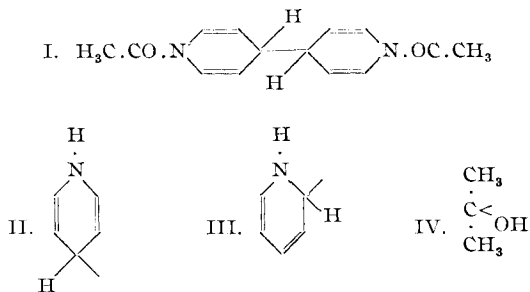


## 202. Bruno Emmert und Erich Asendorf: Eine Synthese von $\alpha$ -Pyridyl-dialkyl-carbinolen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]  
(Eingegangen am 11. Mai 1939.)

Die Reduktion des Pyridins kann unter geeigneten Bedingungen zu Produkten führen, welche sich vom Dipyridyl, insbesondere  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl ableiten. So kann durch elektrolytische Reduktion des Pyridins  $\gamma, \gamma'$ -Dipiperidyl — daneben wahrscheinlich auch in untergeordneten Mengen  $\alpha, \alpha'$ -Dipiperidyl — erhalten werden<sup>1)</sup>. Durch Behandeln von Pyridin-natrium mit Wasser und darauf mit Luft entsteht  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl<sup>2)</sup>; vermutlich bildet sich zunächst ein Tetrahydro-dipyridyl, das sich dann an der Luft zu Dipyridyl oxydiert. Dimroth und Heene<sup>3)</sup> stellten durch Reduktion von Pyridin in Essigsäure-anhydrid mit Zinkstaub Diacetyl-[tetrahydro-dipyridyl] (I) her. Bei allen diesen Reaktionen liegt es nahe, als Vorstufen der  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl-Derivate Radikale vom Typ II anzunehmen.

Andererseits kann man bei der Reduktion des Acetons zum Pinakon als Zwischenglieder Radikale von der Formel IV in Betracht ziehen.



Es ergab sich daher die Frage, ob bei der Reduktion eines Gemisches von Pyridin und Aceton neben den nach dem oben Dargelegten zu erwartenden Reaktionen vielleicht auch eine Vereinigung der Radikale II und IV eintritt, wobei ein [Dihydropyridyl]-dimethyl-carbinol entstehen müßte.

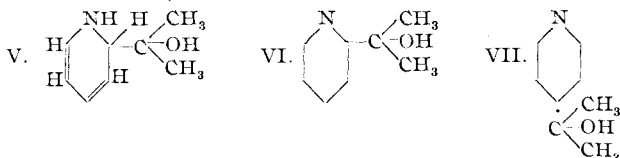
Als wir ein Gemisch von Pyridin und Aceton mit Magnesium unter Zusatz von Sublimat behandelten, verlief die Reaktion, was die Ausbeute anbelangt, recht befriedigend, doch bildete sich neben Pinakon und stickstoffhaltigen Harzen statt des erwarteten [Dihydro-pyridyl]-dimethyl-carbinols eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung, die wir als  $\alpha$ -Pyridyl-dimethyl-carbinol (VI) identifizierten. Wenn wir daran festhalten wollen, daß die Bildung der Substanz über Radikale verläuft, so müßten wir demnach als Vorstufe nicht ein Radikal von der Formel II, sondern der Formel III annehmen, worauf durch Zusammenlagerung mit Radikal IV zunächst das  $\alpha$ -[Dihydro-pyridyl]-dimethyl-carbinol (V) entsteht. Der darauf folgende Verlust von zwei Wasserstoffatomen — Übergang von V in VI — könnte durch Disproportionierung erklärt werden, welche bei Dihydro-pyridin-Deri-

<sup>1)</sup> Emmert, B. **46**, 1716 [1913].

<sup>2)</sup> Anderson, A. **154**, 270 [1870]; Weidel u. Russo, Monatsh. Chem. **3**, 850 [1882]; Emmert, B. **47**, 2598 [1914]; **50**, 31 [1917].

<sup>3)</sup> B. **54**, 2934 [1921].

vaten nicht allzu auffällig wäre. Die bei dieser Disproportionierung zugleich entstehenden höher hydrierten Produkte wären in den bei der Reaktion sich bildenden stickstoffhaltigen Harzen zu suchen.

