

zur Adsorption muß man deshalb nach unseren Erfahrungen (s. Tabelle 3) alle 14 Tage das alte durch ein neu dargestelltes Präparat ersetzen.

Tabelle 3.

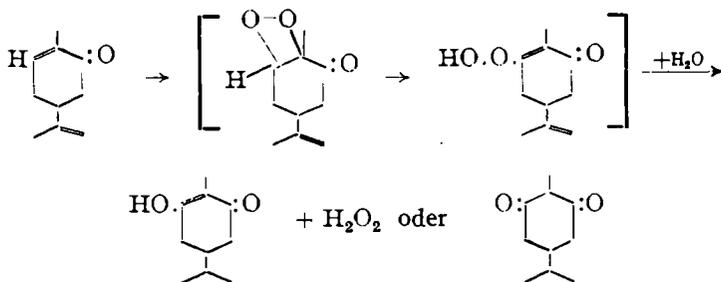
Angewandt wurden 50 mg Trockengift im Volumen 50.0 ccm				Restlösung			Adsorption in %	A.-W.
Alter der Tonerde	mit D. l.	bei pH	Al ₂ O ₃ mg	Volumen ccm	D. l.	Anzahl D. l.		
3	575	6	10.5 Sorte B	50.0	3.0	17	97	53.000
14	575	6	10.5 „ B	50.0	1.7	29	95	51.800
25	575	6	10.5 „ B	50.0	0.6	88	85	46.800
60	575	6	10.5 „ B	50.0	<0.15 ¹⁵⁾	>333	<42	<23.000

Wie Tabelle 3 belegt, sinkt mit fortschreitendem Alter die Adsorptionsausbeute und beträgt nach ungefähr 2 Monaten weniger als 42% des angewandten Toxins.

348. W. Treibs: Zur Autoxydation α,β -ungesättigter Ketone (II.¹⁾ Mitteil.).

(Eingegangen am 3. Juli 1931.)

Für die von ihm aufgefundene Autoxydation des Carvons in Gegenwart von Baryhydrat und etwas Methanol zu einem Diketon C₁₀H₁₄O₂ stellte Harries²⁾ im Sinne der Anschauungen von M. Traube³⁾ folgendes Reaktions-Schema auf: C₁₀H₁₄O + H₂O + O₂ = C₁₀H₁₄O₂ + H₂O₂. Engler und Weißberg⁴⁾ nahmen als Zwischenprodukt ein hypothetisches Moloxyd, entstanden durch Anlagerung molaren Sauerstoffs an die cyclische Doppelbindung des Carvons, an und stellten dessen Übergang in das Diketon durch eine Reihe ebenfalls hypothetischer Formelbilder folgendermaßen dar:



Abgesehen von den unbewiesenen Zwischenstufen war ihre Reaktionsgleichung dieselbe wie die von Harries. Die Ausbeute an Diketon war so

¹⁵⁾ Eine kleinere Dosis wurde nicht geprüft.

¹⁾ vergl. Treibs, Die Autoxydation des Piperitons in alkal. Lösung, B. **63**, 2423 [1930].

²⁾ B. **34**, 2105 [1901].

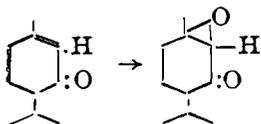
³⁾ B. **26**, 1476 [1893].

⁴⁾ Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 192 [1904].

gering (3–4% der angewandten Keton-Menge), daß Harries und Stähler⁵⁾ für präparative Zwecke die Gewinnung über das Oxamino-carvoxim, das sie aus Carvon durch Anlagerung von 2 Mol. freien Hydroxylamins erhielten, vorzogen. Auch die von mir für Autoxydationszwecke gewählte Methode¹⁾, nach der ich aus Piperiton 40–45% Oxy-säure gewinnen konnte, eine Ausbeute, die im Verhältnis zu den Ergebnissen analoger Prozesse als sehr günstig bezeichnet werden darf, versagte bei dem reaktionsfähigeren Carvon völlig indem fast ausschließlich verharzte polymere Produkte entstanden, aus denen nur geringe Mengen an Diketon isoliert werden konnten.

