

sieren der 0.51 g aus wenig heißem Wasser: Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Perchlorat des Ausgangsstoffes Phenacyl-piperidiniumperchlorat: 181°.

Verlust bei 100°: 0.5%.

$C_{13}H_{18}O_5NCl$ (303.5). Ber. C 51.40, H 5.92. Gef. C 51.10, H 6.07.

Der Spaltungs-Versuch am Diphenacyl-piperidiniumbromid unter gleichen Umständen verlief nicht durchsichtig. Äther nahm nach dem Ansäuern in geringer Menge einen rotgelben Farbstoff auf, der schließlich krystallisierte. Benzoesäure und Acetophenon waren nicht nachweisbar.

Propiophenonyl-pyridiniumchlorid: 1.35 g β -Chlor-propio-phenon¹⁶⁾ lösten sich kalt in 1.7 ccm Pyridin. Zusatz von Alkohol und Äther fällte feine Nadeln. Gereinigt durch Lösen in Alkohol und Fälln mit Äther: Schmale, sechsseitige Prismen. Schmp. 271°; leicht löslich in Wasser. Die Spaltung wird später beschrieben.

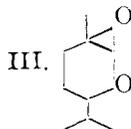
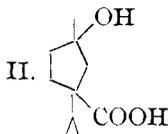
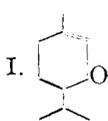
Verlust bei 100°: 7%. Ber. für 1 H₂O 6.8%.

$C_{14}H_{14}ONCl$ (247.5). Ber. C 67.87, H 5.65. Gef. C 67.32, H 5.53.

126. W. Treibs: Zur Autoxydation α, β -ungesättigter Ketone, VI. Mittel.: Reaktionsverlauf und Reaktionsprodukte der Autoxydation des Piperitons.

(Eingegangen am 28. Februar 1933.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß die Autoxydation des Carvons in alkalisch-alkoholischer Lösung in 2 Stufen erfolgt: 1) Durch Absorption von Sauerstoff entsteht ein Moloxyd oder Superoxyd. Dieses ist einerseits befähigt H₂O₂ abzugeben, andererseits zeigt es starke Neigung zur Kondensation unter Zusammentritt zweier Moleküle. 2) Das abgespaltene H₂O₂ führt noch vorhandenes Carvon in Ketoxyd über, das seinerseits unter dem Einfluß des Alkalis Umlagerung, Anlagerung von Alkohol und Kondensation mit unverändertem Keton erleidet. Das Ketoxyd wurde zwar nicht isoliert, jedoch seine Entstehung wahrscheinlich gemacht.



Aus dem Reaktionsgemisch der Autoxydation des Piperitons(I) war bisher nur eine 5-Ring-Säure²⁾ II herausgearbeitet worden. Die gleiche Säure war auch aus Piperiton durch Einwirkung von H₂O₂ in alkalisch-alkoholischer Lösung³⁾ erhalten worden.

Die bereits für das Carvon beschriebene Versuchsreihe wurde auch auf das Piperiton angewandt. Nachdem zunächst die Einwirkung von Hydroperoxyd auf das Keton und die Umlagerungen des Piperiton-oxydes

¹⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 239 [1924].

¹⁾ B. **65**, 1314 [1932].

²⁾ B. **63**, 2423 [1930], **64**, 2545 [1931].

³⁾ B. **64**, 2178 [1931].

untersucht waren, wurden hierbei die ermittelten Körper auch im Reaktionsprodukt der Autoxydation festgestellt, und die früher aufgestellte Behauptung, daß die Ketoxyde die unbeständigen Zwischenprodukte der Autoxydation der α, β -ungesättigten Ketone seien, experimentell bewiesen.

Bei Abwesenheit von Alkali führte H_2O_2 das Piperiton⁴⁾ ziemlich schnell in ein dem Ketoxyd isomeres Superoxyd $C_{10}H_{16}O_2$ über von entgegengesetzter optischer Drehung, das sowohl durch heiße verd. SO_4H_2 , wie durch Bestrahlung in die Ausgangs-Komponenten hydrolysiert und bei mehrmonatlichem Stehen der Reaktions-Lösung in das Ketoxyd ungelagert wurde. Auch Isophoron und Carvenon gaben analoge Superoxyde. Vielleicht spielen derartige Körper eine Rolle bei der Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, da die Vorbedingung ihres Zustandekommens, nämlich die Entstehung von α, β -ungesättigten Ketonen und von H_2O_2 , bei diesen Prozessen bewiesen ist.

Die Methode von Weitz⁵⁾ zur Gewinnung von α -Ketoxyden, die bereits 2-mal auf das Piperiton⁶⁾ angewandt wurde, erwies sich als ungeeignet, da der vorgeschriebene H_2O_2 -Überschuß das Oxyd weiter veränderte. Bei der Darstellung des Piperiton-oxyds (III) muß daher ein H_2O_2 -Überschuß vermieden werden. Zur Charakterisierung der Oxyde des Piperitons, Carvenons und Isophorons und zu ihrem Nachweis in Reaktionsgemischen erwiesen sich die Semicarbazone als sehr geeignet, da sie sich viel schneller bildeten als die entsprechenden Derivate der Ketone, und da sie in heißem Methanol sehr wenig löslich sind. Bei ihrer Zersetzung mittels heißer verd. SO_4H_2 wurden statt der Ketoxyde Umlagerungsprodukte erhalten. Gegen Brom-Chloroform waren die Ketoxyde gesättigt.

