

Präparate zu reiner Ruberythrin säure verarbeiten. Die Substanz besitzt sämtliche in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Hydrolyse: 0.1464 g werden mit 15 ccm 2.5-proz. Salzsäure 2 Stdn. in einem Glycerinbad in gelindem Sieden gehalten, dann das gebildete Alizarin durch ein Glasfilter filtriert, getrocknet und gewogen. Erhalten: 0.0632 g Alizarin. Ber. 45.0%. Gef. 43.1%. Die Mutterlauge wird auf 25 ccm aufgefüllt. Der beobachtete Drehungswinkel in einem 22-cm-Rohr bei 20° betrug α : +0.22°. Der ber. Drehungswinkel für 0.0491 g Glucose und 0.0411 g Xylose ist α : +0.30°. 15 ccm der Lösung verbrauchten 14.11 ccm n_{10} -KMnO₄. Das ber. Reduktionsvermögen für 0.0296 Glucose und 0.0247 g Xylose entspricht 16.85 ccm n_{10} -KMnO₄.

Obige Untersuchungen wurden von der „Ungarischen Akademie der Wissenschaften“ materiell unterstützt, wofür wir bestens danken.

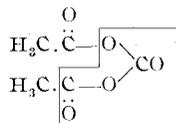
154. Otto Neunhoeffler und Peter Paschke: Über den Mechanismus der Ketonbildung aus Carbonsäuren.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 22. März 1939.)

Die Ketonbildung aus Carbonsäuren ist in den Lehrbüchern meist am Beispiel des Calciumacetats formuliert, und zwar in der Weise, daß dieses beim Erhitzen glatt in Aceton und Calciumcarbonat zerfällt.

Diese einfache Formulierung ist schon verschiedentlich als ergänzungsbedürftig empfunden worden. Bamberger¹⁾ glaubte, im Säureanhydrid eine Zwischenstufe gefunden zu haben. Die Annahme jedoch, daß ein Salz in Säureanhydrid und Metalloxyd zerfällt, ist an sich schon ziemlich unwahrscheinlich; auch experimentelle Erfahrungen sprechen eindeutig dagegen. So empfiehlt Drewsen²⁾ die Zersetzung eines Gemisches von Calcium- und Magnesiumacetat mit Hilfe von hoch überhitztem Wasserdampf, wodurch die Ausbeute gegenüber der gewöhnlichen trocknen Destillation gesteigert wird. Auch Krönig³⁾, der Acetate mit den verschiedensten basischen Bestandteilen der thermischen Zersetzung unterwarf, glaubt sowohl die alte Formulierung, wie diejenige Bambergers ablehnen zu müssen. Als wichtigstes Ergebnis seiner Arbeit bezeichnet er die Feststellung, daß Magnesiumacetat sich bei einer so niedrigen Temperatur zu Aceton, Magnesiumoxyd und freiem Kohlendioxyd umsetzen läßt, daß etwa gebildetes Magnesiumcarbonat noch nicht zerfallen könnte. Dadurch glaubt er, eine Formulierung, die die Bildung eines Carbonates fordert, sicher ausgeschlossen zu haben. Über die Ablehnung der früheren Formulierung geht jedoch Krönig nicht hinaus.

Um ein möglichst umfangreiches experimentelles Material verwerten zu können, ist die Frage zu stellen, ob man die technisch viel verwendete katalytische Zersetzung der Carbonsäure in Keton, Kohlendioxyd und Wasser dem gleichen Reaktionsschema einordnen kann, wie die thermische Zersetzung der Salze. Da meist basische Katalysatoren verwendet werden, ist



¹⁾ B. 43, 3517 [1910].

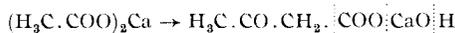
²⁾ Amer. Pat. 1385866 (C. 1921 IV, 911).

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 37, 667 [1924].

die Annahme, daß sich intermediär Salze bilden, die dann in Keton und Carbonat zerfallen, nicht unwahrscheinlich. Dennoch dürfte eine häufig beobachtete Senkung der Arbeitstemperatur und die Verbesserung der Ausbeuten bei den katalytischen Verfahren nicht nur auf die Möglichkeit eines zweckmäßigeren apparativen Aufbaues zurückzuführen sein, sondern sie müssen vermutlich auch im Reaktionsschema begründet sein.

Einen Anhaltspunkt über die Art des Reaktionsmechanismus gibt die Beobachtung, daß aus Salzen von Carbonsäuren, deren Carboxylgruppe am tertiär gebundenen Kohlenstoffatom steht, sich keine Ketone gewinnen lassen. Aus trimethylessigsäurem Calcium läßt sich kein Hexamethylacetone erhalten⁴⁾. Farmer und Kracovski⁵⁾ stellten fest, daß sich aus der $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-adipinsäure kein cyclisches Keton darstellen läßt. Dagegen erhielt Popow⁶⁾ bei der Destillation von isobuttersäurem Calcium, bei dem sich nur ein Wasserstoffatom an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom befindet, Diisopropylketone.

Da demnach ein α -ständiges Wasserstoffatom zur Ketonbildung notwendig ist, liegt die Annahme nahe, daß dieses in irgendeiner Weise an der Reaktion beteiligt ist. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß die Ketonbildung in zwei Stufen verläuft, und zwar stellten wir folgende Formulierung als Arbeitshypothese auf: In der ersten Stufe bildet sich aus zwei Molekülen Säure die zugehörige β -Ketosäure bzw. deren Salz, das dann in der zweiten Stufe decarboxyliert wird.



