

108. Wilhelm Treibs: Zur Wärme-Behandlung cyclischer Ketone.

[Aus d. Zentrallaborat. d. Akt.-Ges. Lignose.]

(Eingegangen am 18. Februar 1928.)

Ipatiew und Petrow haben 1927 in 3 Abhandlungen die Kondensation und Zersetzung von Ketonen unter dem Einfluß erhöhter Temperaturen und Drucke behandelt¹⁾. Die nachfolgende Arbeit beschränkte sich von vornherein auf die Einwirkung höherer Temperaturen und Drucke auf cyclische Ketone und suchte die Entstehung von Cymol und Phenolen aus letzteren zu erforschen. Sie wurde im März 1927 begonnen und war, als Ipatiew in seiner letzten Abhandlung²⁾ die Ergebnisse ähnlicher Versuche über das Cyclohexanon, Methyl-cyclohexanon und Pulegon veröffentlichte, bis auf einige abschließende Versuche über die Veränderung von Campher bei hohen Temperaturen beendet.

Die Ketone wurden in einem Hochdruck-Autoklaven von 500 ccm Inhalt zusammen mit dem halben Gewicht zerkleinerter unglasierter Tonscherben (Tonteller) erhitzt. Die Tonscherben sollten eine evtl. eintretende Wasser-Abspaltung katalytisch begünstigen. Es konnten folgende Veränderungen festgestellt werden:

a) Polymerisation von 2 und 3 Mol. unter Austritt von Wasser und Bildung ungesättigter, höhermolekularer Ketone und Kohlenwasserstoffe, z. B.: $2 C_{10}H_{16}O - H_2O = C_{20}H_{30}O$. Fall a stellt die bekannte Kondensation von Ketonen dar.

b) Bildung von Phenolen, besonders bei hohen Temperaturen: $C_{10}H_{16}O - H_2 = C_{10}H_{14}O$.

c) Bildung von Cymol: $C_{10}H_{16}O - H_2O = C_{10}H_{14}$. Die Fälle b und c wurden bereits in der speziellen Anwendung auf das Pulegon von Ipatiew erwähnt³⁾.

d) schließlich wurde beim Fenchon und Campher die Entstehung gesättigter Kohlenwasserstoffe C_9H_{16} festgestellt: $C_{10}H_{16}O - CO = C_9H_{16}$. Fall d entspricht der Abspaltung von Kohlenoxyd aus Benzaldehyd, die beim Überleiten über Tonscherben nach Angaben der Literatur bei Rotglut, nach eigenen Versuchen von etwa 550° ab, erfolgte.

Die Aufarbeitung geschah folgendermaßen: Zunächst wurde das Reaktionsgemisch durch Destillation in 3 Fraktionen a) bis 120°, b) von 120—250°, c) über 250° geteilt. Nach Feststellung der Anwesenheit von Phenolen wurden b und c mit 5-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Das unveränderte Keton wurde 1. soweit es reagierte, mit saurem Sulfit (z. B. Cyclohexanon), oder 2. mit Semicarbazid-Lösung (z. B. Campher) soweit wie möglich entfernt, oder 3. durch Reduktion in den Alkohol verwandelt und über den Borsäure-ester aus dem Kohlenwasserstoff-Gemisch abgetrennt (Fenchon). In allen Fällen wurden die Kohlenwasserstoffe schließlich nochmals längere Zeit über Natrium erhitzt und sorgfältig fraktioniert. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurden in den einzelnen Fraktionen durch Brom-Titration ermittelt und durch Oxydation mit kalter Kaliumpermanganat-Lösung oder durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure oder Oleum entfernt. Der Nach-

¹⁾ B. 60, 753, 1956, 2545 [1927]; Petrow, B. 60, 2548 [1927].

²⁾ B. 60, 2548 [1927].

³⁾ B. 60, 2546 [1927].

weis der Cymole geschah durch Überführung in *p*- bzw. *m*-[α -Oxy-isopropyl]-benzoesäure oder das Anhydrid der letzteren⁴⁾.