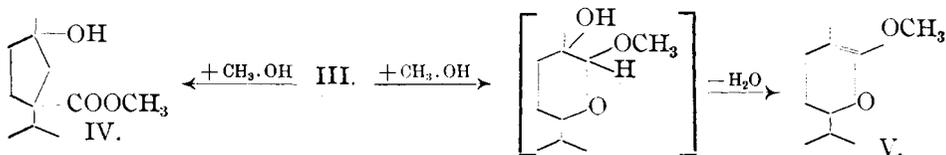
Der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung alkoholischen Alkalis auf das Piperiton-oxyd hängt von den Versuchs-Bedingungen, d. h. von der Menge und Konzentration des Alkalis, von der Art des Zusammengebens der Reaktions-Komponenten und der Temperatur, ab. Bei Zugabe des Oxyds zu einem Überschuß heißer alkohol. Lauge erfolgte in heftiger Reaktion Umlagerung in die Oxy-säure II. Zur Verbesserung der Ausbeute an Oxy-säure bei der früher beschriebenen, direkten Darstellung aus Piperiton empfiehlt sich daher das Eintropfen des H_2O_2 in die siedende alkohol. Lösung des Ketons bei Gegenwart eines großen Alkali-Überschusses.

In gleicher Weise, wie bereits für das Carvon-oxyd beschrieben, ließ sich Alkohol unter der katalytischen Wirkung von Alkali auch an die Oxyde des Piperitons und Isophorons anlagern, so daß diese Additions-Reaktion der α -Ketoxyde allgemeine Gültigkeit besitzen dürfte. Aus Piperiton-oxyd konnten, je nach den Versuchs-Bedingungen, 2 Methoxylderivate erhalten werden. Bei guter Kühlung entstand der kristallisierte, äußerst beständige Ester der Oxy-säure $C_{11}H_{20}O_3$ (IV), während bei der Einwirkung von wenig Alkali auf die siedende alkohol. Lösung des Oxyds unter heftiger Reaktion Umlagerung in das flüssige Methoxylderivat des Diosphenols, $C_{11}H_{18}O_2$ (V), erfolgte. Beide Körper wurden

⁴⁾ vergl. Wolfenstein, B. 28, 2268 [1895]. ⁵⁾ B. 54, 2327 [1921].

⁶⁾ Kötze u. Hoffmann, Journ. prakt. Chem. [2] 110, 101 [1925]; Simonsen u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 1932, 2746.

durch heiße HCl-haltige Essigsäure entmethyliert. Ihre Entstehung wird durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben:

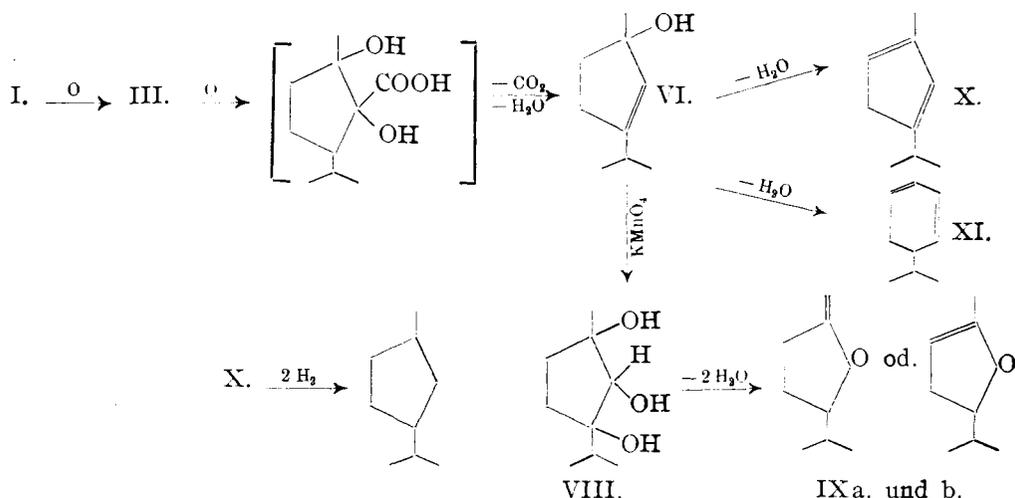


Im Gegensatz zu den Oxyden des Carvons, Carvenons und Isophorons wird das Piperiton-oxyd in Gegenwart von Alkali durch H_2O_2 weiter oxydiert. Wenn bei seiner Darstellung aus Piperiton ein Überschuß von H_2O_2 angewandt wird, erhät man unter Verringerung der Ausbeute an Oxyd einen alkali-unlöslichen, flüssigen Körper $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ (VI) von pfefferminz-artigem Geruch, der äußerst leicht H_2O abspaltet und hierdurch als tertiärer Alkohol charakterisiert ist. Da aus den Mutterlaugen seiner Darstellung beim Ansäuern eine äquivalente Menge CO_2 in Freiheit gesetzt wurde, so muß er aus einer unbeständigen Carbonsäure entstanden sein. Bei seiner Hydrierung nach Skita wurde unter intermediärer H_2O -Abspaltung ein gesättigter Kohlenwasserstoff C_9H_{18} von angenehmem Geruch erhalten, dessen Konstanten mit denen des Pulegans (VII) übereinstimmen. Mittels verd. wäßriger KMnO_4 -Lösung wurde der Alkohol VI in ein Glycerin $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$ (VIII) übergeführt, das 2 tertiäre Hydroxylgruppen enthielt, die durch heiße verd. SO_4H_2 abgespalten wurden unter Bildung eines ungesättigten Ketons $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (IX).

