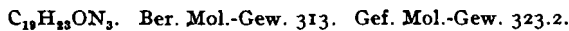


löslich ist, mit alkohol. Kali-Lösung verseifen, erhielten wir daraus ebenfalls die freie Säure vom Schmp. 276—277°.

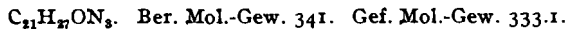
Mol.-Gew.-Bestimmung des Dauricins und des α -Methyl-dauricin-methylmethins nach Rast. 0.0161 g Dauricin in 0.1651 g Campher: $\Delta = 12^\circ$.

$$M = 400 \times 16 \times 100 / 12 \times 165 = 323.2.$$



0.0172 g α -Methyl-dauricin-methylmethin (Schmp. 108°, Prismen) in 0.1568 g Campher: $\Delta = 13^\circ$.

$$M = 400 \times 17 \times 100 / 13 \times 157 = 333.1.$$



374. W. Treibs:

Die Autoxydation des Piperitons in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 15. August 1930.)

Seit langem ist bekannt, daß verschiedene Chinone in wäßrig-alkalischer oder alkohol-alkalischer Lösung Sauerstoff absorbieren. Hierbei geht z. B. Benzochinon in Tannomelansäure, Phenanthrenchinon in Diphensäure über. Harries¹⁾ fand, daß das Carvon, das diesen Chinonen, falls man sie als ungesättigte Ketone auffaßt, in seinem chemischen Bau nahesteht, in wäßrig-methylalkohol. Lösung mit Barythydrat geschüttelt, Sauerstoff absorbiert, wobei neben Bariumsperoxyd in geringer Menge ein Diketon (I) festgestellt werden konnte. Er nahm an, daß ein durch Sauerstoff-Anlagerung entstandenes Mol-oxyd das Zwischenprodukt bildete. Auf Grund dieses Ergebnisses sprach Wallach²⁾ die Erwartung aus, daß sich analoge cyclische Ketone ähnlich verhalten würden (z. B. Eucarvon). Jedoch wurden weitere Ergebnisse nicht veröffentlicht, was wohl mit der weiter unten angegebenen Schwierigkeit, daß selten und nur in geringer Ausbeute definierte Produkte entstehen, zusammenhängen dürfte. In neuester Zeit stellten Weißberger und Mitarbeiter³⁾ fest, daß Ketole in alkalisch-alkohol. Lösung auf 1 Mol. Ketol 1 Mol. Sauerstoff absorbieren, wobei als erste Produkte je 1 Mol. α -Diketon und 1 Mol. H_2O_2 bzw. K_2O_2 entstehen. Dieses Ergebnis kann also in Parallele zu dem Versuch von Harries mit Carvon gesetzt werden. Das entstehende H_2O_2 bzw. K_2O_2 wirkt sekundär auf unverändertes Ketol unter oxydativer Aufspaltung zur Säure ein. Bei genügender Sauerstoff-Zufuhr erfolgt die Reaktion als Reaktion erster Ordnung.

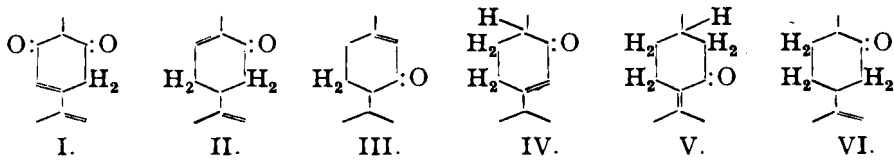
In Verfolg des Harriesschen Befundes untersuchte ich zunächst ohne Berücksichtigung der Reaktionsprodukte eine Reihe von ungesättigten Ketonen in bezug auf ihr Vermögen, in alkalisch-alkohol. Lösung Sauerstoff aufzunehmen. Als Vergleichsstoffe wurden Chinone und Phenole herangezogen. Im Gegensatz zu dem Versuch von Harries wurde Wasser

¹⁾ B. 34, 2105 [1900].

