

Dieses Präparat ist danach vollkommen rein; es behält seinen Schmp. von 140° auch bei wiederholtem Umkrystallisieren bei, was deshalb zu betonen ist, weil das von Tscherniac durch Umkrystallisieren aus Benzol erhaltene, braune Produkt, von dem nur eine Schwefel-Bestimmung ausgeführt worden ist, nach seiner Angabe erst bei 144° schmelzen soll, obgleich es schon wegen seiner braunen Farbe nicht rein gewesen sein kann.

#### 447. W. Ipatiew und A. Petrow: Über pyrogenetische Zersetzung cyclischer Ketone.

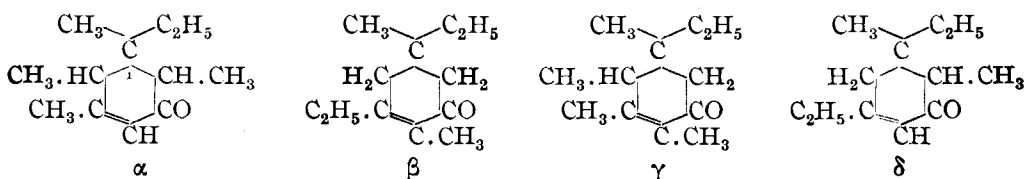
[Ans d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. in Leningrad.]

(Eingegangen am 1. November 1927.)

In früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> untersuchten wir die Zersetzung der wichtigsten Repräsentanten der Ketone mit offener Kette, des Acetons, des Acetophenons und des Benzophenons, sowie eines cyclischen ungesättigten Ketons, des Isophorons, beim Erhitzen auf 500—550° in Gegenwart von Tonerde als Katalysator. In der vorliegenden Arbeit setzten wir uns zum Ziel, die pyrogenetische Umwandlung des durch Kondensation des Methyl-äthyl-ketons entstehenden Analogons des Isophorons, des Homo-isophorons, sowie cyclischer Ketone anderer Art, mit Doppelbindungen in der Seitenkette, endlich gesättigter cyclischer Ketone zu verfolgen. In einem Hochdruck-Apparat wurden in Gegenwart von Eisenoxyd erhitzt: Homo-isophoron, 1-Methyl-cyclohexanon-2 und Pulegon. Phenole wurden dabei erhalten aus Homo-isophoron und aus Pulegon. Das Methyl-cyclohexanon erlitt nur die gewöhnliche, den cyclischen Ketonen eigentümliche, pyrogenetische Zersetzung im Sinne der zweiten Richtung, unter Abspaltung der CO-Gruppe und Bildung von Kohlenwasserstoff-Gemischen; Phenol-Bildung fand hierbei nicht statt. Diese Ergebnisse bestätigen unsere frühere Anschauung über den Mechanismus der Bildung von Phenolen aus Ketonen, nämlich, daß sie ihren Verlauf über die desmotrope Enol-Form als Zwischenstadium nimmt, wobei zur Ermöglichung der Phenol-Bildung das zu pyrogenesierende cyclische Keton eine Doppelbindung enthalten muß. Wie der mit Pulegon ausgeführte Versuch zeigt, kann hierbei die Doppelbindung auch außerhalb des Ringes sich befinden; in diesem Falle verschiebt sich wahrscheinlich die Doppelbindung unter dem Einfluß des Erhitzens und des Katalysators zunächst in den Ring.

#### Katalytische Zersetzung des Homo-isophorons.

Zum Unterschied vom Isophoron sind beim Homo-isophoron nicht nur eine, sondern 4 isomere Formen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$ ) theoretisch denkbar, wobei die durch Kondensation des Methyl-äthyl-ketons unter dem Einfluß von  $\text{NaNH}_2$  erhältlichen Isomeren, wie in der früheren Abhandlung gezeigt wurde, durch Destillation nicht getrennt werden können.



<sup>1)</sup> B. 60, 753, 1956 [1927].