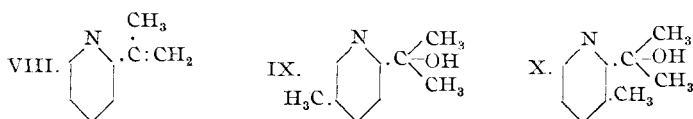


Von den beiden Substanzen,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyridyl-dimethyl-carbinol (VI bzw. VII), die wir zum Vergleich mit unserer Substanz heranziehen mußten, ist das  $\alpha$ -Produkt durch die Arbeiten von Sobceki<sup>4)</sup> bekannt geworden, der die Substanz durch Einwirkung von Jodmethyl auf Picolinsäureester nach der Grignardschen Reaktion erhielt, also auf einem Wege, der die Struktur beweist. Wir stellten sowohl diese Substanz, wie auch auf analoge Weise aus Isonicotinsäure-ester und Methyl-magnesiumjodid das  $\gamma$ -Pyridyl-dimethyl-carbinol dar. Es zeigte sich dabei, daß das  $\alpha$ -Pyridyl-dimethyl-carbinol in allen seinen Eigenschaften mit der auf dem neuen Wege hergestellten Substanz übereinstimmt.

Ein weiterer Konstitutionsbeweis lag dann darin, daß sich die Substanz durch Wasser-Abspaltung mittels Schwefelsäure in  $\alpha$ -[1-Methyl-vinyl]-pyridin (VIII) überführen ließ, welches schon von Löffler und Grosse<sup>5)</sup>, und zwar durch Einwirkung von Formaldehyd auf  $\alpha$ -Äthyl-pyridin unter gleichzeitiger Wasser-Abspaltung, hergestellt worden war.

Ähnlich wie mit Aceton konnte die Reaktion auch mit Methyl-äthylketon, Acetophenon und Benzophenon durchgeführt werden. Es entstanden so  $\alpha$ -Pyridyl-methyl-äthyl-carbinol,  $\alpha$ -Pyridyl-methyl-phenyl-carbinol,  $\alpha$ -Pyridyl-diphenyl-carbinol, die analog VI zusammengesetzt sind. Von diesen Substanzen war das  $\alpha$ -Pyridyl-methyl-äthyl-carbinol schon von Diels und Alder<sup>6)</sup> durch Einwirkung von Äthyl-magnesiumjodid auf  $\alpha$ -Pyridyl-methyl-ke-ton, das  $\alpha$ -Pyridyl-diphenyl-carbinol von Tschitschibabin und Benewolenskaja<sup>7)</sup> aus  $\alpha$ -Pyridyl-phenyl-ke-ton und Phenyl-magnesiumbromid hergestellt worden. Das  $\alpha$ -Pyridyl-methyl-phenyl-carbinol war noch unbekannt. Es ließ sich aber durch Wasser-Abspaltung in das  $\alpha$ -[1-Phenyl-vinyl]-pyridin überführen, das Tschitschibabin<sup>8)</sup> aus  $\alpha$ -Benzyl-pyridin und Formaldehyd erhielt.

Auch Homologe des Pyridins zeigten sich der obigen Reaktion zugänglich; so erhielten wir aus  $\alpha$ -Picolin und Aceton ein Carbinol, dem wir aus Analogiegründen die Formel eines  $\alpha'$ -[ $\alpha$ -Picoly]-dimethyl-carbinols geben und aus  $\beta$ -Picolin und Aceton das  $\alpha'$ -[ $\beta$ -Picoly]-dimethyl-carbinol (IX) oder auch  $\alpha$ -[ $\beta$ -Picoly]-dimethyl-carbinol (X).



<sup>4)</sup> B. **41**, 4103 [1908].

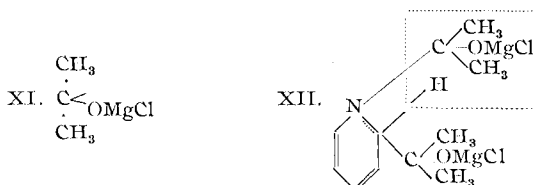
<sup>5)</sup> B. **40**, 1325 [1907].

<sup>6)</sup> A. **505**, 124, 149 [1933].

<sup>7)</sup> B. **61**, 547 [1928].

<sup>8)</sup> Journ. prakt. Chem. **69**, 310 [1904].

