

als die der Alkohole, darf man schließen, daß die Aufspaltung praktisch allein an den acetalischen Bindestellen oder den Geminolbindungen erfolgt. Alsdann kann man die k_{μ} -Glieder gegenüber den q_{λ} -Gliedern vernachlässigen und erhält:

$$k_r = 2 q_1 \lambda_1, \quad k_p = 2 q_2 \lambda_2, \quad k_m = q_1 \lambda_2 + q_2 \lambda_1 \quad (16)$$

Die Gleichungen sind von derselben Form wie die Beziehungen (5) bis (7) der Komponententheorie, haben aber einen anderen Sinn. Macht man die Annahme, daß das Äthoxyl auch im Mischacetal rascher spaltet als das Methoxyl, so folgt aus den Messungen von Palomaa und Salonen nach (16) für das Methoxyl im Reinformal $q_1 \lambda_1 = 0.000935$ und im Mischformal $q_2 \lambda_1 = 0.00128$ und für das Äthoxyl im Reinformal $q_2 \lambda_2 = 0.00468$ und im Mischformal $q_1 \lambda_2 = 0.00341$.

In der Regel — die Vinyläther bilden eben eine Ausnahme — fand im Mischäther eine Angleichung statt. Die Gleichheit der Geschwindigkeit der beiden Radikale, die im Reinäther XOX a priori gegeben ist, ist im Mischäther häufig angenähert erfüllt. Diese Angleichung gilt auch hinsichtlich des Charakters der Verseifung, was ich in der Weise dartat, daß ich bei den Estern zeigte, daß in ihnen das Alkyl „acylartig“ und das Acyl „alkylartig“ ist. Über die weiteren Methoden zur Ermittlung der Aufspaltungsstelle möge in dem ausgezeichneten Bericht von F. Adickes¹²⁾ nachgesehen werden.

79. James Kenner und Frank Morton: Umwandlung der Carbonsäuren in Ketone mit Hilfe ihrer Bleisalze.

[Aus d. College of Technology, Manchester.]

(Eingegangen am 20. Januar 1939.)

Gelegentlich früherer Versuche¹⁾ beobachteten wir, daß bei der Destillation der Kalksalze der *o*-, *m*- oder *p*-Chlor-phenylessigsäure anstatt der entsprechenden Ketone unter Enthaloxygenierung das Dibenzylketon entstand; die Destillation der Bleisalze lieferte aber glatt das gesuchte Keton. Diese Ergebnisse ermutigten uns, die Möglichkeit einer allgemeineren Verwendung von Bleisalzen zur Ketondarstellung zu untersuchen. Eine alte Beobachtung von Brückner über die Bildung eines Ketons aus cerotinsaurem Blei²⁾, die Herstellung des Fenchocamphorons und des Camphenilons durch Komppa und Hintikka³⁾ und eine beiläufige Bemerkung von Ruzicka⁴⁾ waren die einzigen uns auf diesem Gebiete bekannten Angaben. Und doch entsprechen im allgemeinen die Bleisalze den theoretischen Forderungen besser als die Calcium- oder Bariumsalze. Denn die Bildungsweise von Kohlenwasserstoffen bzw. Ketonen aus carbonsauren Salzen entspricht ganz dem Verhalten von Organomagnesiumverbindungen gegen Hydroxyl- oder Amino-Körper bzw. Carbonsäure-ester:

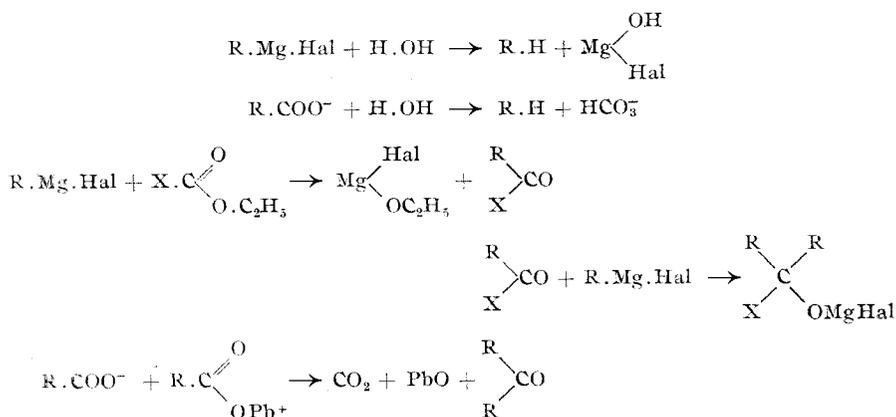
¹²⁾ Chem.-Ztg. **61**, 167 [1937].