Durch Erhitzen des Homo-isophorons (Gemisch der Isomeren) wollten wir feststellen: 1. ob auch das Analogon des Isophorons den gleichen Charakter der Zersetzung aufweist, wie wir ihn beim Isophoron selbst gefunden haben; 2. welche von den beiden in Stellung 1 befindlichen Gruppen, das Methyl oder das Äthyl, bei der pyrogenetischen Bildung der neuen Doppelbindung abspringt.

Das Experiment hat auf die erste Frage eine völlig bejahende Antwort erteilt; was die zweite Frage betrifft, so erlauben sowohl die niedrige Siedetemperatur des entstandenen Phenol-Gemisches als auch die Analysenergebnisse mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit zu folgern, daß hier nicht nur die in Stellung 1 befindliche Äthylgruppe abspringt, sondern daß auch die an einem anderen Kohlenstoff-Atom haftende Äthylgruppe eine Zersetzung erleidet. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen ist hier sehr gering. Beim Vergleich der pyrogenetischen Zersetzung des Homo-isophorons mit der des Isophorons können wir also die geringere Beständigkeit des ersteren und eine geringere Ausbeute an Kohlenwasserstoffen konstatieren.

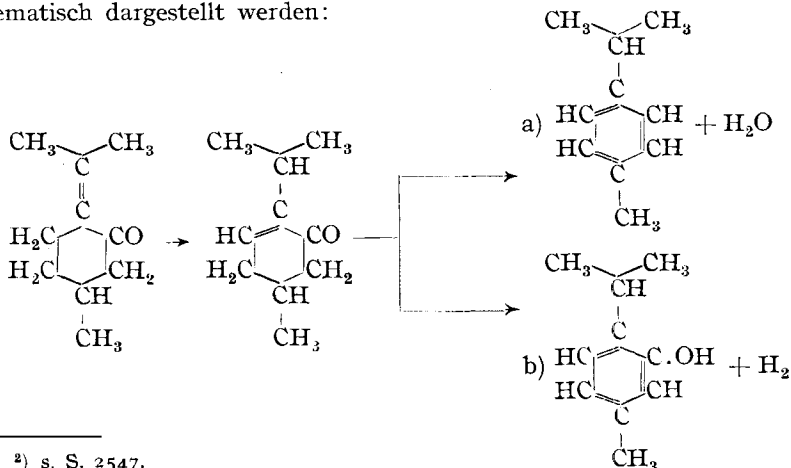
#### Zersetzung des 1-Methyl-cyclohexanons-2.

Das 1-Methyl-cyclohexanon-2 stellten wir aus 1-Methyl-cyclohexanol-2 dar; es siedete bei 162—163° und gab ein bei 191° schmelzendes Semicarbazon.

Beim Erhitzen in einem eisernen Rohr erleidet das 1-Methyl-cyclohexanon-2 erst bei 470—490° eine Zersetzung, wobei jedoch Phenole auch nicht in Spuren entstehen. Das flüssige Reaktionsprodukt stellte nur ein Kohlenwasserstoff-Gemisch dar, das nach seiner Zusammensetzung den früher von Ipatiew<sup>2)</sup> untersuchten Produkten der Zersetzung des Cyclohexans sehr nahe stand. Sehr charakteristisch für diesen Fall (Zersetzung des gesättigten cyclischen Ketons) ist eine äußerst geringe Ausbeute an Toluol. Es sei hier noch die Entstehung einer geringen Menge hochsiedender, vorläufig nicht näher untersuchter Kondensationsprodukte verzeichnet.

#### Zersetzung des Pulegons.

Das Pulegon erlitt beim Erhitzen in einem eisernen Rohr schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur, nämlich bei 380—400°, Zersetzung. Unter den Produkten wurden bei 196—220° siedende Phenole (kein Thymol), cyclische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sowie Cymol gefunden. Die Entstehung des letzteren dürfte wohl der von uns früher verzeichneten Entstehung des Mesitylens aus Isophoron völlig analog sein. Es können demnach für das Pulegon die beiden Hauptrichtungen der Zersetzung folgendermaßen schematisch dargestellt werden:



<sup>2)</sup> s. S. 2547.