In der Tat ist es im weiteren Verlauf dieser Arbeit geglückt, dieses Reaktionsschema in jedem der untersuchten Fälle zu beweisen. Über die Ausnahmestellungen der aromatischen Säuren sollen am Schluß dieser Arbeit noch einige Überlegungen angestellt werden.

Bei der weiteren Durchsicht des Schrifttums nach diesen Gesichtspunkten interessieren besonders zwei Beispiele, die Phenylglycin-*o*-carbonsäure und die Thiosalicyl-*S*-essigsäure. Bei beiden sind Versuchsbedingungen möglich, unter denen die Bildung der von unserer Formulierung geforderten β -Ketosäure bei tieferen Temperaturen verläuft, als die Decarboxylierung⁷⁾. Dieses günstige Ergebnis ist hier durch konstitutive Eigentümlichkeiten bedingt, die vermutlich die Synthese der β -Ketosäuren begünstigen; diese stabilisieren sich als quasi aromatische Oxysäuren, die wesentlich weniger leicht decarboxylierbar sind als β -Ketosäuren.

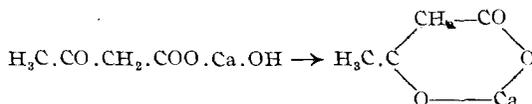
Da an eine Isolierung der β -Ketosäuren in den meisten Fällen jedoch nicht zu denken war, so mußten andere Beweismöglichkeiten für diesen Reaktionsverlauf gesucht werden. Wenn man den Reaktionsverlauf an Hand der freien Säure, z. B. der Essigsäure, formuliert, so ergeben sich keinerlei Schwierigkeiten und auch kaum die Möglichkeit zu Nebenreaktionen. Wenn wir die Reaktion bei den Salzen, z. B. beim essigsäurem Calcium, formulieren, so entsteht in der ersten Stufe basisches acetessigsäures Calcium, das dann in der zweiten Stufe in Aceton, Kohlendioxyd und Calciumoxyd zerfällt.

⁴⁾ O. Neunhoeffler u. A. Brilka, unveröffentlichte Arbeit.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **129**, 680 [1927]. ⁶⁾ B. **6**, 1255 [1873].

⁷⁾ Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Dtsch. Reichs-Pat. 85071, Frdl. **4**, 1032; P. Friedländer, A. **351**, 405 [1906].

Diese Formulierung läßt in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Krönig die Möglichkeit offen, daß freies Metalloxyd und Kohlendioxyd nebeneinander bei der Ketonbildung auftreten. Das basische Salz der β -Ketosäure ergibt jedoch die Möglichkeit zu einer Nebenreaktion; in seiner Enolform kann es unter Austritt eines Moleküls Wasser in ein neutrales enolcarbonsaures Salz übergehen.



Dieses enolcarbonsaure Salz kann als solches ohne Hinzutritt von Wasser oder Säure nicht mehr unter Ketonbildung zerfallen. Dies würde mit der Erfahrung übereinstimmen, daß bei der Ketonbildung die Ausbeute erhöht wird, wenn man entweder Wasserdampf zuführt oder mit einem Säureüberschuß arbeitet, wodurch die unerwünschte Nebenreaktion rückgängig gemacht wird. Das Arbeiten mit einem Säureüberschuß ist bei den schwerer flüchtigen Säuren z. B. von Vavon und Apiche⁸⁾ und Vogel⁹⁾ befürwortet worden. Auch bei der Acetonbildung aus technischem Graukalk liegt ein Säureüberschuß vor, da dieser nach Ardagh¹⁰⁾ 8% freie Essigsäure enthält. Insbesondere kann man jedoch die katalytischen Verfahren hierzu rechnen. Wir haben diese Überlegungen durch das Studium der thermischen Zersetzung des adipinsäuren Bariums weiter gestützt.

Die Zersetzung des mehrere Stunden bei 110° getrockneten adipinsäuren Bariums, das zwar kein Krystallwasser enthält, jedoch durch diese Behandlung noch nicht von den letzten Feuchtigkeits- oder Säurespuren befreit ist, beginnt bei 290°. Die eigentliche Reaktion verläuft bei 430°; die Ausbeute an Cyclopentanon beträgt 84% d. Theorie. Wenn man dagegen das adipinsäure Barium vorher 24 Stdn. bei 250° mit einem durch Phosphorperoxyd getrockneten schwachen Stickstoffstrom behandelt, wobei noch keine Zersetzung des Salzes eintritt, so beginnt die Zersetzung erst bei 430°, und im Reaktionsprodukt befindet sich außer Cyclopentanon noch eine beträchtliche Menge Cyclopenten, das seine Entstehung sicher einer Nebenreaktion verdanken muß. Das zurückbleibende Bariumcarbonat enthält eine beträchtliche Menge Kohlenstoff. Setzt man dem Bariumadipinat jedoch freie Adipinsäure zu, so beginnt die Zersetzung schon bei 260° und verläuft auch weitgehend bei dieser Temperatur. Die Ausbeute an Cyclopentanon steigt noch etwas gegenüber der Verwendung des reinen Salzes.