¹⁾ Journ. chem. Soc. London, **1934**, 679.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [1] **57**, 17 [1852].

³⁾ B. **47**, 1550 [1914].

⁴⁾ Helv. chim. Acta **9**, 514 [1927].



Die von Apitzsch⁵⁾ im Falle des phenylessigsauren Calciums für die Ketonbildung erkannte Wichtigkeit der Trockenheit ist aus diesem Schema sofort ersichtlich. Weiter ist eine Ionisierung des Salzes in Me^{++} und 2R.CO_2^- möglichst zu vermeiden. Mit anderen Worten, das Salz eines verhältnismäßig schwach basischen Hydroxyds ist bei der Ketonbildung dem einer stärkeren Base vorzuziehen. Diese mit den Ergebnissen von Hofmann und Schibsted⁶⁾, Krönig⁷⁾ sowie Rojahn und Schulten⁸⁾ übereinstimmende Schlußfolgerung legt eine Verwendung von Salzen der Metalle aus der dritten oder vierten Gruppe des Periodischen Systems nahe. Ruzicka hat bei seinen Arbeiten auch derartige Salze gewählt.

Ein genügend homöopolares Salz wird auch bei der Reaktionstemperatur geschmolzen sein und dadurch gleichmäßig erhitzt und zersetzt werden können. Dies gilt auch für die Bleisalze der höheren Fettsäuren, der ungesättigten Säuren (z. B. Undecylensäure) sowie der sauren Ester der höheren Dicarbonsäuren (z. B. Kork-, Sebacin- und Azelainsäure). Beim Erhitzen dieser Salze erfolgt bei 240—310° glatte Gasentwicklung bis etwa 50—70% der von der Theorie geforderten Kohlensäure entstanden sind; dann beobachtet man eine Bewegung der Flüssigkeit, und gleich darauf wird die Masse fest. Dabei bildet sich wohl ein Zwischenprodukt, denn das Keton läßt sich nicht direkt ausziehen. Eine vorzügliche Ketonausbeute erhält man jedoch bei den gesättigten Säuren durch einfache Destillation der weißen Masse. Ungesättigte Säuren liefern ein schwarzes gummiartiges Produkt, das bei weiterem Erhitzen selbst bei vermindertem Druck nur eine mäßige Ketonausbeute gibt und von Schwefelammonium nur sehr langsam angegriffen wird. Durch Behandlung mit Ameisensäure bildet sich aber ein leicht trennbares in seiner Menge dem angewandten Ausgangsmaterial fast entsprechendes Gemisch von Keton mit unverbrauchter Säure. Hierdurch wird also eine sehr wesentliche Verbesserung der bisherigen Verfahren erzielt. Die Methode läßt sich auch auf saure Dicarbonsäure-ester übertragen, bei denen auch die Estergruppen unter Bildung höhermolekularer Produkte in Reaktion treten, und, selbst wenn man die zurückgewonnene Säure mitrechnet, beträgt die durchschnittliche Ausbeute nur 60% der theoretischen.

⁵⁾ B. **37**, 1429 [1904].

⁶⁾ B. **51**, 1398 [1918].

⁷⁾ B. **59**, 499 [1926].

⁸⁾ l. c.

Bei Dicarbonsäuren kann das Blei mehrere Säuremoleküle binden; daher schmelzen diese Salze weniger leicht, und so liefert z. B. adipinsäures Blei nur 39% d. Th. an Cyclopentanon. Die zur Ketonbildung notwendige Reaktion des Anions mit undissozierter Säure läßt sich aber dadurch verwirklichen, daß man eine kleine Menge des Bleisalzes (5 g) in der geschmolzenen Säure (50 g) löst. Bei darauffolgender langsamer Destillation erhält man 73% der theoretisch möglichen Ketonmenge. Dasselbe Verfahren ist bereits bei Barium-, Uran-, Eisen- und Zinksalzen von Dicarbonsäuren⁹⁾ und bei Eisensalzen der einbasischen Säuren¹⁰⁾, z. B. Stearinsäure, angewandt worden.

Beschreibung der Versuche.