Das Fehlen des Thymols in den Reaktionsprodukten ist anscheinend durch weitere Einwirkung der hohen Temperatur auf dieses Phenol zu erklären. Tatsächlich zeigte ein Sonderversuch, bei welchem Thymol auf 400° erhitzt wurde, daß es sich bei dieser Temperatur in ein kompliziertes Phenol-Gemisch verwandelt, dessen eine Hälfte bei 200–220° abdestilliert werden kann. Die dritte Zersetzungs-Richtung, Abspaltung der Carbonylgruppe und Entstehung von cyclischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, bildet beim Methyl-cyclohexanon die Haupttrichtung, spielt aber beim Pulegon, wie auch beim Isophoron, nur eine untergeordnete Rolle.

### Beschreibung der Versuche.

1. Versuch: 90 g Homo-isophoron (Fraktion vom Sdp.<sub>15</sub> 129–133°) wurden im eisernen Rohr des Hochdruck-Apparates in Gegenwart von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 Stdn. auf 470–480° erhitzt. Es wurde bedeutende Kohle- und Gas-Bildung beobachtet. Die Gasanalyse ergab:

CO<sub>2</sub> 5.06 %, CO 4.1 %, H<sub>2</sub> 4.4 %, C<sub>11</sub>H<sub>2n+2</sub> 86.6 %.

Es wurden 14 g Phenole vom Sdp. 210–225° und 5 g Kohlenwasserstoffe vom Sdp. 60–240° erhalten. Die Analyse der Phenol-Fraktion gab Werte, die annähernd dem Xylenol entsprechen:

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 78.6, H 8.19. Gef. C 78.24, H 8.62.

Die Bromide dieser Phenole schmolzen, im Gegensatz zu dem Bromid des aus Isophoron erhaltenen Phenols, in weiten Grenzen, 135–150°, was darauf deutet, daß die Phenol-Fraktion hier, wie auch zu erwarten war, ein Phenol-Gemisch darstellt.

2. Versuch: 70 g 1-Methyl-cyclohexanon-2 und 3 g Eisenfeile wurden 2 Stdn. auf höchstens 470–490° erhitzt. Der Maximaldruck betrug 125 Atm. Es hatten sich 36 g einer dunkelfarbigem Flüssigkeit gebildet; der Rest entfiel auf Kohle und Gase. Die Gasanalyse ergab:

CO<sub>2</sub> 13.4 %, CO 17 %, H<sub>2</sub> 4.2 %, C<sub>11</sub>H<sub>2n+2</sub> 66 %.

Als das Reaktionsprodukt destilliert wurde, ergaben sich 22 g einer zwischen 40° und 200° siedenden, beweglichen, schwach-gelblichen, scharf nach Amylenen riechenden Flüssigkeit. Den Rest bildeten anscheinend höhere Kondensationsprodukte; er zersetzte sich beim Destillieren und verharzte an der Luft. Phenole konnten nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden. Der Versuch wurde unter denselben Bedingungen mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wiederholt, das Ergebnis war das gleiche.

Ungefähr 70 g der zwischen 40° und 200° siedenden Flüssigkeit wurden mehrfach unter Zuhilfenahme eines Dephlegmators destilliert; es erwies sich jedoch als unmöglich, das Gemisch durch Fraktionierung zu trennen. Die Behandlung mit Schwefelsäure zeigte, daß im Gemisch etwa 40% ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten waren. Die in Schwefelsäure unlöslichen Kohlenwasserstoffe wurden in Fraktionen geteilt, deren Analyse zur Schlußfolgerung führte, daß sie hauptsächlich aus einem Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe mit sehr geringem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen (Toluol) bestanden.

C<sub>11</sub>H<sub>2n</sub>. Ber. C 85.62, H 14.38.