Beschreibung der Versuche.

Cyclohexanon.

Bei 250° erfolgte die Veränderung nur langsam, bei 300° waren nach 6-stdg. Erhitzen etwa 25% höhere Polymerisationsprodukte entstanden, in denen Cyclohexyliden-cyclohexanon, C₁₂H₁₈O⁵⁾, den Hauptanteil bildete. (Sdp. 274–278°, $d^{20} = 0.9880$; Semicarbazon, Schmp. 178–180° und Analyse.) Aus den höheren Fraktionen krystallisierte Triphenylen-dodekahydrid aus. (Nadeln aus Benzol, Schmp. 226°, Analyse.) Bei längerem Erhitzen auf 250° war nach 18 Stdn. $\frac{1}{3}$, nach 30 Stdn. $\frac{1}{2}$ des Keton-Sauerstoffes als Wasser abgespalten. Auch bei Abwesenheit von Tonscherben trat dieselbe Kondensation, wenn auch langsamer, ein. Höhere Temperatur bewirkt also die gleiche Veränderung dieses Ketons wie die von Mannich und Wallach angewandten Kondensationsmittel.

Niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe entstanden nur in geringer Menge in denen Cyclohexen (Sdp. 80–86°, $d^{20} = 0.8114$, Analyse und Titration mit Brom; nur öliges, kein krystallisierendes Dibromid) nachgewiesen wurde. Gase, insbesondere Kohlenoxyd, bildeten sich bei 250° noch nicht, wohl aber in erheblicher Menge bei 3-stdg. Erhitzen auf 350°, wobei wieder, wie oben, die Bildung von Cyclohexen nachgewiesen werden konnte. Bei längerem Erhitzen auf diese Temperatur (7 Stdn.) ging die Kohlenoxyd-Bildung zurück, und es bildeten sich niedrigsiedende, vorwiegend gesättigte Produkte, aus deren Gemisch ein gesättigter Kohlenwasserstoff C₆H₁₂ (wohl Cyclohexan) (Sdp. 74–80°, $d^{20} = 0.7810$, Analyse) in größerer Menge gewonnen wurde. Vollkommen gesättigt (gegen Oleum und Kaliumpermanganat beständig).

Methyl-cyclohexanon.

Dieser Kohlenwasserstoff — die Versuche wurden mit einem Gemisch der 3 Isomeren durchgeführt — erwies sich als wärme-beständiger als Cyclohexanon und spaltete bei 300–350° noch kein Kohlenoxyd ab. Ein dimolekulares, ungesättigtes Keton C₁₄H₂₂O (Sdp. 290–293°, Sdp.₂₀ 160–164°, $d^{20} = 0.9771$, Analyse) wurde bei diesen Temperaturen in erheblicher Menge erhalten. (Ein krystallisierendes Semicarbazon wurde nicht daraus gewonnen.) Daneben entstanden hochsiedende, stark ungesättigte Verbindungen, deren höchstsiedende Anteile sauerstoff-frei waren. In den in geringer Menge vorhandenen niedrigsiedenden Anteilen wurde Methyl-cyclohexen, C₇H₁₂ (Sdp. 105–110°, $d^{20} = 0.8050$, Analyse und Brom-Titration) nachgewiesen.

Bei 375–400° trat Kohlenoxyd-Abspaltung ein unter Bildung niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe, die sich als überwiegend gesättigt erwiesen.

Während vor Eintreten der Kohlenoxyd-Abspaltung beim Cyclohexanon und Methyl-cyclohexanon nur wenig niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe von überwiegend ungesättigtem Charakter entstanden, wurden bei höherer Temperatur unter Kohlenoxyd-Abspaltung reichlich niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe von überwiegend gesättigtem Charakter erhalten. Beim Erhitzen der zunächst bei niedriger Temperatur entstandenen Polymerisations-

⁴⁾ Wallach, A. **264**, 10, **275**, 157, **284**, 324.