Durch Fraktionieren des aus 255 g käuflicher Chaulmoograsäure, 1250 ccm Methylalkohol und 250 ccm Schwefelsäure erhaltenen Estergemisches¹¹⁾ ließen sich 46.5 g Chaulmoograsäure-methylester, Sdp.₁₇ 218^o bis 219^o, Schmp. 20^o und 40 g Hydnocarpussäure-methylester, Sdp.₁₇ 202^o bis 203^o, Schmp. 8—10^o, von Palmitinsäure-methylester, Sdp.₁₇ 193—194^o, trennen.

Zur Ketondarstellung wurden aus Ammonium- oder Natriumsalz durch doppelte Umsetzung bereitete und 2 Tage bei 150^o getrocknete Bleisalze verwendet.

In der Tafel bezeichnen D und A die durch Destillation bzw. Ameisensäure-Behandlung erzielten Ketonausbeuten, nach Abzug der zurückgewonnenen Säuren.

Die Identifizierung der betreffenden Ketone erfolgte durch direkten Vergleich oder durch Analyse. Von bisher unbekanntem Verbindungen seien folgende Daten angeführt:

1) Chaulmoogron: Glänzend weiße hexagonale Blättchen, Schmp. 59.5^o, aus Alkohol und dann aus Isopropyläther umkristallisiert.

12.61 mg Sbst.: 39.09 mg CO₂, 14.00 mg H₂O.

C₃₅H₆₂O. Ber. C 84.33, H 12.46. Gef. C 84.53, H 12.34

2) Hydnocarpon: Winzige Rosetten, Schmp. 52^o aus Isopropyläther.

13.16 mg Sbst.: 40.92 mg CO₂, 14.51 mg H₂O.

C₃₁H₅₄O. Ber. C 84.16, H 12.22. Gef. C 84.78, H 12.26.

3) 1.7-Diphenyl-heptanon-(4): Angenehm riechendes Öl, Sdp._{0.8} 186^o bis 187^o.

12.12 mg Sbst.: 38.05 mg CO₂, 9.10 mg H₂O.

C₁₉H₂₂O. Ber. C 85.70, H 8.27. Gef. C 85.63, H 8.34.

4) 1.9-Diphenyl-nonanon-(5): Öl, Sdp._{0.5} 205—207^o.

12.64 mg Sbst.: 39.54 mg CO₂, 10.20 mg H₂O.

C₂₁H₂₆O. Ber. C 85.72, H 8.89. Gef. C 85.25, H 8.96.

Oxim: Nadelrosetten, Schmp. 43^o, aus Petroläther (Sdp. 60—80^o)

21.28 mg Sbst.: 0.840 ccm N₂ (765.4 mm, 21^o).

C₂₁H₂₇ON. Ber. N 4.53. Gef. N 4.72.

⁹⁾ Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 256622; Vogel, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2032, **1929**, 721; von Braun, Keller u. Weißbach, A. **490**, 179 [1931].

¹⁰⁾ Easterfield u. Taylor, Dtsch. Reichs-Pat. 259191; Grün, Dtsch. Reichs-Pat. 296677; Ruzicka, Scholl, Scherrer, Schinz u. Siedel, Helv. chim. Acta **15**, 1459 [1932].

¹¹⁾ Power u. Barrowcliff, Journ. chem. Soc. London **87**, 889 [1905].

5) Pimelinsäure-monomethyl-ester, nach Fourneau und Sabetay¹²⁾ dargestellt, Sdp.₁₇ 168—169°, Schmp. 5°.

15.21 mg Sbst.: 29.40 mg CO₂, 10.91 mg H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 52.82, H 8.05. Gef. C 52.71, H 7.97.

Das Bleisalz ließ sich nicht in einem zur Zersetzung günstigen Zustand bereiten.

Säure	Schmp. des Bleisalzes °	Zersetzungs-Temperatur °	Ausbeute % d. Th.
Essig-.....	190—200	280	78.5 (D)
Propion-.....	190—200	260	73.8 (D)
Butter-.....	160	280	65.7 (D)
Capron-.....	95	280	54.1 (D)
Oenanth-.....	85	285	91.89 (A)
Capryl-.....	100	280	71.59 (A)
Pelargon-.....	95—100	299	82.1 (A)
Undecan-.....	90—92	298	78.2 (A)
Laurin-.....	98	302	80.1 (A)
Stearin-.....	120	290	80.17 (A)
Phenyllessig-.....	50—70	310	81.77 (D)
			95.32 (A)
Hydrozimt-.....	50	305	73.05 (D)
			74.69 (A)
Phenylbutter-.....	35	290	43.4 (D)
Phenylvalerian-.....	40	280	70.5 (D)
			90.35 (A)
Undecylen-.....	50	300 (200)	39—41 (D)
			56 (A + D)
			92 (A)
Chaulmoogra-.....	95	305 (140)	15 (D)
			58 (A)
Hydnocarpus-.....	52	305 (200)	50 (A)
Korksäure-monomethylester.....	25	290—300 (1 Stde.)	70.53 (A)
Azelainsäure-monomethylester ...	130—160	285 (2 Stdn.)	58.28 (A)
Sebacinsäure-monomethylester ...	160	290 (2 Stdn.)	51.87 (A)
Sebacinsäure-monoäthylester.....	130	300—310 (2 Stdn.)	57.8 (A)