Nun hatte Weitz⁶⁾ gefunden, daß Wasserstoffsperoxyd auf α,β -ungesättigte Ketone, z. B. Benzal-aceton, in alkalisch-alkoholischer Lösung unter Bildung von Keto-Oxydo-Verbindungen einwirkt:

$$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}- \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}-\text{CH}-\text{CO}- \end{array};$$
 entsprechend gewannen Kötzt und Hoffmann⁷⁾ aus *p*-Menthenon-(3), das jetzt allgemein als Piperiten bezeichnet wird, das entsprechende Menthenon-3-oxyd (vergl. die nebenstehenden Formeln).



Die so entstandenen α -Oxyde sind ihrerseits recht reaktionsfähige Körper und lagern sich bereits bei kurzem Kochen mit alkohol. Lauge in 1,2-Diketonen

bzw. in deren Enolverbindungen um⁸⁾:
$$-\text{CH}-\text{CH}-\text{CO}- \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \rightarrow -\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \end{array} -\text{CO}-.$$

Dieses erst später aufgefundene Verhalten der α,β -ungesättigten Ketone stand im Widerspruch zu den Anschauungen von Harries und von Engler über die Autoxydation des Carvons. Das oben angegebene Reaktions-Schema war aus dem Auftreten geringer Mengen von BaO₂ abgeleitet, das ebensogut ein Zwischen- wie ein Endprodukt der Oxydation sein konnte. Auf Grund dieser neueren Ergebnisse war wahrscheinlicher, daß zunächst ein unbeständiges Superoxyd gebildet wurde, das sich mit Alkali bzw. Erdalkali zu dem Alkali- bzw. Erdalkali-peroxyd umsetzte⁹⁾, daß erst das Peroxyd die Oxydation des Ketons zum Keton-oxyd bewirkte, und daß letzteres unter dem Einflusse des Alkalis zum Diketon umgelagert wurde. Falls eine solche Reaktionsfolge wirklich vorlag, mußte die Einwirkung von H₂O₂ auf Carvon und Piperiton unter denselben Bedingungen zu den gleichen Produkten führen wie die Autoxydation. Tatsächlich war dies der Fall. Ein besonderer präparativer Vorteil im Vergleich zur Autoxydation bildete die viel größere Variationsmöglichkeit des Versuchs-Bedingungen wodurch die Entstehung von harzigen Polymerisationsprodukten, die dort die qualitative Feststellung und Herausarbeitung der definierten Verbindungen außerordentlich erschwert, fast völlig vermieden werden konnte.

Aus Piperiton wurde durch H₂O₂ die gleiche Oxy-säure in etwa derselben Ausbeute (40–45% des Ausgangsmaterials) erhalten wie bei der Autoxydation. Der Mechanismus der Umlagerung der zunächst entstehenden Keto-Oxydo-Verbindung¹⁰⁾ in diese Oxy-säure wird erst nach Feststellung

⁵⁾ A. 330, 216, 264 [1904]; B. 31, 1810 [1898].

⁶⁾ B. 54, 2327 [1921].

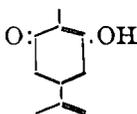
⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 110, 101–122.

⁸⁾ Jörlander, B. 50, 406, 1458 [1917].

⁹⁾ Brodie, Ann. Supl. 3, 200.