⁵⁾ Mannich, B. **40**, 157 [1907]; Wallach, A. **369**, 99; B. **29**, 2965 [1896].

produkte auf höhere Temperatur trat ebenfalls die 2. soeben beschriebene Reaktionsform, Abspaltung von Kohlenoxyd und Bildung überwiegend gesättigter, niedrig siedender Kohlenwasserstoffe, ein.

Piperiton ($d^{20} = 0.934$, Sdp. 236°).

Die Vorversuche wurden, wie bei allen Ketonen, durch Überleiten über Tonscherben im elektrischen Ofen unternommen, wobei naturgemäß infolge der kurzen Einwirkung höhere Temperaturen als im Autoklaven notwendig waren und eine größere Zersplitterung des Moleküls eintrat. Bei etwa 450° wurde ein kornblumenblaues Destillat erhalten⁶⁾, bei 500° verschwand die Farbe. Außerdem wurde die Isopropylgruppe (Bromid, Sdp. 141°) abgespalten. Im Hochdruck-Autoklaven trat von 400° ab Kohlenoxyd-Abspaltung ein. Nach 3-stdg. Erhitzen bei 420° war $\frac{1}{5}$ des Keton-Sauerstoffes als Kohlenoxyd abgespalten. In dem Reaktionsprodukt wurde *p*-Cymol nachgewiesen. 17% des angewandten Piperitons wurden in Form von Phenolen vom Sdp. $200-240^{\circ}$ gewonnen. In der Phenol-Fraktion $200-215^{\circ}$ war *m*-Kresol (Benzoylverbindung, Schmp. 54°) enthalten. In der Fraktion $225-240^{\circ}$ wurde Thymol (Phenyl-urethan, Schmp. 108° und Farbreaktionen) nachgewiesen, doch konnte diese Fraktion nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß sich das *m*-Kresol aus dem zunächst entstandenen Thymol erst bildete, wurde Thymol mehrmals bei 500° über Tonscherben geleitet und zerfiel hierbei in *m*-Kresol (Nachweis als Benzoylverbindung, Schmp. 54°) und Propylen (Nachweis als Bromid vom Sdp. 141°). Carvacrol zersetzte sich analog, doch schien die Isopropylgruppe schwerer abspaltbar zu sein als beim Thymol. Noch fester saß sie am Cymol, bei dem sie erst bei etwa 600° langsam abgespalten wurde unter Entstehung von Benzol.

Aus Carvon wurden durch 6-stdg. Erhitzen auf 450° 25% Phenole vom Sdp. $190-235^{\circ}$ erhalten. Die höher siedenden Phenol-Anteile enthielten Carvacrol (Phenyl-urethan, oft umkrystallisiert, Schmp. 132° ; mit Carvacrol-Phenyl-urethan keine Schmelzpunkts-Depression).

Aus Citronellal wurden durch 3-stdg. Erhitzen auf 420° sehr geringe Mengen Cymol und Phenole vom Sdp. $190-215^{\circ}$ erhalten, die nicht weiter charakterisiert wurden.

Fenchon.

Dieses Keton erwies sich als sehr beständig gegen thermische Einwirkung, außerordentlich viel beständiger als Campher (siehe unten). Nach 12-stdg. Erhitzen auf 450° war noch ein sehr erheblicher Teil des Ketons unverändert. Kohlenoxyd wurde oberhalb 400° abgespalten, nach 15 Stdn. z. B. $\frac{1}{5}$ des vorhandenen Keton-Sauerstoffes. Die Abspaltung von Wasser erfolgte sehr unregelmäßig und betrug bis zu $\frac{1}{4}$ des Keton-Sauerstoffes. Phenole entstanden in verhältnismäßig geringer und wechselnder Menge. Bei 450° wurden nach 8-stdg. Erhitzen etwa 5%, nach 16 Stdn. 10% erhalten. a) $190-220^{\circ}$ ($d = 0.9941$), b) $228-235^{\circ}$ ($d = 0.9870$); b ergab Carvacrol-Reaktionen.