Durch Wasser-Abspaltung wurden aus dem tertiären Alkohol VI 2 isomere Kohlenwasserstoffe C_9H_{14} (X und XI) erhalten. Bei mehrmaligem Destillieren unter gewöhnlichem Druck entstand ein gelblicher, gegen Licht, Luft und Wärme beständiger Kohlenwasserstoff X, der durch Natrium und Alkohol nicht verändert wurde, aber durch Hydrierung nach Skita unter Anlagerung von 4 Atomen Wasserstoff in den gleichen gesättigten Kohlenwasserstoff C_9H_{18} , das Pulegan (VII), überging, das auch aus seiner Muttersubstanz, dem tertiären Alkohol, erhalten worden war. Wurde die Wasser-Abspaltung dagegen mittels verd. Säuren oder Essigsäure-anhydrid in der Wärme ausgeführt, so bildete sich neben dem erwähnten Produkt ein intensiv gelbes, gegen Licht, Luft und Wärme äußerst unbeständiges Isomeres XI, das nach seiner Entstehung und seinen Eigenschaften identisch ist mit einem Kohlenwasserstoff, den Wallach⁷⁾ aus Isopropyl-cyclopentenon und Methyl-magnesiumjodid bei saurer Zersetzung des Anlagerungsproduktes erhielt. Durch Natrium und Alkohol wurde er nicht reduziert. Die Hydrierung nach Skita ergab das Vorhandensein zweier Lücken-Bindungen, die, wie die sehr starke Exaltation der Mol-Refraktion bewies, zueinander koordiniert sind. Das Tetrahydrid C_9H_{18} ist zweifellos vom Pulegan verschieden und wahrscheinlich mit dem Hexahydro-cumol (XII) identisch, so daß anscheinend sowohl bei der Entstehung des gelben Kohlenwasserstoffs aus Piperiton, wie desjenigen von Wallach Erweiterung des 5-Rings zum 6-Ring erfolgt ist.

⁷⁾ A. 414, 222.

Die Entstehung und Abwandlungen des tertiären Alkohols aus Piperiton werden durch das folgende Schema wiedergegeben:

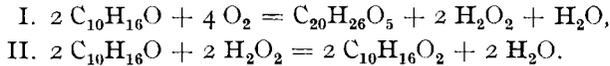


Wie bereits früher beschrieben, entstehen bei der Autoxydation des Piperitons in alkalisch-alkoholischer Lösung harz-artige Produkte, deren überwiegender Anteil in wäßriger Lauge löslich ist, durch CO_2 aus dieser Lösung gefällt wird, und dem nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$ zukommt. Sein Äquivalentgewicht, ermittelt durch Tüpfel-analyse auf Lackmus-Papier, erwies sich als mit dem Molekulargewicht identisch. Beim Erhitzen im Vakuum spaltete er ein Molekül H_2O ab und ging in die Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ über; er enthält also ein tertiäres Hydroxyl. Bei der Methylierung, wobei 2 Methoxyle in das Molekül eingeführt wurden, fand ebenfalls Abspaltung dieses tertiären Hydroxyls statt, so daß insgesamt 3 OH-Gruppen festgestellt sind. Die tiefbraune Lösung des Harzes in wäßriger Lauge wurde durch Zinkstaub fast völlig entfärbt. Das Reduktionsprodukt nahm in alkalischer Lösung 1 Atom Sauerstoff pro Mol auf unter Wiederauftreten der dunkelbraunen Farbe. Das Harz entspricht also völlig dem analogen Autoxydationsprodukt des Carvons $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$, und ebenso wie diesem kommt ihm ein chinoider oder indigoider Bau zu.

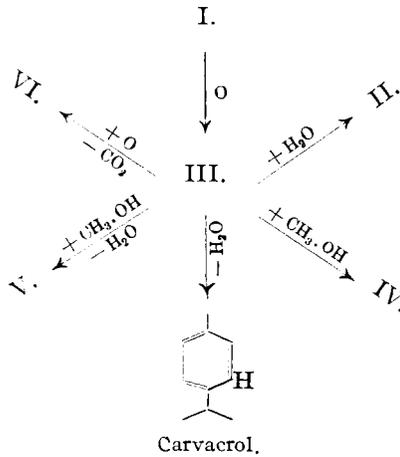
Je nach den Versuchs-Bedingungen konnte die Ausbeute an den einzelnen monomolekularen Autoxydationsprodukten, deren Gesamtmenge etwa 50% des Piperitons betrug, etwas variiert werden. In Gegenwart von Wasser (10%) verlief die Sauerstoff-Absorption sehr langsam, und im lauge-unlöslichen Reaktionsanteil konnte das Piperiton-oxyd entweder durch Umlagerung in die Oxy-säure mittels heißer alkohol. Lauge festgestellt, oder über das schwer lösliche Semicarbazon herausgearbeitet und nach dessen Zersetzung als Diosphenol (XIII) (s. unt.) identifiziert werden. Nach Autoxydation unter Ausschluß von H_2O , die unter starker Erwärmung erfolgte, war kein Oxyd mehr vorhanden. Wie bereits früher beschrieben, wurden vielmehr bis 40% Oxy-säure II erhalten. Aus dem lauge-unlöslichen Anteil konnte in einer Ausbeute von 10–15% des Piperitons der tertiäre