¹⁰⁾ Kötzt u. Hoffmann, l. c.: Bei Untersuchung der alkalischen Anteile hätten diese Forscher bereits die Oxy-säure gefunden.

das Diketon in seiner tautomeren Form gehört, den Charakter einbasischer Säuren. Dem entspricht sein Verhalten bei der Titration. Aus alkalischer Lösung ist es durch Kohlensäure nicht fällbar. Durch Essigsäure-anhydrid ließ es sich mit und ohne Katalysatoren nur zu einem Monoacetat verestern, Methylieren mittels Methylsulfats und Benzoylierung mittels Benzoylchlorids, beides in alkalischer Lösung, gelang nicht. Wie bereits Harries und Stähler



(l. c.) konnte ich nur ein Mono-semicarbazon erhalten. Die nebenstehende Halb-Enolformel entspricht also am besten seinem chemischen Verhalten. In dieser Schreibweise kann das Diketon auch als Derivat des Carvons, als Oxy-carvon, angesehen werden. Nun ist eine der charakteristischen Ab-

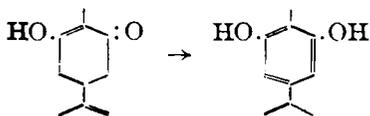
wandlungen des Carvons sein leichter Übergang in das aromatische Carvacrol unter Wanderung der aliphatischen Doppelbindung in den Kern. Ich ließ daher die gleichen Reagenzien, die die Umlagerung beim Carvon katalysieren, auch auf das Diketon einwirken, nämlich FeCl_3 , ZnCl_2 und Schwefelsäure, und erhielt einen krystallisierten, dem Diketon isomeren Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, der im Gegensatz zum Ausgangsprodukt durch Kohlensäure aus alkalischer Lösung gefällt wurde, nach der Reaktion von Schotten-Baumann ein Dibenzooat, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, und bei der Methylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung einen Dimethyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{OCH}_3)_2$, bildete, also 2 Hydroxylgruppen besaß. FeCl_3 -Zusatz zu seiner wäßrigen Lösung rief eine kornblumenblaue, unbeständige Färbung hervor. Auf ein Benzol-Derivat wies auch der Umstand hin, daß die rote Lösung seiner Schmelze mit wasserfreiem ZnCl_2 in Alkalien gelbgrüne Fluoreszenz zeigte (selbstverständlich bildet sich die die Fluoreszenz verursachende Verbindung auch bei längerer Einwirkung von ZnCl_2 auf das Diketon). Zusatz des Liebermannschen Reagenses zur wäßrigen Lösung rief eine tiefrote Färbung hervor. Es dürfte also das erwartete, dem Thymo-hydrochinon isomere, zweiwertige Phenol entstanden sein (vergl. die nebenstehenden Formeln).

Die Schmelz- und Siedepunkte der beiden Verbindungen liegen sehr nahe beieinander:

Thymo-hydrochinon: Schmp. 140° , Sdp. 290° ,

Verbindung aus Diketon: Schmp. 133° , Sdp. 294° . Besonders charakteristisch

sind für das Umlagerungsprodukt 2 Reaktionen: 1. Bei Zusatz von Oxydationsmitteln (FeCl_3 oder verd. NO_3H) zur wäßrigen Lösung erfolgte eine gelbe Ausscheidung, in sehr verdünnter Lösung eine Trübung. Das rotgelbe Reaktionsprodukt war getrocknet spröde, amorph und pulverisierbar. 2. Das Phenol zeigte starke Autoxydations-Fähigkeit. Langsam bereits in neutraler, sehr schnell in alkalischer und besonders in ammoniakalischer Lösung trat von der Oberfläche her Bildung einer blauroten Färbung mit bläulicher Fluoreszenz auf. Aus alkalischer Lösung gefällte Krystalle des Phenols färbten sich auch nach gutem Waschen mit Wasser an der Luft oberflächlich rot. In Wasserstoff- und CO_2 -Atmosphäre blieb die Färbung aus. Der gebildete Farbstoff verhielt sich wie ein Indicator, indem die Farbe beim Ansäuern verschwand, beim Alkalisich-machen wieder auftrat.



Die Arbeiten über die Autoxydation von α,β -ungesättigten Ketonen, auch von solchen aliphatischer und aromatischer Natur, werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des Piperitons zur Oxy-säure.