Ein Überschuß basischer Bestandteile setzt bei der Zersetzung des adipinsäuren Bariums die Reaktionstemperatur zwar herab, jedoch begünstigt er in jedem Fall auch die Bildung von Nebenprodukten. Hervorgehoben sei nur die Zersetzung mit einem Zusatz von Bariumoxyd, der gemacht wurde, um das bei der Nebenreaktion gebildete Wasser zu binden. Das Reaktionsprodukt besteht dann in der Hauptsache aus Cyclopenten, entsprechend dem Versuch mit hochgetrocknetem Bariumadipinat; das zurückbleibende Bariumcarbonat weist einen starken Kohlegehalt auf.

⁸⁾ Vavon u. Aziche, Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 667 [1928].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **1929**, 727.

¹⁰⁾ E. R. G. Ardagh, A. D. Barbow, E. G. McClellan, E. W. McBride, Ind. engin. Chem. **16**, 1133 [1924].

Wenn als Zwischenprodukt tatsächlich basisches cyclopentanon-*o*-carbonsaures Barium entstanden ist, das dann nach dem Verlust eines Moleküls Wasser in einer in ihrem Wesen noch nicht erkannten Nebenreaktion Cyclopenten ergibt, so mußte cyclopentanon-*o*-carbonsaures Barium, das auf einem andern Weg synthetisiert worden war, bei der thermischen Zersetzung ebenfalls Cyclopenten und einen kohlehaltigen Rückstand von Bariumcarbonat geben. Das ist in der Tat auch der Fall. Die Reaktionsprodukte stimmen mit den bei der Zersetzung von adipinsäurem Barium unter Zusatz von Bariumoxyd erhaltenen völlig überein.

Um einige Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob es überhaupt möglich sein würde, Salze der Cyclopentanon-*o*-carbonsäure bei der thermischen Zersetzung adipinsäurer Salze nachzuweisen, untersuchten wir die Abhängigkeit der Zersetzung synthetischer cyclopentanon-*o*-carbonsäurer Salze vom basischen Bestandteil, von der Temperatur und von der Erhitzungsdauer. Abgewogene Mengen cyclopentanon-*o*-carbonsäuren Bariums wurden in dünnwandigen Gläschen rasch in eine passende Bohrung eines vorgeheizten Kupferblocks eingesenkt und dann die Zeit bestimmt, nach der die Eisenchlorid-Reaktion eben zum Verschwinden kommt. Bei 450° ist beim Bariumsalz dieser Punkt nach 2, bei 320° nach 30 Sek. erreicht. Das Calciumsalz der Cyclopentanon-*o*-carbonsäure ist wesentlich zersetzlicher, außerordentlich leicht zersetzen sich die Alkalisalze. Cyclopentanon-*o*-carbonsaures Kalium zersetzt sich mit merklicher Geschwindigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator. Eine Alkalischmelze, die bei der Kondensation der Phenylglycin-*o*-carbonsäure und der Thiosalicyl-*S*-essigsäure zu Indoxylsäure bzw. Oxy-thionaphthen-carbonsäure gute Dienste leistet, konnte daher bei der Adipinsäure nicht zur Isolierung von Cyclopentanon-*o*-carbonsäure führen, was mit den Versuchsergebnissen auch durchaus übereinstimmt. Dagegen gelang in einem anderen Falle der Nachweis, daß die Bildung der Ketocarbonsäure aus der Dicarbonsäure durch eine Alkalischmelze begünstigt wird. Bei der thermischen Zersetzung der Acetate gelingt der Nachweis der Acetessigsäure wegen deren außerordentlicher Unbeständigkeit nicht.

Nach diesen Ergebnissen konnten bei der thermischen Zersetzung von adipinsäurem Barium nur so kleine Mengen cyclopentanon-*o*-carbonsaures Barium auftreten, daß eine präparative Isolierung vorläufig nicht zu denken war. Dagegen gelingt der analytische Nachweis der Cyclopentanon-*o*-carbonsäure verhältnismäßig leicht. Abgewogene kleine Mengen adipinsäuren Bariums werden in dünnwandigen Gläschen in die Bohrung eines auf 450° vorgeheizten Kupferblocks eingebracht. Nach ungefähr 1.5 Min. werden die Gläschen in wenig Eiswasser abgeschreckt. Nach dem Versetzen mit der berechneten Menge Säure und Filtrieren ist dann auf Zusatz von Eisenchloridlösung deutlich eine dunkelgrüne Färbung zu erkennen. Es handelt sich dabei um eine Mischfarbe, entstanden aus der blauen Farbe der Eisenchloridreaktion der Cyclopentanon-*o*-carbonsäure und der gelben Farbe überschüssigen Eisenchlorids. Etwas deutlicher läßt sich die Reaktion noch erhalten, wenn man dem adipinsäuren Barium Bariumoxyd zumischt und die Temperatur des Kupferblocks bei 330° hält. Vergleichende Versuche mit synthetischem cyclopentanon-*o*-carbonsäuren Barium zeigten vollständig übereinstimmende Farbnuancen. Die Auswertung der Farbintensitäten ergab einen Gehalt des Bariumadipinats von etwas weniger als 1% an cyclopentanon-*o*-carbonsäurem Barium.