Alkohol $C_9H_{16}O$ (VI) gewonnen und durch Überführung in die beiden Kohlenwasserstoffe X und XI identifiziert werden. Daneben wurden höhersiedende methoxyl-haltige Fraktionen erhalten, aus denen nach Entmethylierung mittels heißer HCl-haltiger Essigsäure sowohl Oxy-säure II wie Diosphenol (XIII) herausgearbeitet werden konnten, die also in Gestalt ihrer Methoxyderivate vorgelegen hatten.

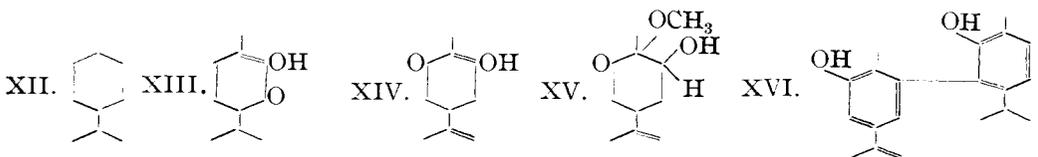
Stellt man auf Grund dieser Ergebnisse eine Sauerstoff-Bilanz der Autoxydation des Piperitons auf, so nimmt zunächst die Hälfte des Ketons den gesamten verbrauchten Sauerstoff, also 2 Mol pro Mol, auf und gibt dann für die Oxydation der anderen Hälfte zum Piperiton-oxyd 1 Mol H_2O_2 ab, wie die Gleichungen dieser beiden Oxydationsstufen dartun:



Folgendes Schema gibt zusammenfassend den Verlauf der II. Phase der Autoxydation wieder:



Piperiton-oxyd wurde durch heiße verd. SO_4H_2 großenteils in das isomere Diosphenol (XIII) umgelagert. Carvon-oxyd ergab bei der gleichen Behandlung statt des erwarteten Oxy-carvons (XIV) eine dimolekulare feste Verbindung ($C_{10}H_{12}O$)₂, die auch aus dem Additionsprodukt von Methanol an Carvon-oxyd $C_{11}H_{18}O_3$ (XV) durch Abspalten des Methoxyls mittels heißer HCl-haltiger Essigsäure erhalten wurde. Da sie sich in wäßriger Lauge löst und aus dieser Lösung durch CO_2 wieder gefät wird, also phenolischen Charakter zeigt, so dürfte ihr nach ihrer Bildungsweise die Formel XVI zukommen.



Beschreibung der Versuche.Piperiton-superoxyd, $C_{10}H_{16}O_2$.

Man ließ eine Mischung von 100 ccm Piperiton, 100 ccm 30-proz. H_2O_2 und 160 ccm Methanol bei 15–20° stehen. Durch Eingießen in Wasser ausgefällte Proben zeigten im Verlauf von 15 Tagen allmählich eine Umkehrung der optischen Drehung von $\alpha_D = -46^\circ$ in $\alpha_D = +34.5^\circ$ (10 cm), während die Dichte gleichzeitig von 0.935 auf 1.14 anstieg. Durch Ausfällen mit Wasser und wiederholtes Waschen wurde das Superoxyd als eine etwas viscose, ätzende Flüssigkeit erhalten; $n_D = 1.476$.

0.1260 g Sbst.: 0.3320 g CO_2 , 0.1095 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.4, H 9.5. Gef. C 71.8, H 9.7.

Piperiton-oxyd, $C_{10}H_{16}O_2$ (III).

Aus 50 ccm Piperiton, in 200 ccm Methanol gelöst, wurde mittels 60 ccm 30-proz. methanolischer KOH und 50 ccm 30-proz. H_2O_2 , ebenso, wie früher beim Carvon⁸⁾ beschrieben, das Oxyd dargestellt. Es enthielt stets etwas Methoxyl, siedete bei 15 mm von 108–109°, bei gewöhnlichem Druck von 225–228°; $d^{15} = 1.005$; $\alpha_D = +22^\circ$ (10 cm) (Piperiton: $\alpha_D = -46^\circ$); $n_D = 1.468$.

0.1342 g Sbst.: 0.3530 g CO_2 , 0.1140 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.4, H 9.5. Gef. C 71.8, H 9.5.

Mit Semicarbazid-Mischung gab es fast augenblicklich ein in siedendem Methanol wenig lösliches Semicarbazon, das bei 213° unt. Zers. schmolz und beim Erhitzen mit verd. wäßriger SO_4H_2 statt des Oxyds Diosphenol (XIII) regenerierte. Letzteres wurde durch seinen Misch-Schmp. mit aus Menthon gewonnenem Diosphenol identifiziert, der keine Depression ergab.