33 g Piperiton wurden zu einer Lösung von 20 g Ätzkali in 85 ccm reinem Methanol zugefügt und das Gemisch mit 30 ccm 30-proz. H_2O_2 (etwa $1\frac{1}{2}$ Mol.) unter dauerndem Schütteln und schwacher Kühlung versetzt. Die Lösung war anfangs dunkel und trübe, zum Schlusse gelbrot und klar. Nach Abdestillieren des Methanols mittels Wasserdampfs wurden die in Alkali unlöslichen Anteile des erkalteten Kolben-Rückstandes durch Ausäthern entfernt und die sauren Oxydationsprodukte durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern gewonnen. Ihr Äther-Rückstand erstarrte schnell zu einer weißen Krystallmasse, die nach Absaugen, Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Methanol, Äther oder einem Gemisch der beiden Lösungsmittel weiße Nadelchen bildete, welche bei $112-114^{\circ}$ schmolzen und, mit der aus Piperiton durch Autoxydation erhaltenen Oxy-säure gemischt, keine Schmelzpunkts-Depression gaben. Insgesamt wurden 12–15 g, d. h. 35 bis 45% an Oxy-säure gewonnen. Man kann auch direkt das Lacton der Oxy-säure aus dem Rohprodukt gewinnen, indem man den ausgeätherten alkalischen Kolben-Rückstand nach Ansäuern mit überschüssiger Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert¹²⁾.

Oxydation des Carvons.

Die Aufarbeitung der Oxydationsprodukte geschah ähnlich, wie zuvor beim Piperiton beschrieben: Abdestillieren des Methanols mit Wasserdampf, Ausäthern des Kolben-Rückstandes; Ansäuern des alkalischen Anteiles, wobei sich das Diketon krystallisiert ausschied; Absaugen; Waschen mit etwas Äther und Umkrystallisieren aus heißem Methanol. Aus den Mutterlaugen konnte durch Lösen in Alkali und fraktioniertes Fällen mit Schwefelsäure noch etwas Diketon isoliert werden.

A. Schnelle Oxydation: In einem Liter-Kolben aus Jenaer Geräteglas mit langem Hals wurden zu einer Lösung von 10 g Ätzkali in 40–50 ccm Methanol zunächst 10 g Carvon und dann in 2 Anteilen 14 ccm (etwa 2 Mol.) 30-proz. Wasserstoffsperoxyd hinzugefügt. Sofort nach dem Hinzugeben mußte der Kolben samt Hals stark mit fließendem Wasser berieselt werden, da nach kurzer Zeit starkes Aufsieden eintrat. Nach dessen Aufhören wurde sofort die 2. Hälfte H_2O_2 zugegeben und erneut stark berieselt. Wiederum erfolgte Aufsieden. 5 Portionen wurden vereinigt aufgearbeitet. Der vom Methanol befreite Kolben-Rückstand war trübe, schied aber nichts aus. Der alkali-unlösliche, durch Ausäthern gewonnene Anteil ging bei 17 mm einheitlich von $150-160^{\circ}$ über. Ein krystallisiertes alkali-unlösliches Produkt war nicht gebildet worden. An Diketon wurden 17 g (34%) erhalten.

B. Langsame Oxydation: Die Lösung von 35 g Ätzkali in 150 ccm Methanol wurde mit 65 g Carvon und im Verlaufe einer halben Stunde unter dauerndem Schütteln und schwachem Kühlen mit 65 ccm (etwa $1\frac{1}{2}$ Mol.) 30-proz. H_2O_2 versetzt. Der vom Methanol befreite alkalische Kolben-Rückstand schied im Gegensatz zum oben beschriebenen Versuch ein Öl ab, das größtenteils erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Benzol gewaschen und krystallisierten aus Benzol-Lösung in großen, schönen Prismen,

¹²⁾ Treibs, Autoxydation des Piperitons, I. c.