Es war zu erwarten, daß phenylpropion-*o*-carbonsaures Barium infolge seiner konstitutiven Eigenschaften bei der thermischen Zersetzung ein günstigeres Verhältnis von Bildung und Zerfall der zugehörigen β -Ketosäure, der α -Hydrindon- β -carbonsäure, ergeben würde als das adipinsäure Barium. Von Vorteil ist dabei die niedrigere Zersetzungstemperatur von 410°. Wenn man unter den beim adipinsäuren Barium angegebenen Bedingungen arbeitet, so erhält man eine wesentlich deutlichere Eisenchloridreaktion. In diesem Fall gelang es auch, die die Kondensation begünstigende Wirkung eines alkalischen Kondensationsmittels auszunützen. Eine Ätznatron-Ätzkalischmelze des phenylpropion-*o*-carbonsauren Bariums bei 220 bzw. 280° ergab nicht nur eine sehr viel intensivere Eisenchloridreaktion, sondern bei der Aufarbeitung konnte aus den sauren Bestandteilen, die noch eine erhebliche Menge unveränderter Ausgangssäure enthielten, durch bloßes Erhitzen mit Wasser Hydrindon dargestellt werden, ein Beweis dafür, daß in diesen sauren Bestandteilen α -Hydrindon- β -carbonsäure enthalten war.

Nachdem unsere Formulierung auf diese Weise einigermaßen sichergestellt war, sollte untersucht werden, ob die basischen Bestandteile der Salze als Katalysatoren unbedingt notwendig sind oder ob sie unter geeigneten Umständen nicht völlig entbehrt werden könnten. Wir fanden, daß der saure Äthylester der Adipinsäure sich für unsere Fragestellung besonders gut eignet, nicht nur weil der — wesentlich beständigere — Ester der β -Ketosäure leicht zu fassen ist, sondern auch, weil dieses Zwischenprodukt ohne Zusatz basischer Bestandteile entsteht. Bei langsamer Destillation des Adipinsäure-monoäthylesters kann man das Auftreten von Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylester schon nach kurzer Zeit sowohl durch die Eisenchloridreaktion, als auch durch den äußerst charakteristischen Geruch feststellen.

Wir hatten bisher den Einfluß eines Zusatzes von freier Säure bei der thermischen Zersetzung der Salze darin gesehen, daß die intermediär gebildete β -Ketosäure aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt wird, wodurch ihre Zersetzung begünstigt wird. Hierdurch kann, falls man die Bildung der β -Ketosäure für einen umkehrbaren Prozeß hält, und damit ein Gleichgewicht zwischen dem carbonsauren Salz des Ausgangsmaterials und dem Salz der β -Ketosäure annimmt, die Reaktionsgeschwindigkeit unter Umständen so erheblich gesteigert werden, daß man schon bei Temperaturen eine Umsetzung erhält, bei denen ohne Zusatz der freien Säure praktisch noch keine Reaktion festzustellen ist. Nun war aber zu prüfen, ob im Fall der Adipinsäure die katalytische Einwirkung basischer Bestandteile überhaupt notwendig ist. Aschan¹¹⁾ hatte festgestellt, daß man freie Adipinsäure durch einfache Destillation teilweise in Cyclopentanon überführen kann. Als wir den Versuch wiederholten, konnten wir feststellen, daß man Adipinsäure bei genügend langsamer Destillation nahezu quantitativ in Cyclopentanon in einem Kolben aus Jenaer Geräteglas bei 290° überführen kann. Dem Einwand, daß dabei das Alkali des Gases eine katalytische Wirkung ausübe, begegneten wir dadurch, daß wir sorgfältigst gereinigte Adipinsäure aus einem Quarzkolben destillierten. Wir erhielten bei 300° ohne Schwierigkeiten eine Ausbeute an Cyclopentanon von über 95% d. Theorie. Bei der thermischen Zersetzung der Adipinsäure spielt also offensichtlich die katalytische Wirkung basischer Bestandteile nur eine untergeordnete, keinesfalls notwendige Rolle. Dasselbe gilt für die Phenylpropion-*o*-carbonsäure; auch sie läßt sich ohne

¹¹⁾ B. 45, 1603 [1912].

Zusatz irgendwelcher basischer Bestandteile durch Destillation bei 300° fast quantitativ in α -Hydrindon überführen. Bei der Sebacinsäure und der Azelainsäure bilden sich durch Destillation ohne Zusatz basischer Bestandteile zwar ebenfalls cyclische Ketone, jedoch bleibt die Ausbeute ebenso gering wie bei der Verwendung der Salze.

Dagegen ist bei der Essigsäure der katalytische Einfluß basischer Bestandteile für die Acetonbildung außerordentlich förderlich, wenn auch nicht unbedingt notwendig. Infolge der Reaktionsträgheit und der leichten Flüchtigkeit der Essigsäure ergaben sich einige experimentelle Schwierigkeiten. In orientierenden Versuchen erhitzen wir die Essigsäure in kleiner Menge im zugeschmolzenen Rohr. Bei 450° und 50-stdg. Erhitzen erhält man im Quarzrohr eine Acetonausbeute von 35 %, in einem Hartglasrohr von 81 %. Bei 350° und 50-stdg. Erhitzen erhält man aus reinem Eisessig 3.5% Aceton, während man unter denselben Bedingungen bei einem Zusatz von Natriumacetat nahezu die theoretische Ausbeute erhält. Bei 300° ist ohne Natriumacetat eine Reaktion nicht mehr mit Sicherheit festzustellen, während in dessen Gegenwart noch eine Umsetzung von 39.5% erreicht wurde.

