

Die Ausbeute an reiner Substanz, die sich auch aus Benzol und Eisessig gut umkrystallisieren läßt, beträgt 75 %. Mit CrO₃ (100 % Überschuß) in Eisessig läßt sie sich zur Terphenyl-4-carbonsäure oxydieren, die sich beim Erkalten krystallisiert abscheidet und nach passender Reinigung bei 305° schmilzt.

29.1 mg Sbst.: 88.7 mg CO₂, 12.6 mg H₂O.

C₁₉H₁₄O₂. Ber. C 83.21, H 5.11. Gef. C 83.13, H 4.85.

Zur Bromierung, die in Trichlor-benzol-Lösung bei 140° durch tropfenweisen Brom-Zusatz erfolgt, verwendet man nur $\frac{3}{4}$ Mol. Brom, da anderenfalls zu weitgehende Substitution stattfindet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand 2-mal aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 210°. Ausbeute 70 %.

0.1349 g Sbst.: 0.0774 g AgBr.

C₁₉H₁₅Br. Ber. Br 24.76. Gef. Br 24.41.

Erwärmt man das Bromid mit überschüssigem Diäthylamin auf dem Wasserbade, gießt in verd. HCl und saugt den Niederschlag ab, so erweist er sich als fast reines HCl- bzw. HBr-Salz der Base C₆H₅.C₆H₄.C₆H₄.CH₂.N(C₂H₅)₂, denn mit Äther läßt sich ihm kaum etwas entziehen. Man löst in Pyridin und fällt mit Alkali, wobei sich die freie halogen-freie Base in farblosen Flocken rein abscheidet. Schmp. (nach vorherigem Sintern): 133°.

30.0 mg Sbst.: 1.05 ccm N (22°, 756 mm).

C₂₃H₂₅N. Ber. N 4.44. Gef. N 4.03.

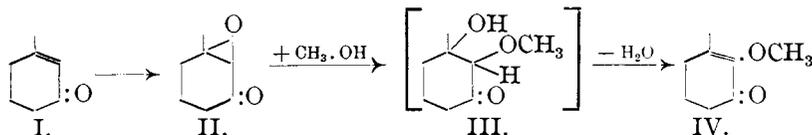
307. W. Treibs:

Zur Autoxydation α, β -ungesättigter Ketone (VII. Mitteil.).

(Eingegangen am 28. August 1933.)

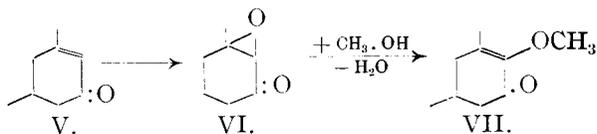
In früheren Mitteilungen¹⁾ wurde der Verlauf der Autoxydation α, β -ungesättigter Ketone im alkalisch-alkoholischen Medium an den Beispielen des Carvons und Piperitons untersucht, und festgestellt, daß diese Reaktion in folgenden Stufen verläuft: Anlagerung von molekularem Sauerstoff an das Keton, Abspaltung von H₂O₂ aus dem Anlagerungsprodukt, Oxydation von unverändertem Keton zur Keto-oxydoverbindung durch dieses H₂O₂ und Umlagerung des Oxyds oder Anlagerung von Alkohol an die oxydische Bindung unter der katalytischen Wirkung des Alkalis. Die hierbei ausgearbeitete und erprobte Versuchsreihe wurde auf weitere ähnliche Ketone angewandt.

Das Oxyd C₇H₁₀O₂ (II) des 3-Methyl-cyclohexenons, C₇H₁₀O (I), addierte unter dem Einfluß von Alkali Methylalkohol. Das unbeständige Anlagerungsprodukt (III) ging sogleich unter H₂O-Abspaltung in den ungesättigten Äther C₈H₁₂O₂ (IV) über. Aus dem Reaktionsprodukt der Autoxydation des Ketons (I) wurde der gleiche Körper herausgearbeitet.

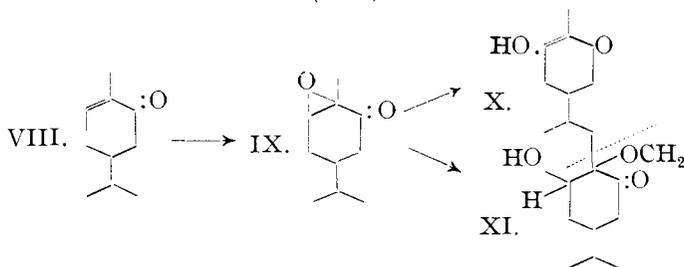


¹⁾ B. 65, 1314 [1932], 66, 610 [1933].