²⁾ A. 330, 216 u. 264 [1904].

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 1929, 603; B. 62, 1944 [1929]; A. 478, 112 [1930].

nicht oder nur in geringer Menge zugesetzt. Am schnellsten erfolgte die Sauerstoff-Aufnahme bei den ungesättigten cyclischen Ke-



tonen Carvon (II), Piperiton (III) und Carvenon (IV), und zwar unter starker Erwärmung. Das Pulegon (V) mit semicyclischer Doppelbindung nahm langsam Sauerstoff auf, ebenso das Cyclohexenon und das bicyclische Verbenon. Das Dihydro-carvon (VI) absorbierte überhaupt nicht. Benzal-aceton zeigte ziemlich starke, Methyl-heptenon und Mesityloxyd äußerst schwache Sauerstoff-Absorption in alkalisch-alkohol. Lösung.

Der Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Absorption wurde zunächst beim Carvon und beim Piperiton verfolgt, da hier infolge des schnellen Ablaufs der Reaktion rasch Ergebnisse zu gewinnen waren. Zur Verwendung gelangten Lösungen von $\frac{1}{10}$ Mol. Keton in 40–60 ccm Lösungsmittel. Kaliumhydroxyd beschleunigt die Absorption zu Anfang etwas stärker als Natriumhydroxyd, doch nimmt die Geschwindigkeit der Absorption bei ersterem früher ab, so daß die Gesamt-Absorption bei beiden etwa gleich schnell erfolgt. Bei allmählicher Erhöhung der Alkali-Konzentration nimmt die Gesamtmenge absorbierten Sauerstoffs zu, bis beim molaren Verhältnis Alkali : Keton = 1 : 1 das Keton vollständig verbraucht wird unter Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff pro Mol. Keton. Weitere Vermehrung des Alkali-Gehaltes bewirkte keine Erhöhung der Sauerstoff-Aufnahme und keine nennenswerte Beschleunigung der Absorptions-Geschwindigkeit. Bei stärkerer Verdünnung ($\frac{1}{10}$ Mol. Keton in 500 ccm) wurde bedeutend mehr Sauerstoff (2 Mol. pro Mol. Keton), aufgenommen, und im Reaktionsprodukt fanden sich niedere Fettsäuren, die wohl von dem in die Autoxydation hineingezogenen Alkohol herrührten. Bei größerer räumlicher Entfernung der einzelnen Keton-Moleküle nimmt also die Autoxydation einen etwas anderen Verlauf. In Aceton-Lösung erfolgte die Absorption erst nach Zusatz eines Alkohols, und zwar genügte 1 Mol. pro Mol. Keton, um die Reaktion ebenso zu Ende zu führen wie in reinem Alkohol. Die Wirkung verschiedener aliphatischer Alkohole (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol) auf die Absorptions-Geschwindigkeit war wenig verschieden, doch war mit wachsender Kettenlänge der Alkohole eine deutliche Erhöhung zu beobachten. Benzylalkohol wirkte schwächer. Die Gesamt-Absorption war im wesentlichen unabhängig von der Natur der verwandten Alkohole.

Unter den gleichen Bedingungen ($\frac{1}{10}$ Mol. in 40–60 ccm Alkohol bei Anwesenheit von mehr als $\frac{1}{10}$ Mol. Alkali) absorbierten ebenso wie Carvon, Piperiton und Carvenon auch *p*-Benzochinon, Phenanthrenchinon, β -Naphthochinon und das Phenol Orcin 1 Mol. Sauerstoff pro Mol.; Brenzcatechin und Hydrochinon verbrauchten 2 Mol. Sauerstoff pro Mol., wobei ein Mol. wohl zur Oxydation zum Chinon, das zweite zur Weiter-Oxydation diente; Benzal-aceton und Resorcin nahmen nur etwa $\frac{1}{2}$ Mol. auf. In manchen Fällen, wie beim sehr langsam absorbierenden Pulegon, wirkte Zusatz von sehr wenig Goldchlorid stark beschleunigend, so daß

die Absorptions-Geschwindigkeit des Carvons erreicht wurde. Beim Resorcin dagegen wirkte Goldchlorid-Zusatz im Gegensatz hierzu stark verzögernd auf die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme. Platin- und Palladiumsalze waren wirkungslos.