Wir ergänzten die Versuche im Bombenrohr durch Versuche, bei denen Essigsäuredämpfe durch ein im elektrischen Ofen erhitztes Rohr unter Normaldruck geleitet wurden. Hierbei ergab sich als erhebliche Schwierigkeit, daß sich sehr lange Verweilzeiten im erhitzten Rohr bei einer derartigen Apparatur nicht mit Sicherheit aufrechterhalten lassen, da ein Teil der eintretenden Essigsäure verhältnismäßig rasch nach dem Ende des Rohrs diffundiert und so nach kurzer Verweilzeit mit den austretenden Dämpfen weggeführt wird. Dennoch konnten folgende Tatsachen festgestellt werden: Wenn man die Kurve, die man aus der Messung der Umsetzungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen zwischen 260 und 330° erhalten hat, mit Hilfe der Gleichung für die bimolekulare Reaktion, der sie in dem angegebenen Temperaturgebiet folgt, für höhere Temperaturen extrapoliert und die so errechneten Werte mit den wirklich bei höheren Temperaturen erhaltenen vergleicht, so bleiben die tatsächlich erhaltenen hinter den errechneten mit steigender Temperatur immer mehr zurück. Wenn man weiter bei der günstigsten Temperatur von etwa 350° mit verschiedenen Verweilzeiten in dem erhitzten Rohr arbeitet, so bleiben bei langen Verweilzeiten die erhaltenen Acetonausbeuten ebenfalls, wenn auch nicht sehr erheblich, hinter den durch Extrapolation der Kurve erhaltenen zurück. Dies rührt offensichtlich daher, daß das gebildete Aceton einer weiteren Veränderung unterliegt. Man gerät, wenn man bei der thermischen Zersetzung der Essigsäure auf den katalytischen Einfluß von Basen verzichtet, in ein Temperaturgebiet, bei dem das gebildete Aceton nicht mehr genügende Stabilität aufweist. Trotz sorgfältigster Anordnung und Ausschluß jedes äußeren Einflusses sind die Verluste bei den Versuchen ohne Druck erheblich größer als bei den Versuchen im Bombenrohr. Eine Erklärung für diese Tatsache können wir nicht geben.

Die Ergebnisse unserer Versuche hatten es wahrscheinlich gemacht, daß die Bildung der β -Ketosäuren bzw. ihrer Salze bei der thermischen Zersetzung der Carbonsäuren oder ihrer Salze eine umkehrbare Reaktion darstellt. Man kann weiter auch erwarten, daß die Decarboxylierung von β -Ketosäuren unter geeigneten Bedingungen eine Gleichgewichtsreaktion ist, wenn auch das Gleichgewicht gänzlich zu Gunsten der Decarboxylierung verschoben ist. Wenn diese Überlegung richtig ist, so muß es möglich sein, aus

einem Gemisch von Aceton, Wasserdampf und Kohlendioxyd Essigsäure zu erhalten, wenn auch in sehr geringen Mengen. Als dieses Gemisch unter sorgfältigstem Ausschluß von Sauerstoff durch ein auf 350° erhitztes Glasrohr geleitet wurde, gelang es in der Tat, Essigsäure nachzuweisen. Um eine für die Identifizierung wirklich ausreichende Menge zu erhalten, wurde der Versuch 6 Tage fortgesetzt. Die gebildete Essigsäure wurde in Acetanilid übergeführt, das in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem Präparat anderer Darstellung übereinstimmte.

Wenn hierbei auch noch kein ganz sicherer Beweis für die Umkehrung der thermischen Zersetzung einer Carbonsäure erreicht ist, da die Bildung der Essigsäure aus dem Aceton ja unter Umständen auch durch irgendeine unbekannte Nebenreaktion hervorgerufen sein könnte, so ist die Bildung von Adipinsäure aus Cyclopentanon unter ähnlichen Versuchsbedingungen doch vollkommen beweisend. Cyclopentanon und Natriumbicarbonat wurden in ein Bombenrohr gegeben und dazu in einem gesonderten Gläschen vorsichtig Eisessig. Dann wurde abgeschmolzen und vermischt. Das Bicarbonat und die Essigsäure lieferten die notwendige Menge Kohlendioxyd und Wasser. Nach eintägigem Erhitzen auf 330° konnte im Inhalt Adipinsäure eindeutig nachgewiesen werden. Damit ist die Umkehrung der thermischen Zersetzung der Adipinsäure bewiesen, denn es ist keine andere Reaktion denkbar, die unter den angegebenen Bedingungen zur Bildung derselben führen könnte. Die Umkehrung läßt sich kaum auf einem anderen Wege deuten als über die β -Ketosäure, so daß sie als ein weiterer Beweis für den angenommenen Reaktionsmechanismus angesehen werden muß.

Auch die Betrachtung der Energieverhältnisse zeigt Übereinstimmung mit dem von uns geforderten Reaktionschema. Die Bildung von Aceton aus freier Essigsäure ist ein schwach endothermer Prozeß, er verbraucht pro Mol. gebildeten Acetons etwa 8 kcal. Wenn nicht eine außerordentlich hohe Aktivierungsenergie angenommen wird, sind die benötigten hohen Temperaturen schwer zu erklären. Die Bildung der Acetessigsäure aus 2 Mol. Essigsäure ist dagegen ein stark endothermer Prozeß, der, soweit die vorhandenen Daten eine Rechnung erlauben, etwa 80 kcal verbraucht. Wir haben versucht, aus der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen die dem geschwindigkeitsbestimmenden Teil der Gesamtreaktion zuzuführende Energie zu berechnen, und sind größenordnungsmäßig zur Übereinstimmung mit den aus den thermischen Daten berechneten Werten gekommen. Jedoch konnten die Bestimmungen nicht mit der genügenden Genauigkeit erfolgen, um der Übereinstimmung eine volle Beweiskraft zuschreiben zu können.