Oxy-säure $C_{10}H_{18}O_3$ (II): Zu einer siedenden Lösung von 50 g KOH in 200 ccm Methanol ließ man ein Gemisch von 100 ccm Piperiton-oxyd und 100 ccm Methanol hinzutropfen, wobei das Sieden ohne weitere Erwärmung andauerte. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels durch Dampf schied sich beim Ansäuern die Oxy-säure krystallisiert aus. Ausbeute 80%.

Oxysäure-methylester $C_{11}H_{20}O_3$ (IV): Eine gut gekühlte Mischung von 50 ccm Piperiton-oxyd und 50 ccm Methanol wurde langsam mit einer Lösung von 20 g KOH in 100 ccm Methanol, oder besser von 15 g Na in 180 ccm Methanol, versetzt und nach 2 Tagen in Wasser gegossen. Die bei 15 mm oberhalb 118° siedenden Anteile erstarrten in einer Kältemischung größtenteils zu Nadeln, die abgesaugt, auf Ton abgepreßt und aus verd. warmem Methanol umkrystallisiert wurden. Sie schmolzen bei 79–80°.

3.251 g in 3.7533 g Methanol ($d^{15} = 0.894$): $\alpha_D = -2.4^\circ$ (10 cm); $[\alpha]_D = -5.8^\circ$.

3.329 mg Sbst.: 7.85 mg CO_2 , 2.90 mg H_2O . — 0.1355 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1640 g AgJ.

$C_{11}H_{20}O_3$. Ber. C 66.0, H 10.0, OCH_3 15.5. Gef. C 66.1, H 10.0, OCH_3 15.9.

Entmethylierung: 2 g wurden mit einem Gemisch von 20 ccm Eisessig und 5 ccm konz. wäßrigem HCl 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei Blaurotfärbung eintrat, und dann in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene Flüssigkeit zeigte den charakteristischen Geruch des Oxysäure-lactons, war in kaltem wäßrigen Alkali unlöslich und löste sich in heißer

⁸⁾ B. 65, 1319 [1932].

30-proz. Lauge langsam, aus welcher Lösung beim Ansäuern ein erstarrendes Öl ausfiel; die aus warmem verd. Methanol umkrystallisierten Nadeln schmolzen bei 114° und zeigten im Gemisch mit der Oxy-säure II keine Schmelzpunkts-Depression.

Diosphenol - methyläther, $C_{11}H_{18}O_2$ (V): Zu einem siedenden Gemisch von 45 ccm Piperiton-oxyd mit 45 ccm Methanol ließ man 10 ccm 30-proz. methanolische Kalilauge hinzutropfen, wobei Aufsieden erfolgte. Um die Reaktion zu vervollständigen, fügte man dann noch 40 ccm der gleichen Lauge hinzu, die jedoch keine Reaktion mehr hervorriefen. Durch Ausäthern der alkalischen Lösung wurden 35 g gewonnen und bei 15 mm fraktioniert, wobei 15 ccm von $115-117^{\circ}$ übergingen, die angenehmen schwachen Geruch zeigten: $d^{20} = 0.990$; $n_D = 1.4875$.

0.1347 g Sbst.: 0.3555 g CO_2 , 0.1210 g H_2O . — 0.145 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1818 g AgJ.

$C_{11}H_{18}O_2$. Ber. C 72.5, H 9.9, OCH_3 17.04. Gef. C 72.1, H 10.0, OCH_3 16.55.

Die Entmethylierung wurde, wie beim Oxysäure-methylester (IV) beschrieben, vorgenommen und hierauf das Reaktionsprodukt mit verd. methanol. KOH erwärmt, in Wasser gegossen und nach dem Ansäuern ausgeäthert. Es war dann in verd. wäßriger Kalilauge löslich, ließ sich daraus ausäthern oder durch Sättigung mit CO_2 ausfällen; es krystallisierte in Nadeln, die den charakteristischen muffigen Geruch des Diosphenols besaßen, bei 84° schmolzen und mit Diosphenol keine Depression des Schmelzpunktes ergaben. Durch heiße verd. Schwefelsäure wurde die Methoxygruppe des Äthers nicht abgespalten.

Die Fraktion vom Sdp.₁₅ $105-110^{\circ}$ war ebenfalls stark methoxylhaltig und ergab bei der Entmethylierung mit HCl-haltiger Essigsäure eine in Lauge lösliche, phenolische Flüssigkeit von den Konstanten und dem Geruch des Carvacrols.

Tertiärer Alkohol $C_9H_{16}O$ (VI): Zu einer stark gekühlten Mischung von 100 g Piperiton und 100 g Methanol wurden unter Schütteln eine Lösung von 90 g KOH in 300 ccm Methanol und 200 ccm 30-proz. H_2O_2 abwechselnd portionsweise im Verlaufe von 1 Stde. hinzugefügt. Nach Verbrauch von 160 ccm erfolgte keine Erwärmung mehr. Das Reaktionsprodukt verblieb 2 Stdn. in der Kältemischung. Die Aufarbeitung geschah wie beim Piperiton-oxyd (III) beschrieben. Der ausgeätherte, alkali-unlösliche Anteil (84 ccm) wurde bei 15 mm fraktioniert und ging überwiegend von $79-81^{\circ}$ über; diese Fraktion bildete eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit vom Geruch nach Pfefferminz und Cymol. Ihre Dämpfe reizten die Augen. Ausbeute 40–45 %.