Wie oben auseinander gesetzt, wurde die Arbeit unter der Annahme begonnen, daß während der Reaktion Radikale der Formel II bzw. III und IV entstehen und sich vereinigen. Im Laufe der Untersuchung trat aber die Frage auf, ob dieses die einzig mögliche Erklärung des Reaktionsverlaufes ist. Besondere Versuche haben gezeigt, daß sich die Carbinole auch dann bilden, wenn neben Magnesium statt Sublimat Quecksilberbromid oder -jodid zugegeben wird, ebenso, wenn Aluminium und Sublimat angewendet werden. Die Reaktion bleibt aber aus, wenn mit Quecksilbersulfat oder -nitrat gearbeitet wird; auch mit Magnesium allein oder Magnesium, das zugleich mit metallischem Quecksilber dem Aceton-Pyridin-Gemisch zugefügt wurde, erfolgt keine Reaktion. Das alles deutet mit Bestimmtheit darauf hin, daß Halogen irgendwie nötig ist, und man kann annehmen, daß nicht Radikale der Formel IV, sondern solche der Formel XI sich bilden, um so mehr, da



die Ausgangsmaterialien — Keton und Pyridin — weitgehend getrocknet, wenn wohl auch nicht absolut wasserfrei waren, und daher zu einer Anlagerung von Wasserstoff an das Keton und somit zur Bildung von Radikalen IV keine Veranlassung vorlag. Aus letzterem Grunde kann auch daran gezweifelt werden, ob das Pyridin zum Radikal reduziert wird.

Wir fragen uns daher, ob die Reaktion nicht auch so verläuft, daß sich die magnesiumhaltigen Radikale XI zunächst an das Pyridin-Molekül, und zwar am Stickstoffatom und am  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatom, unter Lösung der Doppelbindung anlagern und in einer sofort folgenden Reaktion sich Chlormagnesium-isopropylat,  $\text{ClMg} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , abspaltet, wie das Formel XII andeutet. Dieser Verlauf würde analog sein der Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzol durch Brom nach der Thieleschen Anschauung. Selbstverständlich wäre ebenso ein Reaktionsverlauf diskutierbar, nach dem ein Radikal der Formel XI zunächst das  $\alpha$ -ständige Wasserstoffatom des Pyridins unter Bildung von Chlormagnesium-isopropylat wegnimmt und ein zweites Radikal dann an Stelle dieses Wasserstoffatoms tritt. In jedem Fall wird durch die spätere Behandlung mit Wasser die Gruppe  $-\text{MgCl}$  durch Wasserstoff ersetzt. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für Unterstützung der Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (Asendorf) den besten Dank aus.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\alpha$ -Pyridyl-dimethyl-carbinol.

Hier wie zu den folgenden Versuchen wurde immer die gleiche Schliff-Apparatur verwendet. Auf einen 1-l-Kolben war ein Anschütz-Ansatz aufgesetzt, durch dessen eines Rohr ein mit Quecksilber abgedichteter Rührer bis fast auf den Boden des Kolbens führte. Der zweite Hals des Aufsatzes

trug einen Dimroth-Kühler, in dessen oberes Ende ein Tropftrichter ragte. Der Kolben stand in einem rasch regulierbaren oder rasch austauschbaren Wasserbad.

In den 1-l-Kolben wurden 20 g Magnesiumspäne und 200 g durch Stehenlassen über Kali getrocknetes Pyridin (D.A.B.V.) gebracht und unter stetem Rühren eine Lösung von 20 g Sublimat in 200 g über Chlorcalcium getrocknetem Aceton („zur Analyse“)<sup>9)</sup> in Anteilen von 10—20 ccm im Verlauf einer halben Stde. zufließen gelassen. Nach den ersten Portionen setzte — manchmal erst nach Erwärmen des Kolbens — unter leichter Gasentwicklung langsam die Reaktion ein. Nach weiterer Zugabe verlief sie meist so stürmisch, daß mit kaltem Wasser gekühlt werden mußte. Wenn alles eingetragen war und die Reaktion abflaute, wurde unter weiterem Rühren nach einigen Stdn. in einem Wasserbade von 80—90° erwärmt, wobei sich die Mischung allmählich dunkelbraun färbte. Den noch warmen Kolbeninhalt goß man dann auf ein Gemisch von Kalilauge und Eis, trocknete das abgeschiedene „braune Öl“ mit Pottasche und fraktionierte. Nach einem Vorlauf von Pyridin und Pinakon ging das Carbinol zwischen 83 und 95°/12 mm bei nochmaliger Destillation bei 88—90° über. Sdp. bei Atmosphärendruck 203—205°. Bei der ersten Destillation blieb im Kolben ein Rückstand von höheren Pyridinderivaten, der auch noch etwas Pinakon enthielt.