In allen beschriebenen Fällen war die Absorption von einer starken Verfärbung begleitet, wobei stets in der Hauptsache braune Harze entstanden. In den angesäuerten und filtrierten Reaktions-Gemischen und den neutralen und sauren Wasserdampf-Destillaten konnte die Gegenwart von Superoxyden in geringer Menge durch Freimachen von Jod aus Jodkalium nachgewiesen werden. Carvon ist wenig für die Untersuchung geeignet, da es, wie schon Wallach⁴⁾ angibt, durch alkohol. Lauge tiefgreifend verändert wird. Ein eigener Versuch ergab, daß unter dem Einfluß von alkohol. Kali die Rechtsdrehung in eine Linksdrehung übergeht (eine Lösung von 2.25 ccm Carvon in alkohol. Kalilauge, aus 2 g Kali, 1 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol bereitet, zeigte anfangs $[\alpha]_D = +59^{\circ}$ (nach 64 Stdn. bei 20° eine Enddrehung $[\alpha]_D = -17^{\circ}$). Nach 20 Tagen mit Wasserdampf behandelt, hinterließ die Lösung ein hellgelbes, festes Harz im Betrage von 75% des angewandten Carvons. Im Gegensatz hierzu wurde Piperiton unter Luft-Abschluß durch alkohol. Lauge in 14 Tagen nur in äußerst geringem Betrage verharzt, während die überwiegende Hauptmenge unverändert blieb. Lediglich ihre Drehung ging zurück.

Das für die folgenden Versuche verwandte Piperiton⁵⁾ wurde anfangs 2-mal über die Sulfid-Verbindung gereinigt. Diese Reinigung erwies sich später als entbehrlich, da sie ohne Einfluß auf die Ausbeute an flüchtigem Hauptprodukt war. Mit Wasserdampf ging aus der Lösung ein Öl über, dem mit Hilfe von Borsäure oder Lauge etwas Phenol entzogen wurde. Der Geruch, Siedepunkt, sowie Schmelzpunkt des Phenyl-urethans wies auf Thymol hin, das bekanntlich durch Dehydrierung des Piperitons mit Eisenchlorid technisch gewonnen wird. Etwas mehr als die Hälfte des Reaktionsproduktes bestand aus einem Harz, 30–35% aus einem Säure-Gemisch, dessen Wasserdampf-Destillat sich nur zu geringem Teil in Lauge löste. Der unlösliche Anteil dieses Destillates zeigte scharfen Siedepunkt und schwachen, angenehmen Geruch. Er löste sich langsam in kochender Lauge zum Salz einer festen, krystallisierten, geruchlosen Säure. Also handelte es sich unzweifelhaft um ein Lacton. Analyse und Äquivalentgewichts-Bestimmung durch Verseifung ergaben die Formel $C_{10}H_{16}O_2$. Gegen Brom und Permanganat war die Verbindung beständig und zeigte auch sonst keine Reaktionen der Lactone von Keto-säuren. Die zugehörige Oxy-säure bildete bereits beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, bei Behandlung mit Wasserdampf oder bei Erwärmen mit verd. Schwefelsäure das Lacton zurück. Bei der Autoxydation des Piperitons in alkalischer Lösung ist also unter Bildung eines neuen Ringsystems, wahrscheinlich eines Fünfringes, eine γ - oder δ -Oxy-säure entstanden, die in die gleiche Klasse gehören dürfte wie die Oxy-dihydro-fencholen- und -campholensäure⁶⁾. Wie diese, gab sie bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nach Semmler⁷⁾ ein Glykol $C_{10}H_{20}O_2$. Bei dem Versuch der Oxydation mit Permanganat konnte keine

⁴⁾ Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 330.