Für die Ketonbildung aus aromatischen Carbonsäuren glauben wir an Hand der in der Literatur verzeichneten Tatsachen und unserer eigenen Versuche ebenfalls eine Unterteilung der Reaktion in zwei Stufen vornehmen zu können. In der ersten Stufe findet die Synthese einer Ketocarbonsäure nach Art der Friedel-Craftsschen Synthese statt, der dann in der zweiten Stufe eine Decarboxylierung folgt. In einer späteren Veröffentlichung soll hierauf noch zurückgekommen werden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der carbonsauren Salze: Zur Darstellung der schwerlöslichen Barium- und Calciumsalze wurde die freie Säure mit wäßr. Ammoniak neutralisiert und in der Hitze mit einer Lösung des Erdalkalichlorids gefällt.

Es wurde mit reichlich Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Bei leichtlöslichen Salzen wurde die freie Säure mit überschüssigem Erdalkalicarbonat behandelt, der Überschuß abfiltriert und die Lösung im Vak. eingedampft. Die Reinheit wurde in jedem Fall durch Analysen kontrolliert.

Die Apparatur bestand, wenn nicht anders angegeben, aus einem elektrisch heizbaren Röhrenofen, dessen Temperatur mit Thermoelement oder Quecksilberthermometer kontrolliert wurde. Die Zersetzungen wurden entweder direkt in der eingesetzten Glasröhre oder in einem gut gereinigten eisernen Schiffchen vorgenommen. Die Reaktionsprodukte wurden durch einen gereinigten und getrockneten Stickstoffstrom von 1—2 Blasen pro Sek. in die Vorlagen getrieben. Bei Versuchen mit genau definierter Strömungsgeschwindigkeit wurde der Gasstrom am Ende der Apparatur mit Hilfe einer Mariotteschen Flasche angesaugt.

Zersetzung des bei 110° getrockneten Bariumadipinats: Die Zersetzung begann bei 290°, wobei am Ende des Rohrs weiße, fadenförmige Nebel sichtbar wurden. Die Zersetzung kam nach einiger Zeit fast vollkommen zum Stillstand und begann erst wieder bei 430° lebhaft zu werden. Ausbeute an Cyclopentanon aus 25 g Bariumadipinat 6.3 g (84.5% d. Th.). Die Charakterisierung des Cyclopentanons erfolgte jeweils durch das Semi-carbazon vom Schmp. 205°.

Zersetzung des hochgetrockneten Bariumadipinates: Zur Entfernung der letzten Spuren von Feuchtigkeit und freier Säure wurden 15 g Bariumadipinat im Zersetzungsrohr auf 250° erhitzt. Die Zersetzung begann erst bei 430°. Neben Cyclopentanon hatte sich Cyclopenten vom Sdp. 45° gebildet. Der Rückstand enthielt reichliche Mengen Kohle.

Zersetzung eines Gemischs von Bariumadipinat und Bariumoxyd: Der Ansatz bestand aus 10 g Bariumadipinat und 20 g gepulvertem Bariumoxyd, die innig gemischt wurden. Die Zersetzung verlief bei 325°. Das Reaktionsprodukt zeigte den charakteristischen Geruch von Cyclopenten und siedete in der Hauptmenge bei 45°. Es addierte die berechnete Menge Brom und ergab Dibromcyclopentan vom Sdp. 105°. Ausb. 41% d. Th.; der Rückstand enthielt 47% des eingesetzten Kohlenstoffs in Form von Kohle.

Zersetzung eines Gemischs von Bariumadipinat und Adipinsäure: Eingesetzt 12 g Bariumadipinat, 10 g Adipinsäure. Die Zersetzung begann bei 220—230° und wurde bei 260° merklich lebhafter. Das Destillat bestand aus Cyclopentanon und Wasser, der Rückstand aus reinem Bariumcarbonat.

Cyclopentanon-*o*-carbonsäure.

Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylester wurde in der molekularen Menge 35-proz. Kalilauge gelöst und die Lösung 2 Tage in den Eisschrank gestellt. Nach einiger Zeit krystallisierte ein Teil des Kaliumsalzes der Cyclopentanon-*o*-carbonsäure aus. Die Lösung wurde zur Entfernung nicht umgesetzten Esters mit Kohlendioxyd behandelt und ausgeäthert. Dann wurde unter guter Kühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther aufgenommen. Da die gebräuchlichen Trockenmittel den Zerfall der Cyclopentanon-*o*-carbonsäure in der ätherischen Lösung katalysieren, wurde der Äther ohne Trocknung im Vak. abgedunstet. Die Cyclopentanon-*o*-carbonsäure blieb als stechend riechende Flüssigkeit, die auch bei —80° nicht zur Krystallisation zu bringen

war. Schon bei Zimmertemperatur findet langsame Zersetzung statt. Das Kaliumsalz krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser und zersetzt sich bei der Trocknung im Exsiccator ebenfalls. Barium- und Calciumsalz sind schwerlöslich. Das Bariumsalz krystallisiert ebenfalls mit 2 Mol. Krystallwasser.

Zersetzung des Cyclopentanon-*o*-carbonsauren Bariums: Die Zersetzung erfolgte in einer entsprechend verkleinerten Apparatur. Wenig oberhalb 100° destillierte Wasser ab. Bei 180—190° verlief die eigentliche Zersetzung. Das Destillat bestand fast ausschließlich aus Cyclopentanen mit Spuren von Cyclopentanon.

Phenylpropion-*o*-carbonsäure.

