

Will jedoch Hr. Prof. Hantzsch auf diesem Weg beharren, so muß er vor allem den experimentellen Nachweis erbringen, daß tatsächlich die Fluorescenz der für die Theorie grundlegenden Stoffe von einer Verunreinigung herrühre. Es empfiehlt sich, mit einfachen Verbindungen zu beginnen, etwa mit der Anthranilsäure, deren Alkylderivaten und Estern. Wichtige und daher geeignete Substanzen sind auch die *o*-Aminozimtsäure und ihre Ester.

### 658. C. Harries und Ludwig Tank: Über die Destillation des azelainsauren Calciums und die Bildung des Azelaons.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. November 1907.)

Mit einer Untersuchung über die Stabilität der verschiedenen Ring-systeme<sup>1)</sup> gegenüber Ozon beschäftigt, beabsichtigten wir auch das bisher noch nicht bekannte Cycloocten darzustellen. Als zweckmäßiges Ausgangsmaterial erschien uns hierzu das von Wislicenus, Mager<sup>2)</sup> und Derlon<sup>3)</sup> einerseits und Markownikoff<sup>4)</sup> andererseits beschriebene Azelaon oder Cyclooctanon geeignet.

Wir benutzten zur Bereitung des Azelaons die von diesen Forschern angegebene Methode der trocknen Destillation des azelainsauren Calciums mit der Modifikation, daß wir die Azelainsäure durch Ozonisierung der Ölsäure und Spaltung des entstandenen Ozonids mit Wasser<sup>5)</sup> herstellten. Die Versuche sind schon vor längerer Zeit begonnen worden und erst jetzt, weil sie sehr zeitraubend waren, zum Abschluß gebracht worden.

Während wir mit unserer Arbeit beschäftigt waren, sind einige Abhandlungen erschienen, die für uns das höchste Interesse besaßen. Zunächst hat Wallach<sup>6)</sup> gezeigt, daß das Cyclooctanon, welches er nach seinem Verfahren aus Suberylmethylamin durch salpetrige Säure und Oxydation des zunächst entstandenen Alkohols erhalten hat, mit dem Azelaon von Markownikoff und Wislicenus und Derlon nicht identisch ist. Während Derlon den Schmelzpunkt des Azelaonsemicarbazons zu 85° bestimmt hat, findet Wallach für Cyclooctanonsemicarbazon einen solchen von 163—164.5°. Sodann haben Willstätter

<sup>1)</sup> Vergl. Harries und Neresheimer, diese Berichte **39**, 2846 [1906].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **275**, 363 [1893].    <sup>3)</sup> Diese Berichte **31**, 1957 [1898].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **307**, 375 [1899].

<sup>5)</sup> Harries und Türk, diese Berichte **39**, 3732 [1906].

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. **353**, 327 [1907].

und Kametaka<sup>1)</sup> gezeigt, daß bei der trocknen Destillation des sebacinsäuren Calciums, welche nach Zelinsky<sup>2)</sup> zum Cyclononanon führen soll, anscheinend infolge der pyrogenen Reaktion Umlagerungen eintreten, und daß das entstehende Reaktionsprodukt neben Nonanon noch andere Ketone enthält.

Mit diesen beiden Untersuchungen stehen unsere experimentellen Befunde in bester Übereinstimmung. Da Wallach die Eigenschaften des reinen Cyclooctanons kennen gelehrt hat, so war es nicht schwer, den Nachweis zu führen, daß in den trocknen Destillationsprodukten des azelainsäuren Calciums nur sehr wenig von diesem Körper enthalten ist.

Wie nachher genau angegeben wird, besteht das »Azelaon Derlon«, welches wir über das Semicarbazon vom Schmp. 85° reinigten, aus einem Gemisch mehrerer Ketone, welche zwar eine isomere Zusammensetzung wie das Cyclooctanon besitzen, mit demselben aber nicht identisch sind. Wahrscheinlich lagert sich das zunächst gebildete Cyclooctanon bei der hohen Temperatur um in Methylsuberone und noch weiter in Dimethylcyclohexanone beziehungsweise Pentanone, deren Reinigung mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. Derartige Beobachtungen sind ja an und für sich nicht neu, denn man weiß nach Buchner, daß der Siebenring sich leicht zum Sechsring isomerisiert; es ist also nicht wunderbar, wenn der weniger beständige Achtkohlenstoffring noch leichter in niedere Homologe übergeht. Wir konstatieren hier also Beziehungen zwischen dem Verhalten des Cyclooctanons und dem Kautschuk, der doch wahrscheinlich den Achtring enthält und bei der trocknen Destillation zahlreiche Produkte liefert, die durch seine Umlagerung entstanden sein können.