⁵⁾ Bezogen von der Firma Schimmel & Co.

⁶⁾ Wallach, A. **369**, 88; Tiemann, B. **30**, 410 [1897]. ⁷⁾ B. **39**, 2854 [1906].

Keto-säure erhalten werden, sondern es erfolgte tiefgreifender Zerfall, und andererseits blieb Säure unverändert. Ein Versuch zur Veresterung des Lactons durch Kochen mit methyl- oder äthylalkohol. Schwefelsäure gab statt der Ester der Oxy-säure die entsprechenden Ester einer ungesättigten, durch Wasser-Abspaltung entstandenen Säure. Die Leichtigkeit dieser Abspaltung läßt auf tertiäres Hydroxyl schließen. Die Methyl- und Äthylester der ungesättigten Säure riechen beide sehr angenehm ester- und zugleich campher-artig. Sie lassen sich nur äußerst schwierig zu der Säure verseifen. Schnell geschieht die Verseifung durch kurzes Sieden mit benzylalkohol. Kali. Die Säure erwies sich als identisch mit einer Säure, die das Lacton in dem Wasserdampf-Destillat des autoxydierten Piperitons begleitete und durch Lauge abgetrennt worden war. Demnach war also schon unter diesen Umständen aus der Oxy-säure Wasser abgespalten worden.

Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation bestand aus einem braunen, glänzenden, spröden Harz, dessen Löslichkeit in Alkali mit der Alkalimenge, die bei der Autoxydation verwendet war, anstieg. Beim Verhältnis Keton:Alkali > 1 war es fast vollständig in Lauge löslich. Die Elementarzusammensetzung des löslichen und unlöslichen Anteils war dieselbe.

Die Untersuchung über die Autoxydation ungesättigter Ketone, insbesondere über den Einfluß verschiedenartiger, auch aromatischer Substituenten, wird fortgesetzt. Insbesondere soll auch festgestellt werden, welche Beziehungen zwischen der hier beschriebenen Verbindung und dem Lacton und der zugehörigen Oxy-säure bestehen, die Power und Kleber⁸⁾ früher aus dem amerikanischen Pfefferminzöl gewonnen haben.

Beschreibung der Versuche.

Von den zahlreichen Autoxydations-Versuchen sei im folgenden lediglich ein größerer Versuch mit Piperiton beschrieben. 50–75 g Kali wurden in 250 ccm reinem Methanol gelöst und die Lösung mit 100 g Piperiton und Sauerstoff in einer Ente von 750 ccm geschüttelt. Die Ente wurde durch Berieselung gekühlt, da sonst die Temperatur so hoch anstieg, daß infolge des hohen Dampfdrucks des Methanols die Absorption stark abnahm. Die Lösung färbte sich tiefbraun. Nach 3–6 Stdn., je nach der Schüttel-Geschwindigkeit, waren 16 l Gas (reduziert auf Normalbedingungen) verbraucht, und die Aufnahme erfolgte nur noch langsam (bei kleineren Versuchen mit $\frac{1}{10}$ Mol. Keton ohne Kühlung ist die Absorption bereits nach 30 Min. praktisch beendet). Der Piperiton-Geruch war verschwunden und hatte einem schwachen Phenol-Geruch Platz gemacht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt, das Destillat ausgeäthert und das so gewonnene Öl (8–10% Ausbeute, Sdp. 235–246°) mit verd. Lauge geschüttelt. Kohlensäure schied aus der Lauge-Lösung ein Phenol-Gemisch aus, das durch nochmalige Aufnahme in Lauge und Ausfällung gereinigt wurde. Auch über den Borsäure-ester ließ es sich abtrennen. Es zeigte $d_{15}^{20} = 0.9870$; Sdp. 235°; sein aus Methanol umkrystallisiertes Phenylurethan bildete Nadelchen und schmolz von 110–112°. Da das Phenol-Gemisch sich mit Eisenchlorid grün färbte — eine Reaktion, die dem Thymol nicht zukommt — muß ein anderes Phenol zugegen sein, möglicherweise Thymohydrochinon. Die bei der Wasserdampf-Destillation verbliebene

⁸⁾ Arch. Pharmaz. 282, 639.

Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und erneut mit Wasserdampf behandelt. Das übergegangene gelbe Öl wurde in Äther aufgenommen und nach Absieden des Äthers mit Lauge ausgeschüttelt, wobei nur wenig in Lösung ging. Aus dieser machte verd. Schwefelsäure nur wenig ölige Säure frei, die unter 15 mm Druck zwischen 125° und 145° überging. Die Fraktion 140—145° bildete nach wiederholtem Abstreichen auf Ton und Umlösen aus Äther Rosetten durchsichtiger Blättchen und schmolz bei 57—59°.

Aus einer Chloroform-Lösung, deren Gehalt 2 Grammatomen Brom im Liter entsprach, nahmen 0.1780 g Säure 1.029 ccm auf.

Ber. $C_{10}H_{16}O_2$: 168. Gef. 2 Br: 173 g Säure.

0.2153 g Säure verbrauchen 2.55 ccm $n/2$ -Kalilauge.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. 168. Gef. 169.

Erwähnenswert ist, daß das Calciumsalz der Säure sich aus einer mit Calciumchlorid versetzten Lösung des Natriumsalzes erst beim Erhitzen ausscheidet und beim Erkalten größtenteils wieder in Lösung geht.

Der von Lauge ungelöste Anteil des aus saurer Lösung destillierten Öles siedet unter Atmosphärendruck von 246—248°, unter 13 mm Druck von 118—120°; $d_{18}^{20} = 1.010$.

0.1261 g Sbst.: 0.3284 g CO_2 , 0.1066 g H_2O . — 1.1307 g Sbst. wurden mit 25 ccm alkohol. $n/2$ -Kalilauge 40 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung verbrauchte danach bis zur Neutralisation 11.9 ccm $n/2$ -Säure (Indicator: Phenol-phthalein).

Lacton $C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.40, H 9.50, Mol.-Gew. 168.

Gef. „ 71.03, „ 9.46, „ 172.

Das Lacton wird durch Kochen mit Sodalösung nicht, durch Kochen mit 20-proz. wäßriger Kalilauge langsam verseift.

Die Oxy-säure krystallisierte aus einem Äther-Petroläther-Gemisch in seidenglänzenden, langen Nadelchen, aus Eisessig oder Methanol in Prismen vom Schmp. 113—114°.

0.0916 g Sbst.: 0.2163 g CO_2 , 0.0826 g H_2O . — 0.2024 g Sbst. wurden von 2.15 ccm $n/2$ -Kalilauge neutralisiert.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 64.50, H 9.70, Mol.-Gew. 186.

Gef. „ 64.38, „ 10.09, „ 187.

Das Kaliumsalz bildete glänzende Blättchen und war in überschüssiger Lauge schwer löslich, das Natriumsalz krystallisierte aus siedendem Alkohol in Prismen-Büscheln.

Zur Darstellung des Glykols wurden in die siedende Lösung von 5 g Lacton in 100 ccm Methyl- oder Äthylalkohol 10 g Natrium-Scheiben eingetragen. Das Reduktionsprodukt war ein sehr viscoses, geruchloses Öl, das unter 13 mm Druck bei 150—152° überging. Die Ausbeute betrug 30%, im übrigen war Oxy-säure entstanden.

0.1547 g Sbst.: 0.3971 g CO_2 , 0.1586 g H_2O .

$C_{10}H_{20}O_2$. Ber. C 69.80, H 11.60. Gef. C 70.01, H 11.47.