$d^{15} = 0.912$; $n_D = 1.4676$; zeigte keine optische Drehung.

0.1208 g Sbst.: 0.3400 g CO_2 , 0.1213 g H_2O .

$C_9H_{16}O$. Ber. C 77.1, H 11.4. Gef. C 76.8, H 11.3.

Auf die gleiche Art kann das Piperiton-oxyd mittels H_2O_2 zum tertiären Alkohol VI oxydiert werden.

Oxydation des tertiären Alkohols (VI) zum Glycerin $C_9H_{18}O_3$ (VIII): Zu 25 g in 300 ccm Wasser vertheiltem tertiären Alkohol wurden langsam unter Kühlung mit zugesetztem gepulvertem Eis und starkem Rühren 30 g $KMnO_4$ (etwas mehr als 1 Mol) in 2-proz. eiskalter Lösung hinzugegeben. Der Farbumschlag trat sofort ein; mit Wasserdampf wurden

flüchtige Anteile (4 ccm) abdestilliert. Dann wurde die alkalische Lösung vom schwarzen MnO_2 abfiltriert, das Filtrat im Dampfstrom auf 300 ccm eingengt, mit CO_2 gesättigt und zur Trockne gedampft, wobei sich ein Öl abschied, das mit Äther-Methanol aufgenommen, nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei 15 mm von 160–163° übergang und eine viscosa Flüssigkeit, die in Winterkälte teilweise kristallisierte, darstellte.

0.1460 g Sbst.: 0.3330 g CO_2 , 0.1375 g H_2O .

$C_9H_{18}O_3$. Ber. C 62.1, H 10.3. Gef. C 62.2, H 10.5.

Beim Kochen des Glycerins mit verd. Schwefelsäure ging ein flüchtiges Destillat über, das mit Ammoniumsulfat ausgesalzen wurde, bei 192–193° destillierte und stark den Geruch des Cyclohexanons zeigte: $d^{15} = 0.930$; $n_D = 1.4630$.

0.1340 g Sbst.: 0.385 g CO_2 , 0.1235 g H_2O .

$C_9H_{14}O$. Ber. C 78.2, H 10.1. Gef. C 78.4, H 10.3.

Mit Semicarbazid-Mischung bildete das Keton (IX) ein in Methanol ziemlich leicht lösliches, in verfilzten Nadelchen kristallisierendes Semicarbazon, das bei 177–178° schmolz.

$C_{10}H_{17}ON_3$. Ber. C 61.5, H 8.7. Gef. C 61.6, H 8.7.

Tetrahydrid C_9H_{18} aus dem tertiären Alkohol VI: 10 ccm des Alkohols nahmen bei der Hydrierung nach Skita in 9 Stdn. 3000 ccm Wasserstoff auf, während für die Absättigung zweier Doppelbindungen 2910 ccm berechnet wurden. Trotz Abstumpfen mittels Alkali fand stets die durch H_2O -Abspaltung verursachte Ausscheidung des Kohlenwasserstoffs während der Hydrierung statt. Das angenehm ester-artig riechende, farblose Tetrahydrid siedete von 141–142; $d^{15} = 0.781$; $n_D = 1.426$. Das Pulegan (VII) siedet nach Wallach von 141.5–142°; $d^{20} = 0.7799$; $n_D = 1.4250$.

0.1175 g Sbst.: 0.3682 g CO_2 , 0.1555 g H_2O .

C_9H_{18} . Ber. C 85.7, H 14.3. Gef. C 85.5, H 14.8.

Kohlenwasserstoff C_9H_{14} (X), durch thermische Abspaltung aus VI erhalten: Bei der Destillation des tertiären Alkohols unter gewöhnlichem Druck trat H_2O -Abspaltung ein, und nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wurde als Hauptanteil ein gelbliches Destillat von cymol-artigem Geruch erhalten, das von 147–149° siedete und beständig gegen Licht, Sauerstoff und Wärme war: $d^{15} = 0.825$; $n_D = 1.4630$.

3.331 mg Sbst.: 10.76 mg CO_2 , 3.48 mg H_2O .

C_9H_{14} . Ber. C 88.2, H 11.8. Gef. C 88.1, H 11.7.

Bei Hydrierung nach Skita nahmen 10 ccm in 9 Stdn. 2900 ccm H_2 auf, während für die Absättigung zweier Doppelbindungen theoretisch 3000 ccm notwendig sind. Das farblose Tetrahydrid stimmte in Geruch und Eigenschaften völlig mit dem Pulegan (VII) überein: $d^{15} = 0.778$; $n_D = 1.426$; Sdp. 141°.

0.1385 g Sbst.: 0.436 g CO_2 , 0.1795 g H_2O .

C_9H_{18} . Ber. C 85.7, H 14.3. Gef. C 85.9, H 14.5.