### Experimenteller Teil.

Zur Darstellung der Azelainsäure wurden insgesamt 3 kg reine Ölsäure in Portionen von je 500 g ozonisiert, die in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst waren. Die Gesamtmenge war in 360 Stunden bei einem Verbrauch von 8800 l Sauerstoff und durchschnittlich 0.78 Kilowattstunden Strom für je 1 Stunde Ozonisieren in das Ölsäureozonid übergeführt. Das im Vakuum vom Chloroform befreite Ozonid wurde durch 3—4-stündiges Kochen mit je 2 l Wasser zerlegt und aus den erhaltenen Zersetzungsprodukten die Azelainsäure durch Ausschütteln mit Äther und Natriumbicarbonat nach Harries und Türk<sup>3)</sup> gewonnen. Wir erhielten schließlich 1 kg reine Azelain-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3876 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 3277 [1907].

<sup>3)</sup> loc. cit.

säure. Das daraus durch Neutralisieren mit Calciumcarbonat erhaltene azelainsaure Calcium wurde in etwa 180 Portionen zu je 5—10 g aus gewöhnlichen, mit Asbestpapier umhüllten, kleinen Rundkolben destilliert.

Das Rohdestillat wurde möglichst bald in ätherischer Lösung mit Natriumbicarbonat ausgeschüttelt und endlich durch Fraktionieren im Vakuum von den teerigen Bestandteilen befreit. Die Gesamtmenge des so gewonnenen Destillats betrug 340 g. Durch weitere Destillation bei 12 mm Druck gewannen wir hieraus eine von 55—135° siedende Hauptfraktion und einen von 135—200° übergehenden Nachlauf. Die Hauptfraktion wurde durch Destillation bei 12 mm Druck mit fünf-kügeligem Kolonnenaufsatz in folgende Teilfraktionen zerlegt:

1.	bis 75°	ca. 70 g
2	75— 85°	24 »
3.	85— 95°	21 »
4.	95—100°	8 »
5.	100—110°	14 »

Die Teilfraktion 1 wurde bei 13 mm Druck nochmals destilliert und lieferte dabei noch folgende Anteile:

1 a)	bis 50°	ca. 32 g
1 b)	50—60°	17.2 g
1 c)	60—75°	19.3 »

Die Fraktionen 1 b), 1 c), 2), 3) und 4) wurden zur weiteren Reinigung in die Semicarbazone übergeführt.

Die folgende Tabelle gibt die hierbei erhaltenen Resultate:

Fraktionen bei 12—13 mm Druck	Semicarbazone (roh)	Semicarbazone nach einmaligen: Umkrystallisieren aus 60-proz. Alkohol
1 b) 50— 60° (17.2 g)	24.5 g	15.5 g
1 c) 60— 75° (19.3 »)	38 »	21 »
2) 75— 85° ( 24 »)	27.5 »	25 »
3) 85— 95° ( 21 »)	23 »	9 »
4) 95—100° ( 8 »)	nicht fest zu erhalten	

Diese aus den verschiedenen Fraktionen erhaltenen Semicarbazone zeigten alle dieselben Löslichkeitsverhältnisse und einen sehr ähnlichen Schmelzpunkt, auch durch häufiges Umkrystallisieren wurde derselbe nicht verändert. Wir nahmen deshalb an, daß dieselben nicht verschieden, sondern sämtlich demselben Keton angehörten. Sie wurden deshalb vereint (70.5 g), umkrystallisiert und zur weiteren Reinigung des darin enthaltenen Ketons mit krystallisierter Oxalsäure (100 g) verrieben und mit Wasserdampf behandelt. Das in Äther aufgenom-

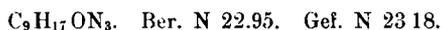
mene, dann vom Äther befreite und getrocknete Destillat lieferte beim Fraktionieren folgende Resultate:

1.	10 mm Druck	60—62.5°	16 g
2.	12 » »	62.5—67°	3.9 »
3.	12 » »	68—75°	9.3 »
4.	12 » »	75—80°	8.2 »
5.	12 » »	80—87°	2.3 »
6.	12 » »	87—100°	2.9 »

Daraus ergibt sich, daß das Semicarbazon vom Schmp. 85°, welches früher Derlon in den Händen gehabt hat und als reines Azelaonsemicarbazon ansah, keineswegs einheitlich ist.