Ganz ebenso verhielt sich das 3,5-Dimethyl-cyclohexenon, $C_8H_{12}O$ (V). Der entsprechende Methyläther, $C_9H_{14}O_2$ (VII), konnte sowohl aus der Keto-oxydo-Verbindung $C_8H_{12}O_2$ (VI), als auch durch Autoxydation des Ketons (V) gewonnen werden:



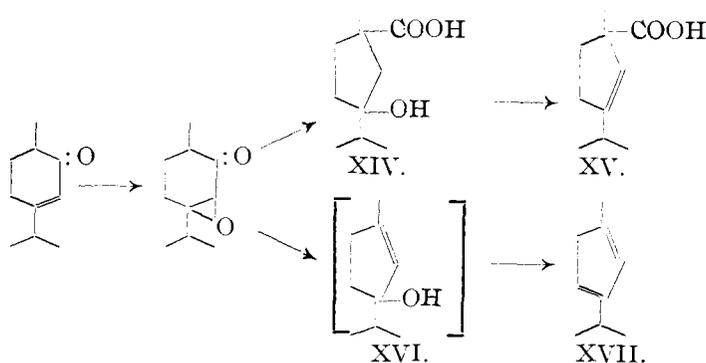
Erwartungsgemäß wirkten O_2 und H_2O_2 auf das Carvotanacetone, $C_{10}H_{16}O$ (VIII), in gleicher Weise ein wie auf das nahe verwandte Carvon¹⁾. Das Oxyd $C_{10}H_{16}O_2$ (IX) wurde durch methylalkohol. Alkali teilweise in das isomere, an der Luft unbeständige Oxy-carvotanacetone (X) umgelagert, teilweise wurde Methylalkohol an die oxydische Bindung addiert unter Entstehung des Methyläthers des Keto-glykols $C_{11}H_{20}O_3$ (XI). Beide Körper waren mit den nach Skita dargestellten Dihydriden der entsprechenden Produkte des Carvons¹⁾ identisch. Sie wurden auch durch Autoxydation des Carvotanacetons (VIII) erhalten:



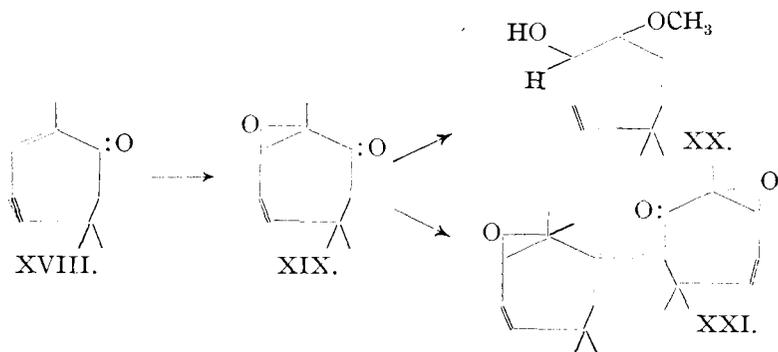
Das Carvenon (XII) zeigte ein völlig gleichartiges Verhalten wie das nahe verwandte Piperiton¹⁾. In einer früheren Mitteilung²⁾ war die Darstellung der Oxy-säure $C_{10}H_{18}O_3$ (XIV) durch Autoxydation dieses Ketons (XII) beschrieben worden. Die gleiche Säure wurde aus dem Carvenon-oxyd, $C_{10}H_{16}O_2$ (XIII), durch Umlagerung mittels Alkalis erhalten. Daneben entstand eine isomere gesättigte Oxy-säure $C_{10}H_{18}O_3$ (XIVa), die im Gegensatz zur ersteren kein Lacton bildete, sondern bereits bei milder Behandlung mit Säuren H_2O abspaltete unter Übergang in eine ungesättigte Säure $C_{10}H_{16}O_2$. Nach ihren Konstanten ist letztere mit der Carvonen-säure (XV) nahe verwandt, vielleicht mit ihr identisch. Infolge des leichten Überganges in die ungesättigte flüssige Säure wurde diese Oxy-säure (XIVa) früher in den Produkten der Autoxydation des Carvenons nicht aufgefunden. Wie beim Piperiton beschrieben, erfolgte auch beim Carvenon (XII), falls man zwecks Darstellung der Keto-oxydo-Verbindung einen Überschuß an H_2O_2 verwandte, oder wenn man die Autoxydation des Ketons in der Wärme vornahm, Weiter-oxydation des primär entstehenden Oxyds zum tertiären Alkohol $C_9H_{16}O$ (XVI). Dieser spaltete jedoch, im Gegensatz zum isomeren Oxydationsprodukt aus Piperiton, bereits in alkalischer Lösung H_2O ab, wobei ein gelber Kohlenwasserstoff C_9H_{14} (XVII)

²⁾ B. 65, 163 [1932].