Kohlenwasserstoff C_9H_{14} (XI), durch katalytische Abspaltung aus VI erhalten: 50 ccm tertiärer Alkohol wurden mit 50 ccm Essigsäureenhydrid oder mit 200 ccm 10-proz. SO_4H_2 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich die Reaktion durch starke Gelbfärbung anzeigte. Das mit warmem Wasser und wässriger Sodalösung behandelte Reaktionsprodukt wurde durch Fraktionieren unter vermindertem Druck vom niedrigsiedenden

Isomeren getrennt. Es war intensiv gelb, siedete bei gewöhnlichem Druck von 165—167° und roch stark citronen-artig: $d = 0.846$; $n_D = 1.495$.

0.1223 g Sbst.: 0.3960 g CO₂, 0.1248 g H₂O.

C₉H₁₄. Ber. C 88.5, H 11.5. Gef. C 88.8, H 11.5.

Der Kohlenwasserstoff von Wallach aus Isopropyl-cyclopentenon siedete von 166—167°; $d^{20} = 0.845$; $n_D = 1.4913$; MR_D $\left[\frac{1}{2} \right]$ Ber. 40.64, gef. 41.84.

Bei der Hydrierung nach Skita lagerten 10 ccm in Methanol-Lösung 3080 ccm H₂ an. Für die Absättigung zweier Doppelbindungen wurden 3120 ccm berechnet. Die charakteristische, zweifellos körper-eigene, gelbe Farbe war bereits nach Aufnahme der halben H₂-Menge verschwunden. Das Tetrahydrid siedete von 145—147°; $d^{15} = 0.782$; $n_D = 1.428$.

3.42 mg Sbst.: 10.73 mg CO₂, 4.34 mg H₂O.

C₉H₁₈. Ber. C 85.7, H 14.3. Gef. C 85.6, H 14.2.

Diosphenol (XIII) aus Piperiton-oxyd (III): 50 g Oxyd wurden 3 Stdn. mit 200 ccm 10-proz. wäßriger SO₄H₂ zum Sieden erhitzt und hierauf erschöpfend mit verd. wäßriger Lauge ausgezogen. Durch Sättigen mit CO₂ konnte das entstandene Diosphenol krystallisiert ausgefällt und durch den Misch-Schmp. identifiziert werden. Ausbeute 25—30 g. Daneben wurde bei dieser Behandlung ein durchdringend campher-artig riechendes Keton erhalten, das ein Semicarbazon vom Schmp. 196° gab.

Phenol C₂₀H₂₄O₂ aus Carvon-oxyd: a) Carvon-oxyd ging bei der gleichen Behandlung mit wäßriger SO₄H₂ in eine viscose, gelbe Masse über, die langsam größtenteils erstarrte, in verd. wäßriger Lauge löslich war und aus dieser Lösung durch CO₂ zunächst ölig gefällt wurde. Sie bildete eine weiße, unscharf bei 174—178° schmelzende Masse.

3.145 mg Sbst.: 9.35 mg CO₂, 2.33 mg H₂O.

(C₁₀H₁₂O)₂. Ber. C 81.0, H 8.1, Mol.-Gew. 296. Gef. C 81.1, H 8.3, Mol.-Gew. (Rast) 288.

b) Der gleiche Körper wurde erhalten, wenn man das durch Anlagerung von Methanol an Carvon-oxyd in alkalisch-alkohol. Lösung entstandene Methoxylprodukt⁹⁾ C₁₁H₁₈O₃ mit heißer, HCl-haltiger Essigsäure behandelte.

Autoxydation des Piperitons.

Die Autoxydation und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte geschah in der gleichen Weise wie früher beschrieben¹⁾. Die Absorption betrug 22—27 l Sauerstoff, je nach den Bedingungen. Beim Schütteln ohne Kühlung, wobei starke Erwärmung eintrat, war sie höher als bei Reaktionsführung ohne Schütteln bei Zimmer-Temperatur.

Harz C₂₀H₂₆O₅: ca. 50% der Autoxydationsprodukte, berechnet auf das angewandte Piperiton, bildeten harzartige Massen, die zum überwiegenden Teil in wäßriger verd. Lauge mit tiefbrauner Farbe löslich waren. Durch stärkere Lauge wurden sie ausgefällt und zwar in Form eines Salzes, da die Ausfällung sich in Wasser löste. In Laugen-Überschuß war das Harz in der Hitze viel weniger löslich als in der Kälte. Durch Sättigen mit CO₂ wurde es aus der alkalischen Lösung abgeschieden. Nach wiederholtem Lösen, Ausfällen und erschöpfendem Auskochen zunächst mit essigsäure-haltigem,

⁹⁾ B. 65, 1320 [1932].

dann mit reinem Wasser zwecks Entfernung löslicher phenolischer Anteile bildete das Harz eine braune, spröde Masse von muscheligen, glänzendem Bruch. Ausbeute 30—40% des Piperitons.

0.1360, 0.1338 g Sbst.: 0.3485, 0.3425 g CO₂, 0.0945, 0.0983 g H₂O. — 0.757 wurden mit 10 ccm 0.835/2-n. alkohol. KOH versetzt und mit 4.5 ccm n/2-SO₄H₂ zurücktitriert. (Tüpfelanalyse, Indicator: Lackmuspapier.) Sie verbrauchten also zur Neutralisation 2.00 ccm n-KOH.