die bei 153–154° schmolzen und bei 15 mm Druck von 253–254° übergangen. Weitere Mengen dieses Körpers konnten aus den Mutterlaugen durch fraktionierte Destillation im Vakuum und Umkrystallisieren der höheren Fraktionen erhalten werden. Die Gesamtausbeute betrug 13 g = 20%. An Diketon wurden dagegen bei dieser Versuchs-Anordnung nur 10 g = 15% gewonnen. Die Gesamt-Ausbeute an beiden Verbindungen zusammen war 35% oder annähernd so groß wie bei dem zuvor beschriebenen Versuch A an Diketon allein. Die gleiche Abhängigkeit konnte auch bei sonstigen Änderungen der Versuchs-Bedingungen festgestellt werden. Bei sehr langsamem Umsatz (4–5 Stdn. unter ständigem Kühlen) entstanden ebenfalls beide Körper nebeneinander, wenn auch in geringerer Menge (8 bzw. 10%).

Verbindung vom Sdp.₁₇ 150–160°: Sie ist etwas viscos und von schwachem, angenehmem Geruch.

Es wurden Proben verschiedener Versuche analysiert:

o.1334, o.1375 g Subst.: 0.3252, 0.3370 g CO₂, 0.1126, 0.1160 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₃. Ber. C 66.7, H 9.1. Gef. C 66.56, 66.86, H 9.45, 9.44.

o.1980 g Subst.: 0.2327 g AgJ. — C₁₀H₁₈O₃.OCH₃. Ber. OCH₃ 15.65. Gef. OCH₃ 15.01.

$d_{15}^{20} = 1.067$; $n_D^{20} = 1.4899$.

C₁₁H₁₈O₃. Ber. MR_D 53.31. Gef. MR_D 53.65.

Verbindung vom Schmp. 154°:

o.1472 g Subst.: 0.4110 g CO₂, 0.1118 g H₂O.

C₂₀H₃₀O₃. Ber. C 76.4, H 8.3.

C₂₀H₃₀O₃. Ber. C 76.0, H 8.8. Gef. C 76.17, H 8.5.

Ihr Monoacetat wurde erhalten, indem 3 g 1 Stde. mit 15 ccm Essigsäure-anhydrid zum Sieden erhitzt, das nicht umgesetzte Anhydrid durch Erwärmen mit Wasser verseift, die Essigsäure mit Pottasche neutralisiert und der entstandene Ester in Äther aufgenommen wurde. Der Äther-Rückstand erstarrte langsam, war in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisierte aus Benzol in faserigen Büscheln von wachs-artiger Konsistenz.

o.1329 g Subst.: 0.3595 g CO₂, 0.1005 g H₂O.

C₂₂H₃₀O₄. Ber. C 73.7, H 8.4. Gef. C 73.80, H 8.46.

Das Semicarbazon schied sich nach mehrtägigem Stehen mit methylalkoholischer Semicarbazid-Mischung als weiße, voluminöse Masse ab, die bei 220° unt. Zers. schmolz.

Das Diketon ist in Laugen löslich und wird durch CO₂ daraus nicht gefällt. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig und sublimiert beim Erhitzen unterhalb seines Schmelzpunktes. Sein Misch-Schmelzpunkt mit dem entsprechenden, durch Autoxydation erhaltenen Körper zeigte keine Depression. An der Luft, besonders im Sonnenlicht, wird es teigig und riecht scharf.

o.8944 g Subst. verbrauchten, in 10 ccm reinem Methanol gelöst, 10.7 ccm $n_{1/2}$ -alkohol. Kalilauge (Indicator: Phenol-phthalein).

C₁₀H₁₄O₃. Ber. Molgew. 166. Gef. Molgew. 167.

Das Monoacetat des Diketons wurde auf die gleiche Art wie das der zuvor beschriebenen Verbindung dargestellt. Es bildete eine leicht bewegliche, geruchlose Flüssigkeit, die bei 16 mm Druck von 154–156° übergang.