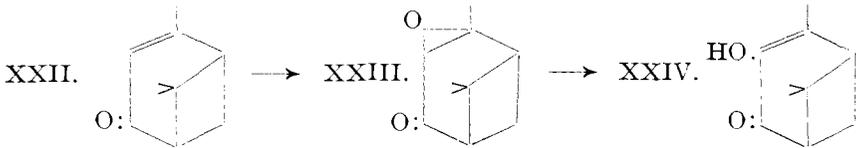
entstand von ganz ähnlichen Konstanten wie die analoge Verbindung aus Piperiton:



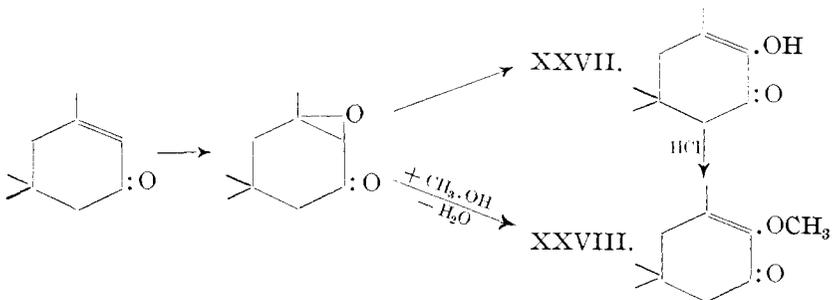
Das Siebenringketon Eucarvon, $C_{10}H_{14}O$ (XVIII), absorbierte zwar leicht in alkalisch-alkohol. Lösung 1 Mol. O_2 , ließ sich jedoch nur schwierig mittels H_2O_2 in das Oxyd $C_{10}H_{14}O_2$ (XIX) überführen. Letzteres lagerte in siedender Lösung bei Gegenwart von Alkali langsam Methylalkohol an unter Übergang in den Äther $C_{11}H_{18}O_3$ (XX). Gab man zur alkoholisch-alkalischen Lösung des Eucarvons (1 Mol.) 1 Mol. H_2O_2 schnell ohne Kühlung hinzu, so wurde in geringer Menge ein gut krystallisierender Körper $C_{20}H_{26}O_3$ (XXI) erhalten, der in besserer Ausbente (bis 15 %), zugleich mit dem Äther (XX), durch Autoxydation des Eucarvons (XVIII) hergestellt werden konnte. Er bestand aus einem Gemisch zweier hochschmelzenden Isomeren, die sich bei vorsichtiger Krystallisation in prächtigen großen Tafeln nebeneinander abschieden, und deren Misch-Schmp. starke Depression zeigte. Beide gingen leicht in Mono-semicarbazone über und waren, trotz vorhandener Doppelbindungen gegen chemische Angriffe ($KMnO_4$, Brom, Wasserstoff) äußerst beständig. Sie dürften durch Aldol-Kondensation der Keto-oxydo-Verbindung (XIX) unter H_2O -Austritt entstanden sein, wobei das Auftreten zweier Kondensationsprodukte vielleicht auf *cis-trans*-Isomerie, verursacht durch die verschiedene Lage der beiden, durch eine Doppelbindung verbundene Ringe zu einander, beruht. Die Hauptmenge des Autoxydationsproduktes des Eucarvons bildete ein lauge-lösliches braunes Harz $C_{20}H_{28}O_6$:



Das Oxyd des *l*-Verbenons $C_{10}H_{14}O$ wurde bereits früher von Wienhaus und Schumm³⁾ dargestellt, denen jedoch die Überführung in das entsprechende Diketon weder durch alkalische, noch durch saure Einwirkung gelang. Die aus *d*-Verbenon (XXII)⁴⁾ gewonnene, gegen alkalische Einwirkung recht beständige Keto-oxydo-verbindung $C_{10}H_{14}O_2$ (XXIII) wurde durch heiße alkohol. Lauge sehr langsam in einer Gesamt-Ausbeute von 10–15 % in das schön krystallisierende und in prächtigen Tafeln sublimierbare, farblose Oxy-verbenon (XXIV) umgelagert, das aus alkalischer Lösung durch CO_2 gefällt wird. Daß letzterem nicht die Diketo-, sondern die Halbenol-Formel XXV zukommt, beweist seine Überführbarkeit in ein Monoacetat. Ebenso wie das Oxy-carvon und das Oxy-carvotanacetone, und im Gegensatz zum Diosphenol und zu dem weiter unten beschriebenen Oxy-isophoron (XXVII) ist das Oxy-verbenon zwar in alkalischer Lösung sehr beständig, wird jedoch in festem Zustand und in neutraler oder saurer Lösung äußerst schnell durch Sauerstoff verändert. Eine Anlagerung von Alkohol an das Verbenon-oxyd (XXII) ließ sich durch Alkali nicht bewirken. Das Verbenon (XXII) absorbierte in alkalisch-alkoholischer Lösung leicht 1 Mol. O_2 . In den flüchtigen Anteilen des Reaktionsproduktes war in geringer Menge Verbenon-oxyd (XXIII) vorhanden, das durch Überführung in das Semicarbazon und in das Oxy-verbenon gekennzeichnet wurde:



Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen, durch O_2 leicht oxydierbaren, α , β -ungesättigten cyclischen Ketonen erwies sich das Isophoron $C_9H_{14}O$ (XXV) als schwierig autoxydabel, obwohl seine leichte und völlige Überführbarkeit in die Keto-oxydo-verbindung $C_9H_{14}O_2$ (XXVI) entgegen andersartigen Literatur-Angaben eindeutig seine Zugehörigkeit zu dieser Gruppe beweist. Unter dem katalytischen Einfluß von Alkali wurde das Oxyd XXVI zum kleineren Teil in das krystallisierte und sublimierbare, farblose Oxy-isophoron (XXVII), zum größeren Teil durch Anlagerung von Methylalkohol, gefolgt von H_2O -Abspaltung in den ungesättigten Methyläther des Oxy-isophorons (XXVIII) übergeführt:



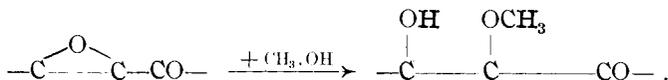
³⁾ A. 439, 20.

⁴⁾ Für die Überlassung des Verbenons spreche ich Hrn. Dr. Blumann meinen herzlichsten Dank aus.

Durch Entmethylierung mittels heißen HCl-haltigen Eisessigs wurde aus ihm leicht Oxy-isophoron erhalten. Bei der auch in der Wärme nur sehr langsam und unvollständig verlaufenden Autoxydation des Isophorons konnte lediglich die Entstehung des Methyläthers (XXVIII) festgestellt werden.

Während Kötz⁵⁾, der das Verfahren von Weitz⁶⁾ benützte, die Überführung des Pulegons in die entsprechende Keto-oxydo-Verbindung nicht gelang, wurde das gut krystallisierende Pulegon-oxyd (XXIX) leicht durch längere Einwirkung von H_2O_2 in Gegenwart von Alkali und bei möglicher Beschränkung von Wasser erhalten. Durch heiße Lauge wird es sehr langsam zu Säuren hydrolysiert, wobei Anlagerung von Alkohol nicht stattfindet. Die Autoxydation des Pulegons erfolgt langsam und unvollständig. Obwohl die größere Dichte der höhersiedenden, flüchtigen, neutralen Anteile, sowie ihr höherer O-Gehalt auf Entstehung des Oxydes XXIX hinwies, konnte dieses nicht krystallisiert erhalten und, mangels eines charakteristischen Derivates, nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die unter der katalytischen Wirkung alkohol. Laugen bei allen bisher untersuchten Oxyden α, β -ungesättigter Ketone, mit Ausnahme des Verbenons und Pulegons, verwirklichte Anlagerung von Alkohol erfolgte stets derart, daß das Alkoxy an das der Ketogruppe benachbarte C-Atom trat. War die neugebildete Hydroxylgruppe tertiärer Natur, so trat sogleich H_2O -Abspaltung ein:



Durch die Anwesenheit von 1 oder 2 längeren Seitenketten (Phenyl-, Anisyl-, Cinamenylgruppe) in 3- und 5-Stellung wurde die Autoxydierbarkeit α, β -ungesättigter cyclischer Ketone nicht wesentlich verringert, wohl aber ihre Überführbarkeit in die Oxyde erschwert oder unmöglich gemacht. Einführung der Benzalgruppe, z. B. in das Piperiton, wirkte in beiden Beziehungen ungünstig.

Ebenso wie Piperiton wurden diejenigen verwandten Ketone, die in Gegenwart von Alkali leicht durch H_2O_2 in die Oxyde übergeführt wurden (Carvenon, Isophoron, Verbenon), auch in neutraler alkohol. Lösung im Verlaufe mehrerer Wochen durch H_2O_2 in die Keto-oxydo-Verbindungen verwandelt. Mineralsäuren katalysierten die Einwirkung des H_2O_2 etwas schwächer als Alkali, wobei hauptsächlich Ketoglykole entstanden.

Beschreibung der Versuche.

Methyl-cyclohexenon, $C_8H_{10}O$ (I).

Das Keton wurde nach Knoevenagel⁷⁾ hergestellt. Das Oxyd (II) wird am besten nach der Methode von Weitz⁸⁾ unter Zugabe von H_2O ,

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **110**, 101—122.

⁶⁾ vergl. Anm. 8.

⁷⁾ A. **281**, 94.

⁸⁾ B. **54**, 2327 [1921].

jedoch bei Vermeidung eines H_2O_2 -Überschusses gewonnen, da sonst weitergehende Oxydation eintritt.