C₂₀H₂₆O₅. Ber. C 69.3, H 7.5, Mol.-Gew. 346.
Gef. „ 69.9, 69.8, „ 8.0, 8.3, „ (Rast) 372, Äquiv.-Gew. 374.

Beim 1-stdg. Erhitzen im Vakuum auf 150° spaltete das Harz C₂₀H₂₆O₅ unter Aufblähen Wasser ab und bildete nach dem Erkalten eine spröde Masse; auch etwas unreinigendes Phenol wurde bei dieser Behandlung abgegeben.

0.1470 g Sbst.: 0.3950 g CO₂, 0.1022 g H₂O.
C₂₀H₂₄O₄. Ber. C 73.2, H 7.3. Gef. C 73.3, H 7.8.

Methylierung: 7 g des Harzes C₂₀H₂₆O₅ wurden in verd. Lauge unter Schütteln langsam mit insgesamt 30 ccm Dimethylsulfat versetzt, und dauernd weitere Lauge zugegeben, so daß stets alkalische Reaktion herrschte. Das ausgeschiedene Produkt wurde nochmals auf die gleiche Art behandelt, wobei Zusammenballen die Umsetzung erschwerte, und dann in Äther aufgenommen. Der Äther-Rückstand wurde wiederholt ausgekocht und erweichte im Gegensatz zum Ausgangskörper bereits bei 70°.

0.1440 g Sbst.: 0.3895 g CO₂, 0.1030 g H₂O. — 0.1390 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1787 g AgJ.

C₂₂H₂₈O₄. Ber. C 74.2, H 7.8, OCH₃ 17.4. Gef. C 73.8, H 8.0, OCH₃ 16.97.

Reduktion: Die tiefbraune, warme Lösung von 9 g Harz C₂₀H₂₆O₅ in einer Lauge, bereitet aus 15 g KOH und 150 g Wasser, wurde beim Schütteln mit 30 g Zinkstaub schnell fast völlig entfärbt. Beim Eingießen in verd. kalte SO₄H₂ fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der getrocknet wurde. In einer Lösung von 40 ccm 25-proz. alkohol. Lauge nahm er in 24 Stdn. 315 ccm Sauerstoff auf, wobei die braune Farbe wieder auftrat; ber. für einen Verbrauch von 1 Atom Sauerstoff pro Mol C₂₀H₂₆O₅ 300 ccm. Eine analytische Bestätigung des Reduktionsvorganges war naturgemäß nicht möglich.

Monomolekulare Reaktionsprodukte der Autoxydation: A. In der Kälte. Wurde die Sauerstoffabsorption ohne Schütteln bei Anwesenheit von 10% Wasser im Methanol ausgeführt, so trat keine Erwärmung ein. Nach 6 Tagen wurde aus der Fraktion der in Lauge unlöslichen, ausgeätherten, wasserdampf-flüchtigen Teile, die bei 17 mm von 105—112° siedeten, das Piperiton-oxyd durch das schwer lösliche Semicarbazon vom Zers.-Pkt. 213—214° und durch dessen Überführung in Diosphenol mittels heißer verd. Schwefelsäure identifiziert. Beim Eintragen in heiße, alkohol. KOH gab die Fraktion Sdp.₁₇ 105—112° reichlich die Oxy-säure II vom Schmp. 114°. — B. In der Wärme: Während bei der Arbeitsweise A keine niedrigsiedenden, alkali-unlöslichen Anteile entstanden waren, konnte bei Reaktionsführung in wasser-freiem Methanol ohne Kühlung in einer Ausbeute von 15% des angewandten Piperitons eine Fraktion erhalten werden, die bei 17 mm von 80—85° siedete, also dem Siedepunkt des tertiären

Alkohols entsprach. Geringe Mengen von Phenolen erschwerten die Reinigung; $d^{15} = 0.920$; $n_D = 1.471$.

0.1313 g Subst.: 0.3728 g CO_2 , 0.1315 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 77.1, H 11.4. Gef. C 77.4, H 11.2.

Die höher siedenden, alkali-unlöslichen Anteile vom Sdp. 117–120° enthielten viel Methoxyl; $d^{15} = 0.994$; $n_D = 1.4880$; $\alpha_D = +2^{\circ}$ (10 cm). Aus den Produkten der Entmethylierung mittels heißer HCl-haltiger Essigsäure konnten Diosphenol und Oxy-säure isoliert und identifiziert werden.

Freiburg i. B., 21. Februar 1933.

Berichtigungen.

Jahrg. 66 [1933], A 33, 38 mm v. o. (Nachruf auf Alfred Schaarschmidt):

Laut einer Mitteilung der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel ist der Wortlaut des Satzes:

„Von 1907–1910 war er (Schaarschmidt) in der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel tätig, wo er die „Cibanon-Farbstoffe“ erfand.“ zu ändern in: „... wo er an der Erfindung der ersten Cibanon-Farbstoffe beteiligt war.“

Jahrg. 66 [1933], Heft 2, S. 239 Anm. 7^a) lies: „Anilide der Arylsulfonsäuren“ statt „Anilide der Arylsulfinsäuren“.

Jahrg. 66 [1933], Heft 2, S. 245. 160 mm v. o.

