wurde die Mischung durch Zusatz von Eis und Wasser auf 1 L verdünnt. Hierbei schied sich eine beträchtliche Menge von Krystallen ab, die abfiltrirt wurden.

Polymeres Suberonsperoxyd.

Diese Krystalle sind eine polymere Modification des Suberonsperoxyds. Die Ausbeute betrug 2.1 g, die Reinigung geschah durch Umkrystallisiren aus Aether, aus welchem die Substanz in rhombischen Blättern vom Schmp. 99—100° auskrystallisirt.

0.2104 g Subst.: 0.5086 g CO₂, 0.1767 g H₂O.

C₇H₁₂O₂. Ber. C 65.63, H 9.37.

Gef. » 65.93, » 9.33.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, destillirt beim Erhitzen im Reagensrohr unzersetzt und verpufft in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Gegen Jodkalium ist sie beständig, ebenso gegen kochende Natronlauge.

Aethylester der ζ-Oxyönanthylsäure.

Aus dem klaren Filtrat vom Superoxyd wurde der Aethylester der ζ-Oxyönanthylsäure durch Ausäthern isolirt und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Der Siedepunkt wurde bei 146—155° bei 15 mm Druck gefunden. Die Ausbeute betrug 6.2 g.

0.1424 g Subst.: 0.3239 g CO₂, 0.1302 g H₂O.

C₉H₁₈O₃. Ber. C 62.07, H 10.34.

Gef. » 62.03, » 10.16.

Der Ester ist ein in Wasser ziemlich lösliches Oel und wird durch Natronlauge leicht verseift.

ζ-Oxyönanthylsäure (Heptan-7-ol-1-säure).

Die Oxysäure mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und wird durch Ammoniumsulfat aus der Lösung als Syrup gefällt. Das Calciumsalz ist leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung. Das Zinksalz ist schwer löslich und krystallisirt in kleinen Prismen (charakteristisch). Das Bleisalz schwer lösliche Nadeln; das Silbersalz ein ziemlich schwer löslicher krystallinischer Niederschlag.

Bei der Analyse des Silbersalzes wurde etwas zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff und zu viel Silber gefunden. Dies rührt wahrscheinlich von einer durch zu weit gegangene Oxydation beigemengten Spur Pimelinsäure her.

0.2240 g Subst.: 0.2656 g CO₂, 0.0991 g H₂O. — 0.2045 g Subst.: 0.0888 g Ag.

C₇H₁₃AgO₃. Ber. C 33.20, H 5.14, Ag 42.69.

Gef. » 32.34, » 4.92, » 43.42.

7-Jodheptan-1-säure.

Kocht man die Oxysäure 10 Minuten lang mit destillirter Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich die Jodheptansäure in krystallinisch erstarrenden Oeltropfen ab. Zur Reinigung wurde die Säure wiederholt aus leichtflüchtigem Benzin umkrystallisirt und bildete dann

glänzende Blätter vom Schmp. 49—51°. Sie ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und kaltem Benzin, leicht löslich. Die entsprechend erhaltene ζ -Bromönanthylsäure ist noch leichter löslich und schmilzt bei 30—31°.

0.2644 g Sbst.: 0.3171 g CO_2 , 0.1242 g H_2O . — 0.2159 g Sbst.: 0.1966 g AgJ.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{JO}_2$. Ber. C 32.81, H 5.08, J 49.61.

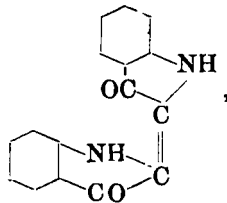
Gef. » 32.71, » 5.22, » 49.21.

Zur Ueberführung der Oxyönanthylsäure in Pimelinsäure wurde der Ester mit Natronlauge verseift, Kohlensäure eingeleitet und mit einem Ueberschuss von Permanganatlösung 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die erhaltene Pimelinsäure krystallisirte aus heissem Wasser in Blättern vom Schmp. 103—105°. Sie wurde durch Vergleichung des Calcium- und Silber-Salzes mit der normalen Pimelinsäure identificirt.

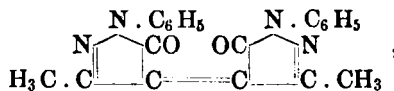
142. J. Tambor: Ueber einige Indogenide der Pyrazolreihe.

(Eingegangen am 26. März.)

Nach der Ansicht von Kesselkaul und Kostanecki¹⁾ enthält der Indigo,



einen offenen α -Naphtochinonring, und als Chromophor des Indigos ist die Atomgruppierung — $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}$ — anzusehen. Dasselbe complexe Chromophor finden wir auch in dem von Knorr²⁾ dargestellten Pyrazolblau,



das nach Knorr eine grosse Analogie in seinen Eigenschaften mit dem Indigo besitzt.

Knorr³⁾ zeigte ferner, dass das (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon ganz ähnlich wie das ψ -Indoxyl mit Aldehyden und Ketonen in Reaction tritt, und die gebildeten Condensationsproducte entsprechen

¹⁾ Diese Berichte 29, 1890.

²⁾ Ann. d. Chem. 238, 172.

³⁾ Ann. d. Chem. 238, 179.