Sdp. 201—202°; $d^{20} = 1.07$; $n_D = 1.4621$.

0.1225 g Sbst.: 0.2990 g CO_2 , 0.0908 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 66.7, H 7.9. Gef. C 66.7, H 8.3.

Der Äther (IV) wurde durch 15 Min. langes Sieden von 5 ccm Oxyd mit 30 ccm 10-proz. methylalkohol. KOH dargestellt.

Sdp. 220°; $d^{20} = 1.040$; $n_D = 1.4884$.

0.1320 g Sbst.: 0.3315 g CO_2 , 0.102 g H_2O . — 0.1440 g Sbst.: 0.227 g AgJ (nach Zeisel).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 68.6, H 8.6, OCH_3 21.2. Gef. C 68.25, H 8.6, OCH_3 20.8.

Autoxydation: Unter den früher beschriebenen Bedingungen absorbierte das Keton 1 Mol. O_2 . Das neutrale Wasserdampf-Destillat bestand aus reinem Äther (IV), der bei 200—201° siedete.

$d^{20} = 1.035$; $n_D = 1.4884$; OCH_3 gef. 20.5.

3.5-Dimethyl-cyclohexenon, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (V).

Alle Operationen wurden wie beim Methyl-cyclohexenon vorgenommen. Das Keton (V) war ebenfalls nach Knoevenagel⁹⁾ hergestellt.

Das Oxyd (VI) siedete von 212—215° und griff die Schleimhäute an.

$d^{20} = 1.025$; $n_D = 1.4650$.

Der Äther (VII) siedete von 228—230°.

$d^{20} = 1.011$; $n_D = 1.4798$.

0.1330 g Sbst.: 0.3400 g CO_2 , 0.1115 g H_2O . — 0.1600 g Sbst.: 0.2385 g AgJ (nach Zeisel).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 70.1, H 9.3, OCH_3 20.1. Gef. C 69.75, H 9.4, OCH_3 19.3.

Der gleiche Äther (VII), durch Autoxydation des Ketons V erhalten, siedete von 226—229°.

$d^{20} = 1.016$; $n_D = 1.479$; OCH_3 gef. 19.5.

Carvotanacetone, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (VIII).

Das Keton wurde aus Carvon-Hydrobromid durch Reduktion mit Zinkstaub hergestellt⁹⁾. Die Reaktionen und die Aufarbeitung wurden, wie früher beim Carvon beschrieben, vorgenommen.

Oxyd (IX): Siedete unter 20 mm von 118—120°. $d^{20} = 1.0129$; $n_D = 1.4735$. Ebenso wie das Carvon-oxyd reagierte es zwar mit Semicarbazid, gab jedoch kein krystallisiertes Semicarbazon.

Oxy-carvotanacetone (X): Krystallisierte aus Methanol in Blättchen und Prismen, sublimierte beim Erhitzen und schmolz bei 181°. An der Luft nahm es schnell scharfen Geruch an und wurde teigig. Ebenso wie beim Oxy-carvon wurde ein kleiner Teil, der gleichen Schmp. und gleiche Eigenschaften wie der ursprüngliche Körper besaß, durch O_2 nicht angegriffen; es sind also 2 farblose Modifikationen vorhanden, die aber beide ein Acetat geben.

⁹⁾ B. 34, 1924 [1901].

Methyläther des Keto-glykols, $C_{11}H_{20}O_3$ (XI):

Sdp.₁₅ 145—150°; $d^{20} = 1.052$; $n_D = 1.4730$.

0.1615 g Sbst.: 0.1850 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{11}H_{20}O_3$. Ber. OCH₃ 15.5. Gef. OCH₃ 15.15.

Bei der Autoxydation absorbierte das Carvotanacetone 2 Atome O. Aus dem Reaktionsprodukt wurden herausgearbeitet: das Oxy-carvotanacetone (X), das bei 181° schmolz, und der Äther $C_{11}H_{20}O_3$ (XI): Sdp.₁₅ = 140—150°.

$d^{20} = 1.047$; $n_D = 1.460$; CCH₃ gef. 15.05.

Carvenon, $C_{10}H_{16}O$ (XII).

Das Keton wurde aus Campher durch SO₄H₂, oder in größerer Reinheit aus Dihydro-carvon durch Umlagerung erhalten.

Das Oxyd $C_{10}H_{16}O_2$ (XIII) wurde ebenso wie das Piperiton-oxyd dargestellt.

Sdp.₂₀ 118—122°; $d^{20} = 1.007$; $n_D = 1.4874$.