Die Phenylpropion-*o*-carbonsäure wurde durch katalytische Hydrierung von Zimt-*o*-carbonsäure, die aus ihrem Kaliumsalz frisch gefällt war, mit Palladium-Aktivkohle-Katalysator hergestellt. Die Zimt-*o*-carbonsäure wurde durch Ringsprengung aus α -Nitro- β -naphthol mittels konz. Schwefelsäure nach Neunhoeffer und Kölbel¹²⁾ dargestellt. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß zwar mit 100-proz. Schwefelsäure die dort beschriebene Hydroxamsäure entsteht, mit 96-proz. jedoch sofort die Zimt-*o*-carbonsäure. Das phenylpropion-*o*-carbonsaure Barium ist leichtlöslich.

Die Zersetzung des phenylpropion-*o*-carbonsauren Bariums erfolgte bei 410°. Das gebildete α -Hydrindon wurde als Semicarbazon, Schmp. 239°, und *p*-Nitrophenylhydrazon, Schmp. 235°, charakterisiert.

Zersetzung des phenylpropion-*o*-carbonsauren Bariums in der Alkalischmelze: In eine Schmelze aus 6 g Kaliumhydroxyd, 4 g Natriumhydroxyd und 1.5 g Wasser wurden 3 g phenylpropion-*o*-carbonsaures Barium bei 220—230° eingetragen. Nachdem 2 Stdn. bei derselben Temperatur gehalten war, wurde abgekühlt und in Wasser aufgenommen. Die alkalische Lösung wurde zur Entfernung gebildeten α -Hydrindons mehrmals ausgeäthert. Dann wurde unter Eiskühlung angesäuert und die sauren Bestandteile mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen des Äthers und Abdunsten im Vak. wurde der Rückstand, der mit Eisenchlorid eine deutlich violettrote Färbung gab, in wäßriger Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Darauf wurde alkalisch gemacht und das gebildete Hydrindon mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde es durch das *p*-Nitrophenylhydrazon, Schmp. 235°, charakterisiert.

Die Alkalischmelze wurde bei 280° in derselben Weise wiederholt. Es war eine größere Menge α -Hydrindon- β -carbonsäure entstanden.

Zersetzung von Adipinsäure-monoäthylester: 12 g Adipinsäure-monoäthylester wurden bei 270—280° langsam destilliert. Das Destillat roch deutlich nach Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylester und gab mit Eisenchlorid eine deutliche Blaufärbung.

Zersetzung der freien Adipinsäure: 30 g Adipinsäure wurden aus einem Kolben aus Jenaer Glas bei etwa 290° langsam destilliert. Das im Destillat vorhandene Cyclopentanon wurde ins Semicarbazon verwandelt und als solches gewogen. Ausb. 26.5 g, entspr. 15.3 g Cyclopentanon (88% d. Th.). In geringer Menge wurde noch ein höhersiedendes Keton gebildet, vermutlich Di-butylketon, das bei der Ausbeutebestimmung nach diesem Verfahren mitbestimmt wird.

¹²⁾ B. 68, 255 [1935].

30 g Adipinsäure wurden aus einem Quarzkolben langsam destilliert. Die Temperatur war dabei um 10° höher als bei der Anwendung eines Glaskolbens. Das Cyclopentanon wurde wie oben bestimmt. Ausb. 98.8% d. Theorie.

Bei der Zersetzung der Adipinsäure durch 8-stdg. Erhitzen im Bombenrohr auf 280° traten neben Cyclopentanon auch Selbstkondensationsprodukte desselben auf.

Zersetzung von Essigsäure im Quarzrohr: 0.526 g Eisessig wurden in einem abgeschmolzenen Quarzrohr 50 Stdn. auf 450° erhitzt. Beim Öffnen entwich Kohlendioxyd. Ausb. an Aceton 0.091 g (35.8% d. Th.). Unter denselben Bedingungen trat im Glasrohr vollständige Umsetzung ein, jedoch zeigte die Wand des Rohres teilweise einen schwarzen Überzug von Verharzungsprodukten.

Zersetzung der Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen und gleicher Strömungsgeschwindigkeit unter Normaldruck: Die Essigsäuredämpfe wurden auf die Weise in das Zersetzungsrohr eingeleitet, daß ein Stickstoffstrom von konstanter Strömungsgeschwindigkeit durch ein auf 95° gehaltenes Gefäß mit Eisessig geleitet wurde. Zum Auffangen der Reaktionsprodukte wurde die erste Vorlage mit Wasser beschickt; in der zweiten, mit fester Kohlensäure gekühlten, wurde dann meist kein Kondensat mehr erhalten. Die Bestimmung der nicht umgesetzten Essigsäure und des Acetons erfolgte titrimetrisch. Das Aceton wurde nach der jodometrischen Methode von Messinger¹³⁾ oder mittels Bisulfits nach Jolles¹⁴⁾ bestimmt. Die nach beiden Methoden gewonnenen Werte zeigten gute Übereinstimmung. Bei der angegebenen Strömungsgeschwindigkeit war die Umsetzung im leeren Rohr unvollständig. Bei 290° betrug sie 1%, bei 310° 2%, bei 320° 3.5%; bei 340° waren 12% erreicht, die auch bei höheren Temperaturen nicht überschritten wurden, da Zersetzung des Acetons eintrat¹⁵⁾.