Zur Abtrennung der Kohlenwasserstoffe von unverändertem Fenchon wurde letzteres zu Fenchylalkohol reduziert und über den Borsäure-ester

⁶⁾ Treibs und Schmidt, B. 60, 2328 [1927].

entfernt. Nach langem Erhitzen über Natrium, das hier und beim Campher besonders wichtig ist, und häufigem Fraktionieren, wurden 2 Kohlenwasserstoffe als Hauptprodukte isoliert.

a) *m*-Cymol (Sdp. 175–180°, $d = 0.8573$, Analyse $C_{10}H_{14}$). Die durch Oxydation (siehe oben) erhaltene Säure fiel beim Fenchon und Campher zunächst meist ölig aus und wurde erst bei längerem Stehen oder noch besser durch Wasserdampf-Destillation fest erhalten. Schmp. 120–124° (Titration mit Kalilauge stimmte auf $C_{10}H_{12}O_3$). Nach Wasserdampf-Destillation oder Erhitzen der Lösung betrug der Schmp. 98–100° (Anhydrid der *m*-[α -Oxyisopropyl]-benzoesäure).

b) In geringerer Menge ein Kohlenwasserstoff-Gemisch vom Sdp. 130–140°, $d^{20} = 0.7964$). Durch Kaliumpermanganat-Lösung oder konz. Schwefelsäure wurde daraus $\frac{1}{3}$ als ungesättigt entfernt. Die Analyse des gesättigten Anteiles entsprach der Formel C_9H_{16} ($d^{20} = 0.7857$).

Aus der Brom-Titration und durch Vergleich der Analyse und Dichte der ursprünglichen Fraktion 130–140° mit dem vorstehend erwähnten gesättigten Kohlenwasserstoff ließ sich die Formel des ungesättigten Anteils obiger Fraktion zu C_9H_{14} mit einer Doppelbindung errechnen. Die höheren Polymerisationsprodukte vom Sdp. 220–370° erwiesen sich als ungesättigt. Ihr Sauerstoff-Gehalt nahm, wie folgende 3 Fraktionen samt Analysen zeigen, mit steigendem Siedepunkt ab, ebenso ihre Drehung:

Sdp.	C	H	Dichte	Drehung
220–230°	—	—	0.9453	+ 12.2
250–260°	83.1	10.2	0.9601	+ 0.6
340–365°	90.7	9.5	1.0016	0

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat konnten aus diesen Fraktionen bisher keine definierten Säuren erhalten werden. Auch gaben sie nach wochenlangem Stehen keine Semicarbazone.

Campher.

Campher blieb erst nach 60-stündiger Erhitzung auf 320° flüssig. Bei 380° erfolgte Abspaltung von Kohlenoxyd, und das Reaktionsprodukt blieb bereits nach kurzem Erhitzen flüssig. Nach Abspaltung von maximal etwa $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Keton-Sauerstoffes in Form von Kohlenoxyd ließ die CO-Abspaltung nach, und es wurden vorwiegend leicht flüchtige, gesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet. An Phenolen waren bei 420° nach 6 Stdn. etwa 8%, nach 14 Stdn. 15% entstanden. Sie wurden fraktioniert: a) 190–210°, $d^{20} = 1.007$, b) 230–240°, $d^{20} = 0.981$. In a wurde *m*-Kresol nachgewiesen (Schmp. der Benzoylverbindung 54°), während b überwiegend aus Carvacrol (Analyse; Phenyl-urethan: Seidenweiche Nadeln, nach häufigem Umkrystallisieren Schmp. 136°) bestand.

Die Reinigung und der Nachweis des Cymols wurden außerordentlich durch Verbindungen erschwert, deren Sdp. wenig oberhalb dem des Cymols lag, und die nur durch tagelanges Erhitzen über Natrium entfernt werden konnten. Die aus den erhaltenen Natrium-Verbindungen regenerierten Kohlenwasserstoffe zeigten folgende Konstanten: Sdp. 188–198°, $d^{20} = 0.8797$, Analyse: 88.1% C, 11.3% H. Gegen kalte Kaliumpermanganat-Lösung waren sie sehr beständig. Durch Oxydation konnten keine definierten Säuren erhalten werden.