Oxy-säuren, $C_{10}H_{18}O_3$ (XIV und XIVA). Das Oxyd (XIII) wurde 20 Min. mit überschüssiger methylalkohol. Lauge erhitzt. Der alkali-unlösliche Anteil enthielt 5% OCH₃. Aus dem in Freiheit gesetzten Säure-Gemisch schied sich nach längerem Stehen die Säure XIVA in derben Krystallen ab, die, wie die Oxy-säure aus Piperiton, bei 114—115° schmolzen, im Gemisch damit jedoch starke Schmelzpunkts-Depression zeigten.

0.1355 g Sbst.: 0.3190 g CO₂, 0.1185 g H₂O.

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64.5, H 9.7. Gef. C 64.4, H 9.8.

Bei kurzem Erwärmen mit 20-proz. wäßriger SO₄H₂ spaltete sie 1 Mol. H₂O ab. Die so entstandene ungesättigte Säure war flüssig, und siedete von 246—248°

$d^{20} = 1.006$; $n_D = 1.4725$ (Carvenolensäure: Sdp. 250—252°; $d^{20} = 1.003$; $n_D = 1.4771$).

0.1210 g Sbst.: 0.3160 g CO₂, 0.1060 g H₂O.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.4, H 9.5. Gef. C 71.25, H 9.8.

Die in der Mutterlauge der Oxy-säure XIVA befindliche, bereits früher durch Autoxydation erhaltene, isomere Säure XIV wurde durch 1/2-stdg. Kochen mit 20-proz. wäßriger SO₄H₂ in das Lacton verwandelt, durch Waschen mit verd. wäßriger Lauge gereinigt und dann durch Verseifung mit heißer 30-proz. Lauge regeneriert. Sie schmolz bei 78° und gab im Gemisch mit der durch Autoxydation gewonnenen Oxy-säure keine Schmelzpunkts-Depression. Bei mehrmonatigem Liegen ging sie spontan in ihr Lacton über.

Der Kohlenwasserstoff C_9H_{14} (XVII) entstand, wenn bei der Darstellung des Oxydes ein Überschuß (2 Mol.) H₂O₂ angewandt wurde. Der alkali-unlösliche Anteil dieser Behandlung siedete überwiegend unter 20 mm Druck von 50—55°, unter Atmosphärendruck von 152—158°, und bildete eine gelbe, bewegliche Flüssigkeit von süßlichem Kohlenwasserstoff-Geruch.

$d^{20} = 0.840$; $n_D = 1.4758$.

0.1230 g Sbst.: 0.3980 g CO₂, 0.1300 g H₂O.

C_9H_{14} . Ber. C 88.5, H 11.5. Gef. C 88.3, H 11.8.

Bei der Autoxydation des Carvenons wurde aus dem laugen-unlöslichem Reaktions-Anteil der gleiche Kohlenwasserstoff durch Fraktionieren im Vakuum gewonnen und durch Destillation über Natrium gereinigt.

$$d^{20} = 0.847; n_D = 1.4771; \text{gef. C } 88.7, \text{ H } 11.3.$$

Eucarvon, $C_{10}H_{14}O$ (XVIII).

Das Keton wurde aus dem Carvon-Hydrobromid dargestellt. Das Oxyd $C_{10}H_{14}O_2$ (XIX) entstand durch langsame Zugabe von 70 g 30-proz. H_2O_2 zur Lösung von 50 g Eucarvon in 300 ccm Methanol bei Gegenwart von 20 g KOH unter Wasser-Kühlung und darauffolgendem 12-stdg. Stehenlassen des Reaktions-Gemisches bei zeitweiligem schwachen Kühlen.

$$\text{Sdp.}_{20} 105-110^0; d^{20} = 1.026; n_D = 1.4822.$$

$$0.1420 \text{ g Subst.: } 0.3740 \text{ g CO}_2, 0.1120 \text{ g H}_2\text{O}.$$

$$C_{10}H_{14}O_2. \text{ Ber. C } 72.3, \text{ H } 8.4. \text{ Gef. C } 71.9, \text{ H } 8.8.$$

Der Äther des Keto-glykols, $C_{11}H_{18}O_3$ (XX), wurde aus dem Oxyd (XIX) durch heiße methylalkohol. Lauge erhalten und konnte, da er sehr beständig ist, von anderen, leichter hydrolysierbaren Reaktionsprodukten durch längeres Sieden der Reaktionslösung befreit werden.

$$\text{Sdp.}_{20} 135-137^0; d^{20} = 1.034; n_D = 1.4727.$$

0.1230 g Subst.: 0.3025 g CO_2 , 0.1030 g H_2O . — 0.1780 g Subst.: 0.2130 g AgJ (nach Zeisel).

$$C_{11}H_{18}O_3. \text{ Ber. C } 66.7, \text{ H } 9.1, \text{ OCH}_3 \text{ } 15.6. \text{ Gef. C } 67.1, \text{ H } 9.4, \text{ OCH}_3 \text{ } 15.8.$$

Bei der Entmethylierung gab der Äther ein viscoses phenolisches Produkt.