Aus diesen Fraktionen wurden nun abermals die Semicarbazone hergestellt; man erhielt aus 1, 3, 4 wieder feste, krystallinische Körper, die sich aber in Löslichkeit und Schmelzpunkt kaum von einander unterschieden. Der Schmelzpunkt lag von 85—87.5° und änderte sich durch häufiges Umkrystallisieren nicht. Die Fraktion 6 gab hingegen kein festes Semicarbazon.

Die Analyse des Semicarbazons der Fraktion 60—62.5° lieferte folgenden Wert:



Man sieht daraus, daß es dieselbe Zusammensetzung wie das Azelaonsemicarbazon besitzt, wie bereits Derlon fand. Auch bei der Analyse der anderen Semicarbazone resultierten fast gleiche Zahlen. Um noch weiteren Aufschluß über die Natur der einzelnen Fraktionen zu erhalten, haben wir ihr Lichtbrechungsvermögen und ihr Verhalten bei der Oxydation untersucht.

Wallach hat eine sehr instruktive Zusammenstellung der Eigenschaften der Cycloketone von  $\text{C}_5$  bis  $\text{C}_8$  gegeben:

	Cyclo- pentanon	Cyclo- hexanon	Cyclo- heptanon	Cyclo- octanon
Sdp.	129	155	180	195—197
d	0.948 (20°)	0.947 (21°)	0.950 (21°)	0.9584 (20°)
nd	1.4366	1.4503	1.4604	1.4694

Wir fanden die folgenden Brechungsindices für die 6 Fraktionen des aus Derlons Semicarbazon isolierten Ketons:

1.	60—62.5° (10 mm)	$n_{d19.5}$	1.43890.
2.	62.5—67° (12 »)	$n_{d18}$	1.44248.
3.	68—75° (12 »)	$n_{d19}$	1.44899.
4.	75—80° (12 »)	$n_{d19}$	1.45603.
5.	80—87° (12 »)	$n_{d19}$	1.46201.
6.	87—100° (12 »)	$n_{d19}$	1.46941.

Da die Brechungsindices der methylierten Ketone sich von denen der nicht methylierten nur durch ein sehr geringes Inkrement unterscheiden, so kann man aus dieser Zusammenstellung entnehmen, daß in den beiden ersten Fraktionen hauptsächlich methylierte Cyclopentanone, in Fraktion 3 und 4 Cyclohexanone, in 5 Cycloheptanone und nur in Fraktion 6 Cyclooctanon enthalten ist; gerade aus dieser letzteren konnte aber kein festes Semicarbazon gewonnen werden. Auch die Siedepunkte entsprechen dieser Annahme; aus den spezifischen Gewichten kann man keine Schlüsse ziehen, da sie zu nahe bei einander liegen.

Mit diesen Beobachtungen stimmen die Ergebnisse der Oxydationsversuche, welche mit den einzelnen Fraktionen angestellt wurden, durchaus überein. Dieselben sind sowohl mit Salpetersäure nach W. v. Miller und Tschitschkin<sup>1)</sup>, wie nach Wallach<sup>2)</sup> mit Chromsäure ausgeführt worden. Wallach hat gezeigt, daß das Cyclooctanon sehr leicht und glatt durch Chromsäure zur Korksäure oxydiert werden kann. Wir fanden nun, daß alle Fraktionen 1—5 merkwürdig beständig sind, und wenn es endlich gelang, sie zu oxydieren, so konnte keine Korksäure nachgewiesen werden; es wurden weiße, krystallinische Säuren isoliert, die bei 60° zu erweichen begannen, um gegen 80° zu schmelzen; es lagen also anscheinend keine einheitlichen Körper vor. Nur die Fraktion 6, in der nach dem Brechungsvermögen Cyclooctanon enthalten sein konnte, verhielt sich bei der Oxydation verschieden. Das Keton war sehr leicht durch Salpetersäure zu zerstören, indessen konnte unter den Oxydationsprodukten bis jetzt Korksäure nicht nachgewiesen werden. Danach entsteht bei der trocknen Destillation des azelainsauren Calciums außerordentlich wenig Cyclooctanon, denn die letzte Fraktion, in der es event. enthalten sein kann, beträgt nur 2.9 g. Azelaon und Azelaol sind hiermit wohl als einheitliche Produkte nicht mehr anzusehen und aus der Literatur zu streichen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 307, 379 [1893].    <sup>2)</sup> loc. cit.