$d_{15}^{20} = 1.0740$; $n_D^{20} = 1.49380$. — C₁₂H₁₈O₃ $\frac{1}{2}$. Ber. MR_D 56. Gef. MR_D 56.35.

Umlagerung des Diketons.

In die Schmelze von 3 g Diketon wurde ein kleines Stückchen wasserfreies FeCl_3 oder ZnCl_2 eingetragen. Es trat Reaktion ein, die Sublimation hörte auf. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch kurze Zeit schwach erhitzt und das Reaktionsprodukt abdestilliert. Bei 294° ging die Hauptmenge über. Die Destillation wurde abgebrochen, wenn das Thermometer 310° anzeigte. Das Destillat bildete ein gelbes, größtenteils erstarrendes Öl, das durch Aufnehmen in wenig Äther, in dem das Diketon schwer löslich ist, von noch etwa vorhandenem Diketon befreit wurde. Der Äther-Rückstand schied sich trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Benzol stets in bräunlichen Krystallen ab, konnte aber aus heißer wäßriger, filtrierter Lösung in weißen Nadeln erhalten werden, die bei $130-132^\circ$ schmolzen. Die Ausbeuten wechselten stark, da der entstandene Körper seinerseits bei längerem Schmelzen mit ZnCl_2 oder FeCl_3 verändert wurde.

0.1312 g Sbst.: 0.3486 g CO_2 , 0.1037 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 72.3, H 8.4. Gef. C 72.49, H 8.85.

Das gleiche Umlagerungsprodukt wie durch FeCl_3 oder ZnCl_2 konnte auch durch Einwirkung von Schwefelsäure erhalten werden. Zu diesem Zwecke wurde das Diketon in konz. Säure gelöst, wobei Erwärmung und geringe Gelbfärbung eintraten. Beim Eingießen in kaltes Wasser schied sich in geringer Menge ein fester Körper ab, der abfiltriert wurde. Zur Verseifung etwa entstandener Schwefelsäure-ester wurde das Filtrat heiß mit einem Überschuß von Alkali versetzt, mit CO_2 gesättigt und ausgeäthert. Der in wenig Lauge gelöste Äther-Rückstand wurde durch Einleiten von CO_2 in die Lösung erneut gefällt und wiederholt mit Wasser gewaschen. Sein Misch-Schmelzpunkt mit dem zuvor beschriebenen Umwandlungsprodukt des Diketons bewies beider Übereinstimmung.

Das Dibenzooat dieser Verbindung bildete sich beim Schütteln ihrer Lösung in viel wäßriger Kalilauge mit soviel Benzoylchlorid, daß die Lösung nach erfolgtem Umsatz noch alkalisch reagierte, und zwar in verschlossener Flasche, um die durch Sauerstoff-Absorption alsbald eintretende Farbstoff-Bildung möglichst zu beschränken. Das Benzoat schied sich als zähe Masse ab, die durch Erwärmen mit etwas Methanol und Fällen mit wäßriger Soda-Lösung fest erhalten wurde. Aus wenig Essigester krystallisierte sie in großen Tafeln und 6-seitigen, schiefe abgeschnittenen Säulen, die bei 80° schmolzen.

0.1350 g Sbst.: 0.3812 g CO_2 , 0.0783 g H_2O .

Monobenzoat, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 75.6, H 6.6.

Dibenzoat, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 77.0, H 5.9. Gef. C 77.03, H 6.49.

Der Dimethyläther wurde durch Zugabe von 10 ccm Dimethylsulfat zur heißen Lösung von 2 g des Umlagerungsproduktes in 36 ccm 30-proz. Natronlauge unter Rückfluß erhalten. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen und ging nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter 20 mm Druck bei 142° als leicht bewegliche, schwach gelbliche und fast geruchlose Flüssigkeit über.

$d_{15}^{20} = 1.0016$; $n_D^{20} = 1.5182$.

0.1278 g Sbst.: 0.3475 g CO_2 , 0.1100 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 74.2, H 9.3. Gef. C 74.18, H 9.62.