Der krystallisierte Körper $C_{20}H_{26}O_3$ (XXI) wurde durch schnellen Umsatz von 12 ccm 30-proz. H_2O_2 mit einer Lösung von 10 ccm Eucarvon in 50 ccm Methylalkohol bei Gegenwart von 10 g Kali gewonnen. Der in Lauge unlösliche, nicht mit Wasserdampf flüchtige Anteil krystallisierte nach längerem Stehen. Er wurde in besserer Ausbeute bei der Autoxydation des Eucarvons gewonnen, die wie die des Carvons vorgenommen wurde. Der durch Wasserdampf-Destillation von flüchtigen Produkten befreite laugen-unlösliche Anteil schied nach Versetzen mit Methanol den Körper XXI krystallisiert aus, der zunächst bei 180^0 schmolz. Bei vorsichtiger Krystallisation aus warmem, verd. Methanol oder aus Essigester schieden sich gleichzeitig die beiden Isomeren a und b in großen Platten ab. Sie schmolzen bei 215^0 und 217^0 und im Gemisch bei 180^0 .

Zur Verbrennung wurde je ein reiner Krystall verwandt. — a) 5.024 mg Subst.: 14.065 mg CO_2 , 3.75 mg H_2O . — b) 0.115 g Subst.: 0.321 g CO_2 , 0.0850 g H_2O .

$$C_{20}H_{26}O_3. \text{ Ber. C } 76.4, \text{ H } 8.3. \text{ Gef. C } 76.4, 76.2, \text{ H } 8.3, 8.5.$$

Beide Körper XXIa und b gaben leicht Monosemicarbazone, von denen das eine in Methanol schwer löslich war, undeutliche Krystalle bildete und sich bei 266^0 zersetzte, während das zweite ziemlich leicht löslich war, in gut ausgebildeten Nadelchen krystallisierte und sich bei 254^0 zersetzte.

a) 0.1255 g Subst.: 13.00 ccm N (16^0 , 726 mm). — b) 0.131 g Subst.: 13.2 ccm N (14^0 ; 737 mm).

$$C_{21}H_{29}O_3.N_3. \text{ Ber. N } 11.32. \text{ Gef. N } 11.7, 11.47.$$

Beim Zerlegen mit warmer wäßriger SO_4H_2 entstanden statt der krystallisierten Ausgangs-Körper nicht krystallisierende Produkte.

Bei der Autoxydation wurde aus dem laugen-unlöslichen Anteil des Reaktionsproduktes der Äther XX durch Fraktionieren gewonnen und durch längeres Sieden mit methylalkohol. Lauge gereinigt. Er siedete bei 20 mm von 130–137°.

$d^{20} = 1.03$; $n_D = 1.476$; OCH_3 gef. 15.3.

Das laugen-lösliche, gut ausgekochte Harz der Autoxydation war hellbraun und spärlich. Seine tiefbraune Laugen-Lösung wurde durch Zinkstaub entfärbt.

0.1325 g Sbst.: ~~0.3158 g CO_2~~ , 0.0860 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 65.9, H 7.7. Gef. C 65.4, H 7.3.

l-Verbenon, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (XXII).

Das Oxyd (XXIII) wurde aus *l*-Verbenon ($\alpha_D = -150^\circ$) hergestellt. Sdp.₂₀ 118–120°; $d^{20} = 1.063$; $\alpha_D = -105.6^\circ$ (Oxyd von Wienhaus: $d^{20} = 1.056$; $\alpha_D = -107.4^\circ$). Das Semicarbazon zersetzte sich bei 216°.

Oxy-verbenon, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (XXIII): 25 ccm Oxyd wurden mit 150 ccm 10-proz. methylalkohol. Kalilauge 2 Stdn. erhitzt. Nach Entfernung des laugen-unlöslichen Anteils mit Wasserdampf wurde das durch schwaches Ausäthern wiedergewonnene, unveränderte Keton erneut auf die gleiche Art behandelt und der gesamte Vorgang noch ein drittes Mal wiederholt. Die vereinigten alkalischen Auszüge wurden mit CO_2 gesättigt, wobei sich das Oxy-verbenon krystallisiert ausschied (Ausbeute 10–15%). Es wurde am besten durch Sublimation im Vakuum bei 100° gereinigt und Sb in schönen Tafeln erhalten, die bei 119–121° schmolzen.

3.031 mg Sbst.: 8.03 mg CO_2 , 2.33 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 72.3, H 8.4. Gef. C 72.3, H 8.6.

Das Semicarbazon schmolz bei 191°.

Das Monoacetat, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$, durch 1-stdg. Kochen von 1 g Oxy-verbenon mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 1 g entwässertem Natriumacetat erhalten, ist eine etwas viscosa Flüssigkeit.