Aus der Oxy-säure erhielt ich dieselbe ungesättigte Säure, die bereits als Nebenprodukt des Lactons beschrieben ist, auf 3 verschiedenen Wegen: 1. durch längeres Kochen mit 25-proz. Schwefelsäure neben dem als Hauptprodukt entstandenen Lacton⁹⁾, 2. als Methylester durch Einleiten trockener

⁹⁾ vergl. Blumann u. Zeitschel, B. 42, 2698 [1909].

Salzsäure in die Methanol-Lösung und Kochen des entstandenen Chlorids mit Natriummethylat¹⁰⁾, 3. ebenfalls in Form der Ester durch mehrstündiges Kochen des Lactons mit alkohol. oder methylalkohol. Schwefelsäure. Das letzte Verfahren ist am günstigsten. Die Ester werden durch stundenlanges Kochen mit alkohol. Lauge nur unvollständig, durch 5 Min. langes Sieden mit benzylalkohol. Kalilauge vollständig verseift. Alle auf diese Weise erhaltenen Präparate hatten denselben Schmelzpunkt. Auch die Titrationen mit Alkali und mit Brom bewiesen ihre Übereinstimmung.

Methylester: Sdp.₁₆ 94—95°, d_{16}^{20} 0.9450.

Äthylester: Sdp.₁₄ 102—105°, d_{16}^{20} 0.9467:

375. Robert Schwarz und Hermann Giese: Beiträge zur Chemie des Germaniums, V. Mittel.: Komplexverbindungen des Germaniums.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. August 1930.)

Eine charakteristische Eigenschaft des Siliciums ist bekanntlich seine Fähigkeit, mit Molybdän- oder Wolframsäure Heteropolyensäuren vom Typus $[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_8$ zu bilden. Bei den verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen Silicium und Germanium, besonders auch unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Atomvolumen des Germaniums (13.6) dem des Siliciums (11.4) recht nahe kommt, ist zu erwarten, daß beim Germanium eine entsprechende Fähigkeit, als Zentralatom analog gebauter Komplexverbindungen aufzutreten, vorhanden ist.

Diese Annahme hat sich bestätigt; es gelang uns, sowohl die 12-Molybdän- wie auch die 12-Wolfram-germaniumsäure darzustellen. Ihre Zusammensetzung entspricht den Formeln $\text{H}_8[\text{Ge}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$, 28 H_2O und $\text{H}_8[\text{Ge}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$, 28 H_2O . Beide Verbindungen krystallisieren in gut ausgebildeten Oktaedern. Sie lassen sich mit Hilfe ihrer Guanidinsalze als achtbasische Säuren definieren. Die Farbe der Wolframverbindung ist weiß, die der Molybdänverbindung grüngelb. Beide Säuren sind in Wasser sehr leicht löslich, die Krystalle verwittern an der Luft außerordentlich schnell.

Da nach Copaux¹⁾, sowie Rosenheim und Jaenicke²⁾ die Silico-wolframsäure in zwei isomeren Formen existiert — nach P. Pfeiffer³⁾ handelt es sich hier unter Zugrundelegung der Formel $[\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{O}'' \\ \text{O}' \end{smallmatrix} (\text{WO}_3)_{12}]\text{H}_8$ um Stereoisomerie — versuchten wir, auch die 12-Wolfram-germaniumsäure in zwei Isomeren zu erhalten. Bei der Siliciumverbindung gelingt die Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Kaliumsalze: es erscheint zuerst ein hexagonales, dann ein rhombisches Salz, aus denen man durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschüteln mit Äther die beiden isomeren Säuren, die eine in kubischen Oktaedern, die andere in triklinen Prismen krystallisierend, erhalten kann. Wenn man in analoger Weise die aus essigsaurer Lösung erhaltene freie Wolfram-germaniumsäure mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat versetzt und

¹⁰⁾ vergl. Wallach, A. 300, 306.

¹⁾ Copaux, Bull. Soc. chim. France 3, 101.

²⁾ Rosenheim u. Jäneckel, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 101, 235 [1918].

³⁾ Pfeiffer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 105, 26 [1919].