6) Korksäure-monomethylester, Sdp.₁₈ 185—186°, Schmp. 14—15°.

16.21 mg Sbst.: 34.22 mg CO₂, 12.63 mg H₂O.

C₉H₁₆O₄. Ber. C 57.44, H 8.51. Gef. C 57.43, H 8.64.

7) 18 g getrocknetes, aber immer noch klebriges Bleisalz des Korksäure-monomethyl-esters wurden 1 Stde. auf 290—300° erhitzt. Der nach Behandlung mit Ameisensäure aus dem Rückstand erhaltene Benzolauszug wurde verdampft und mittels Methylalkohols und Chlorwasserstoffs esterifiziert. Danach ließen sich 2.8 g Korksäure-monomethylester, Sdp.₁₅ 140—160°, von

¹²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 43, 859 [1928].

dem neuen Ketonester (5.3 g, Sdp.₁₅ 242—244⁰, Nadelrosetten aus Methylalkohol, Schmp. 42⁰) abtrennen.

12.10 mg Sbst.: 28.95 mg CO₂, 10.02 mg H₂O.

C₁₇H₃₀O₅. Ber. C 64.97, H 9.55. Gef. C 65.25, H 9.20.

Die freie Dicarbonsäure bildet aus Methylalkohol Nadeln, Schmp. 114⁰.

8) Nonadecanon-(10)-dicarbonsäure-(1.19): Der aus monomethylsebacinsäurem Blei dargestellte Dimethylester, Sdp._{0,5} 228—230⁰, Schmp. 53⁰, ist schon von Ruzicka, Stoll, Schinn und Seidel¹³⁾ erhalten worden. Die durch alkalische Hydrolyse bereitete Säure kommt aus Ameisensäure in kleinen Nadeln, Schmp. 124⁰.

12.60 mg Sbst.: 30.81 mg CO₂, 11.27 mg H₂O.

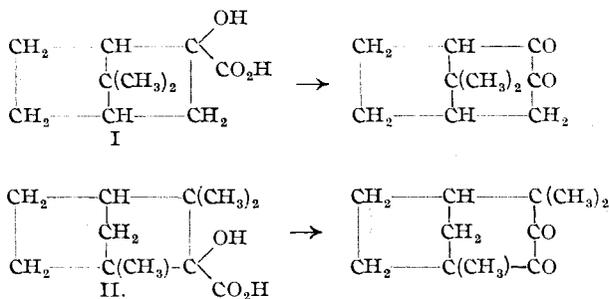
C₁₉H₃₄O₅. Ber. C 66.69, H 9.94. Gef. C 66.68, H 9.89.

80. James Kenner und Ralph Louis Wain: Thermische Zersetzung der Bleisalze einiger α -Oxy-carbonsäuren.

[Aus d. College of Technology, Manchester.]

(Eingegangen am 20. Januar 1939.)

Anschließend an die voranstehende Arbeit¹⁾ haben wir das Verhalten einiger α -Oxy-carbonsäuren untersucht. Anlaß hierzu gaben die bei den Bleisalzen der α - und β -Fenchocarbonsäuren² (I) sowie der α -Oxy-camphenilsäure³⁾ (II) entdeckte Fähigkeit zur glatten Ringerweiterung unter Diketonbildung.



Ogleich diese Reaktion eine Umkehrung der Benzilsäurebildung darstellt, sehen wir sie als grundverschieden von dieser an. Während wir die Umwandlung des Benzils bzw. seines Hydrats, mit der Dehydrierung eines Alkohols vergleichen, ist die Diketonbildung als eine Wagner-Meerweinsche Wanderung zu betrachten:

¹³⁾ Helv. chim. Acta **15**, 1459 [1932].

¹⁾ Kenner u. Morton.

²⁾ Wallach, A. **284**, 328 [1895]; **300**, 294 [1898].

³⁾ Lipp, Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 63 [1922].