Sdp.₂₀ 158–160°; $d^{20} = 1.078$; $n_D = 1.4875$.

0.1270 g Sbst.: 0.2550 g CO_2 , 0.1115 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 69.2, H 7.7. Gef. C 68.95, H 7.8.

Bei der Autoxydation absorbierte das Verbenon 1 Mol. O_2 . Der bei der Wasserdampf-Destillation des Reaktionsproduktes übergehende, neutrale Anteil gab ein Semicarbazon, das nach Umkrystallisieren aus heißem Methanol im Gemisch mit dem gleichen Derivat des Verbenon-oxydes keine Schmelzpunkts-Depression zeigte. Aus diesem Anteil konnte durch längere Behandlung mit heißer alkohol. Lauge krystallisiertes Oxy-verbenon in geringer Menge erhalten werden.

Isophoron, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (XXV).

Das Keton wurde durch Kondensation von Aceton mittels Natrium-amids⁷⁾ gewonnen. Das Oxyd (XXVI) siedete von 208–211°.

$d^{20} = 0.998$; $n_D = 1.4591$. — Sein Semicarbazon schied sich schnell aus und krystallisierte aus heißem Methanol in Nadelchen, die sich bei 216° zersetzten.

⁷⁾ B. 35, 2322 [1902].

Der Äther $C_{10}H_{16}O_2$ (XXVIII) wurde durch 30 Min. langes Erhitzen von 10 ccm Oxyd mit 50 ccm 15-proz. methylalkohol. Kalilauge gewonnen. Ausbeute 70 %.

Sdp. 221—223°; $d^{20} = 0.971$; $n_D = 1.4803$.

0.1390 g Sbst.: 0.3390 g CO_2 , 0.1130 g H_2O . — 0.1485 g Sbst.: 0.2015 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.1, H 9.7, OCH_3 17.9. Gef. C 71.4, H 9.5, OCH_3 18.4.

Aus dem laugen-löslichen Anteil der Alkali-Behandlung des Oxydes XXVI wurde beim Ansäuern das krystallisierende und in Prismen sublimierbare Oxy-isophoron (XXVII) erhalten, das farblos war und bei 92—93° schmolz. Aus dem Äther XXVIII konnte es durch 4-stäg. Erwärmen mit HCl-haltigem Eisessig auf dem Wasserbade gewonnen werden.

0.1255 g Sbst.: 0.3205 g CO_2 , 0.1030 g H_2O .

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 69.7, H 9.2. Gef. C 70.1, H 9.1.

Bei der Autoxydation nahm Isophoron auch in der Wärme nur langsam O_2 auf. Im laugen-unlöslichen Anteil des Reaktionsproduktes wurde OCH_3 nachgewiesen. Nach Entmethylierung mit warmem, HCl-haltigem Eisessig konnte etwas Oxy-isophoron erhalten werden.

Pulegon-oxyd, $C_{10}H_{16}O_2$ (XXIX).

100 ccm Pulegon (aus Poleöl, $\alpha_D = +16^\circ$) wurden in 200 ccm Methanol unter Eiskühlung langsam abwechselnd und in kleinen Portionen mit insgesamt 140 ccm 30-proz. H_2O_2 und 120 ccm 30-proz. methylalkohol. KOH versetzt, das Gemisch wurde 3 Stdn. gekühlt, dann 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur belassen, ausgeäthert und nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum fraktioniert.

Sdp.₂₅ 125—127°; $d^{20} = 1.008$; $\alpha_D = +6.6^\circ$; $n_D = 1.4670$.

Beim Stehen trat Krystallisation ein. Nach Abpressen auf Ton schmolz das Oxyd bei 40°.

0.1290 g Sbst.: 0.3380 g CO_2 , 0.1125 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.4, H 9.5. Gef. C 71.5, H 9.8.

Freiburg i. Br., 26. August 1933.

308. Werner Bergmann und Treat B. Johnson: Die Synthese des 5-Acetyl-uracils (Untersuchungen über Pyrimidine, CXXXVII. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Yale Universität, New Haven, Conn.]

(Eingegangen am 21. August 1933.)

Claisen¹⁾ hat gezeigt, daß sich die von ihm entdeckten Oxymethylenketone mit Harnstoff leicht unter Austritt von 1 Mol. Wasser bzw. Alkohol zu den entsprechenden Ureidokörpern verbinden. So erhielt er aus [Äthoxy-methylen]-acetessigester und Harnstoff bei 130° den [Ureido-methylen]-acetessigester (I). Benary²⁾ fand, daß, wenn der Harnstoff durch Guanidin ersetzt wird, nicht nur der Austausch des Hydroxyls der Oxymethylengruppe

¹⁾ A. 297, 116.

²⁾ B. 63, 2602 [1930].