Zersetzung von Essigsäure mit Natriumcarbonat oder Natriumacetat als Katalysator: Temperatur 350°, Strömungsgeschwindigkeit 2.25 l/Stde. Versuchsdauer 6 Stdn.; als Katalysator diente ein Schiffchen mit Natriumcarbonat. Angewandte Essigsäure 1.875 g, Essigsäure im Destillat 0.009 g, Aceton 0.891 g (98.5% d. Th.). Vergleichsversuch ohne Katalysator: Acetonausbeute 10.2%. Mit Natriumacetat als Katalysator: Acetonausbeute über 100% durch teilweise Zersetzung des Natriumacetats.

Zersetzung von Essigsäure bei konstanter Temperatur und verschiedener Strömungsgeschwindigkeit: Der mit Essigsäuredämpfen beladene Stickstoffstrom wurde hierbei in seiner Geschwindigkeit reguliert, und zwar zwischen 0.27 und 5 l in der Stunde. Die Dauer der Versuche betrug zwischen 2 und 40 Stdn., je nach der Strömungsgeschwindigkeit; sie wurde so eingehalten, daß die umgesetzte Essigsäuremenge etwa 2 g war. Die Temperatur des Rohrs betrug 350°; die Umsetzung erreichte bei der höchsten Strömungsgeschwindigkeit 2%, bei der langsamsten 45%¹⁵⁾.

Bildung von Essigsäure aus Aceton, Kohlendioxyd und Wasserdampf: Ein mit Acetondampf und ein mit Wasserdampf beladener Kohlendioxydstrom wurden gemeinsam durch ein auf 350° erhitztes Rohr geleitet. Die gesamte Strömungsgeschwindigkeit betrug 0.5 l in der Stunde.

¹³⁾ B. 21, 3366 [1888].

¹⁴⁾ B. 39, 1306 [1906].

¹⁵⁾ Die genauen Werte und die Kurvenbilder befinden sich in der Dissertat. P. Paschke, Breslau 1938.

Nach 6 Tagen waren 300 ccm Destillat gebildet. Zur Neutralisation verbrauchte dasselbe 14 ccm n_{10} -Natronlauge, entspr. 0.084 g Essigsäure. Die alkalische Lösung wurde eingedampft. Der Rückstand zeigte eine intensive Kakodyl-Reaktion. Mit der entsprechenden Menge salzsauren Anilins, im Bombenrohr auf 305° erhitzt, ergab er Acetanilid, Schmp. 114°.

Adipinsäure aus Cyclopentanon, Kohlendioxyd und Wasser: In ein Bombenrohr, das mit 1.4 g Cyclopentanon und 1.4 g Natriumbicarbonat beschickt war, wurde ein Gläschen mit 1.0 g Eisessig eingeführt. Das zugeschmolzene Rohr wurde nach dem Vermischen des Inhalts 24 Stdn. auf 330° erhitzt. Der Inhalt wurde mit Alkali aufgenommen und zur Entfernung der Neutralbestandteile mehrmals ausgeäthert. Dann wurde angesäuert und mit Äther extrahiert; nach dem Abdestillieren des Äthers wurde aus Toluol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle stimmten in Löslichkeit und Aussehen mit Adipinsäure völlig überein; Schmp. 147°.

155. Eugen Kuhr: Die Sulfurierung von Cholestenon als 1,4-Addition.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

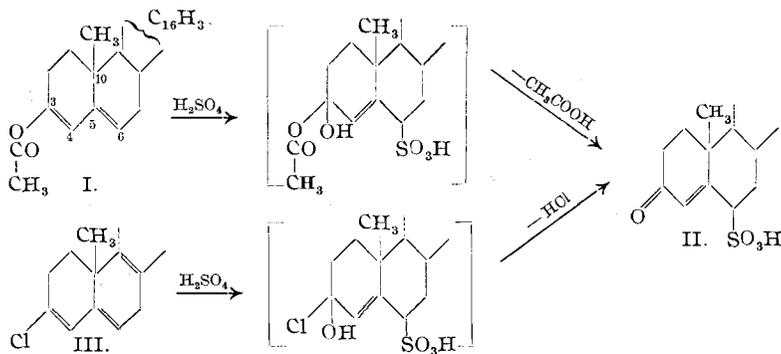
(Eingegangen am 2. März 1939.)

Bei der Behandlung des Cholestenons in Essigsäure-anhydrid mit einem Mol. Schwefelsäure bildet sich nach früheren Untersuchungen¹⁾ in fast quantitativer Ausbeute die Cholestenon-sulfonsäure-(6) (II).

Man hätte erwarten sollen, daß die Sulfonsäuregruppe in Nachbarstellung zur Ketogruppe oder aber an die Doppelbindung getreten wäre. Einen ersten Anhalt über den Mechanismus der Addition lieferte die Beobachtung, daß bei der Sulfurierung des Cholestenon-enolacetats in ebenso guter Ausbeute dieselbe Sulfonsäure erhalten wurde wie aus dem Cholestenon. Es erfolgt hier also unter Bedingungen, die an sich eine Enolacetatbildung begünstigen²⁾, eine Abspaltung von Essigsäure.

Dies läßt sich nur über folgenden Mechanismus erklären:

Das Enolacetat des Cholestenons hat die Konstitution I. Nur mit dieser Lage der Doppelbindungen stimmt das Absorptionsspektrum mit dem Maximum bei etwa 240 $m\mu$ überein³⁾.



¹⁾ A. 532, 67 [1937].

²⁾ vergl. die Bildung des 2-Brom-cholestanonenol-acetats A. 532, 67 [1937].

³⁾ B. 70, 2128 [1937].