<sup>2)</sup> W. Ipatiew und N. Dowgelewitsch; B. 44, 2987 [1911]; vergl. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 1435 [1911] (C. 1911, II 1779). — Die betr. Angaben sind später von Jones, Journ. chem. Soc. London 107, 1582 [1915], bestätigt worden.

Gef. I. Fraktion:	Sdp. 60—85°.	$n_D^{18} = 1.4080$ ;	$d_{25}^{25} = 0.7294$ .	C 86.12,	H 14.27.
II. „ :	„ 85—100°.	„ = 1.4291;			
III. „ :	„ 100—120°.	„ = 1.4378;	„ = 0.7862.	„ 86.55,	„ 12.91.
IV. „ :	„ 120—150°.	„ = 1.4530;			
V. „ :	„ 150—200°.	„ = 1.4631;	„ = 0.8308.	„ 87.21,	„ 12.59.

Eine Nitrierung der dritten Fraktion gab nur sehr geringe Mengen Dinitro-toluol.

3. Versuch: 70 g Pulegon von Kahlbaum wurden 1½ Stde. auf höchstens 380—400° erhitzt. Der Maximaldruck betrug 50 Atm. Erhalten wurden 40 g einer stark verharzten Flüssigkeit. Abdestilliert wurden 22 g zwischen 40° und 230°; der Rest bildete einen verharzten Rückstand. Von den 22 g, die abdestilliert werden konnten, waren 15 g Kohlenwasserstoffe und 7 g Phenole. Die Gasanalyse ergab:

CO<sub>2</sub> 7.5%, CO 22%, C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> 71%.

Die Phenol-Fraktion ging bei 196—220° über. Die van Italiesche Reaktion<sup>3)</sup> zeigte, daß kein Thymol zugegen war. Ein Sonderversuch, bei dem Thymol in Gegenwart von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Wasserstoff auf 400° erhitzt wurde, lehrte, daß das Thymol unter diesen Bedingungen in ein kompliziertes Gemisch von vorwiegend niedriger siedenden Phenolen verwandelt wird. Die Kohlenwasserstoffe bestanden zu 30% aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Nach deren Abtrennung durch Schwefelsäure wurden die übrigbleibenden Kohlenwasserstoffe in Fraktionen (I: 70—100°, II: 100—120°, III: 120—150°, IV: 150—180°) geteilt. Die Untersuchung der 3 ersten Fraktionen zeigte, daß sie — in völliger Analogie mit den entsprechenden Fraktionen aus dem mit Methyl-cyclohexanon ausgeführten 2. Versuch (s. o.) — vorwiegend aus gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen bestanden. Die Untersuchung der IV. Fraktion ergab, daß sie hauptsächlich aus Cymol bestand.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 88.02, H 11.54;  $n_D^{18} = 1.4768$ .

Beim Bromieren nach Gustavson wurde Pentabrom-toluol (Schmp. 282°) erhalten:

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>5</sub>. Ber. Br 82.13. Gef. Br (nach Carius) 82.51.

#### 448. A. Petrow:

#### Über die katalytische Kondensation des Methyl-äthyl-ketons.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. in Leningrad.]  
(Eingegangen am 1. November 1927.)

Bei früheren Arbeiten von W. Ipatiew und mir<sup>1)</sup> über die Kondensation von Aceton in Gegenwart von Tonerde bei hohen Temperaturen und Drucken hatte sich herausgestellt, in wie bedeutendem Maße der Druck den Charakter der Kondensation beeinflußt: bei hohem Druck kommt man zu wesentlich anderen Ergebnissen, als wenn man die Reaktion unter gewöhnlichem Druck durchführt. In der vorliegenden Arbeit wurde nunmehr das Verhalten des nächsten Aceton-Homologen, des Methyl-äthyl-ketons, untersucht. Bei Zimmer-Temperatur, unter dem Einfluß der üblichen

<sup>3)</sup> Arch. Pharmaz. 27, 228.

<sup>1)</sup> W. Ipatiew und A. Petrow, B. 59, 2035 [1926], 60, 753 [1927].