Die Fraktion 175–180° erwies sich als Gemisch von *p*- und *m*-Cymol ($d^{20} = 0.8560$). Bei der Gewinnung der durch Oxydation erhaltenen Säure traten dieselben Schwierigkeiten in erhöhtem Maße auf wie oben beim Fenchon beschrieben. Analog wie dort wurde neben dem Cymol in geringerer Menge ein niedrigsiedender gesättigter Kohlenwasserstoff C_9H_{16} , der nach Pinen roch, erhalten (Sdp. 136–142°, $d^{20} = 0.8104$, Analyse).

Aus den von Phenolen befreiten Anteilen des 10 Stdn. auf 420° erhitzten Camphers konnte durch Erhitzen mit Natrium oder durch Reduktion und Isolierung über den Borsäure-ester ein Keton herausgearbeitet werden, dessen sämtliche, bisher untersuchte Derivate, sowie physikalische Eigenschaften auf Fenchon zuträfen. Nach obigen Methoden wurde zunächst der entsprechende Alkohol im Gemisch mit Borneol erhalten. Das Gemisch war flüssig und zeigte den schimmel-artigen, charakteristischen Geruch des Fenchylalkohols. Nach oft wiederholtem Fraktionieren und Absaugen der höher siedenden, fest werdenden Anteile hatte der Alkohol, der sich als inaktiv erwies, folgende Eigenschaften: Sdp. 201–204° (Fenchol: 203°), $d^{20} = 0.957$, Analyse $C_{10}H_{16}O$; Phenyl-urethan, Schmp. 82–85° (Fenchol inaktiv: 88°, Borneol inaktiv: 138°); Phthalestersäure (aus Benzin) Schmp. 136–141° (Fenchol inaktiv: 143°, Borneol: 164–165°).

Der Alkohol wurde mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) wiederum zum Keton von folgenden Eigenschaften oxydiert: Sdp. 193–195° (Fenchon 193°), $d^{18} = 0.945$ (Fenchon: $d^{20} = 0.948$). Analyse stimmte auf $C_{10}H_{16}O$. Oxim: Schmp. 158–162° (Fenchon inaktiv: 158–160°, Campher: 119–120°). Nach diesen Feststellungen dürfte es sich um Fenchon handeln.

Die beim Erhitzen des Camphers entstehenden Polymerisationsprodukte vom Sdp. über 230° waren ebenso wie beim Fenchon ungesättigt. Ein Semi-carbazon oder definierte Säuren konnten daraus ebensowenig erhalten werden wie aus den analogen Produkten des Fenchons. Ihrer Zusammensetzung und Dichte nach waren sie den entsprechenden Fenchon-Fractionen sehr ähnlich.

109. C. Weygand: Über eine verbesserte Methode zur C-Methylierung von 1.3-Diketonen (mit H. Forkel) und über das Methyl-*p*-methoxy-dibenzoylmethan (1-*p*-Methoxyphenyl-2-methyl-3-phenyl-propan-dion-1.3) (mit C. Bischoff).

[Aus d. Laborat. für angew. Chem. u. Pharmaz. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 15. Februar 1928.)

In einer Arbeit über „Die hydrolytische Spaltung einiger substituierter Dibenzoyl-methane“ machen W. Bradley und R. Robinson¹⁾ Angaben über vergebliche Versuche, in der üblichen Weise, ausgehend vom *p*-Methoxy-dibenzoyl-methan (I), zu dem in der Methylengruppe substituierten nächsthöheren Homologen, dem *p*-Methoxy-methyl-dibenzoylmethan (II) zu gelangen. Wir sehen uns dadurch veranlaßt, eine neue Methode zur Methylierung von 1.3-Diketonen und 3-Ketonsäure-estern mitzuteilen, die

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 2356.