Zur Aufarbeitung kann man auch das obengenannte braune Öl oder den ganzen alkalisch gemachten Kolbeninhalt mit Wasserdampf destillieren und das Destillat mehrfach mit Salzsäure eindampfen, wobei das Pinakon als Pinakolin weggeht, und dann die wieder durch Alkali in Freiheit gesetzten Basen fraktionieren. Schließlich kann man auch das braune Öl zunächst mit Salzsäure abdampfen und dann wieder ausgeschiedene Basen fraktionieren. Die beiden letzten Methoden geben ein besonders reines, insbesondere völlig pinakonfreies Produkt. Ausb. gegen 40 g.

Das  $\alpha$ -Pyridyl-dimethyl-carbinol zeigt große Neigung zur Unterkühlung, erstarrt aber bei Gegenwart von Impfspuren zu Prismen, die sich an den Wänden zu Risblumen ähnlichen Gebilden ausbreiten. Aus Chloroform kristallisiert es in derben Krystallen. Schmp. 49—50°. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders Äther.

39.1 mg Sbst.: 101.0 mg CO<sub>2</sub>, 28.2 mg H<sub>2</sub>O. — 45.9 mg Sbst.: 4.1 ccm N<sub>2</sub> (19°, 743 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 70.03, H 8.09, N 10.22. Gef. C 70.44, H 8.07, N 10.20.  
Hydrochlorid: Zerfließliche Nadeln.

Pikrat: Aus Benzol-Lösung gelbe Nadeln. Schmp. 87.5°<sup>10)</sup>.

Jodmethylat: Blättchen. Schmp. 103—104°.

#### $\alpha$ -[1-Methyl-vinyl]-pyridin ( $\alpha$ -Isopropenyl-pyridin).

10 g  $\alpha$ -Pyridyl-dimethyl-carbinol wurden in 30 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. auf 120° erhitzt. Das erkaltete Gemisch wurde in Eis und

<sup>9)</sup> Die Reaktion verläuft auch mit weniger reinen Materialien. Die Flüssigkeiten waren auf die obige Weise manchmal monatelang, mehrfach auch kürzer getrocknet. — Die Beschaffenheit der Magnesiumspäne ist auf den mehr oder minder raschen Verlauf der Reaktion und vielleicht auch auf die Ausbeute von Einfluß.

<sup>10)</sup> Sobecki (l. c.) gibt als Schmp. des Pikrats 100—101° an; wir fanden aber auch ein Schmp. des Pikrats der nach der Methode von Sobecki hergestellten Substanz 7.5°. Mischschmp. ebenfalls 87.5°.

Natronlauge eingetragen, mit Äther aufgenommen und über Kali getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers destillierte das Vinyl als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von scharfem Geruch bei 172—176° über. Löffler und Grosse geben als Sdp. 170—173° an. Die Flüssigkeit entfärbt Kaliumpermanganat und Brom sofort.

#### Isonicotinsäure-äthylester.

50 g getrocknetes isonicotinsaures Kupfer wurden mit etwa 80 ccm absol. Alkohol und 45 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Es wurde vom Kupfersulfat abgesaugt, die Lösung sodaalkalisch gemacht und der Ester ausgeäthert<sup>11)</sup>. Ausb. 26 g. Schmp. 219—220°; Sdp.<sub>13</sub> 101—102°.

#### γ-Pyridyl-dimethyl-carbinol.

Zu einer gut gekühlten ätherischen Lösung von 78 g Methyl-magnesiumjodid wurden 26 g des Isonicotinsäure-esters, gelöst in der 5-fachen Menge, Äther zutropfen gelassen. Unter starker Reaktion entstand ein gelbgrüner Niederschlag, der durch Erwärmen am Rückflußkühler wieder gelöst werden konnte. Die mit Eis gekühlte Lösung wurde mit Salzsäure versetzt, bis alles Magnesiumhydroxyd gerade in Lösung gegangen war, mehrfach ausgeäthert und das Carbinol im Vak. destilliert, wobei es in der Vorlage sofort erstarrte. Aus Chloroform wurde es in Spießen vom Schmp. 136° erhalten. Ausb. 12 g.

41.3 mg Sbst.: 3.67 ccm N<sub>2</sub> (18°, 750 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. N 10.22. Gef. N 10.30.

#### α-Pyridyl-methyl-äthyl-carbinol.

Die Reaktion wurde analog wie weiter oben unter Verwendung von 200 g Pyridin und 200 g Methyl-äthyl-keton durchgeführt. Zur Aufarbeitung wurde noch warm in Eiswasser gegeben und so lange Salzsäure zugesetzt, bis das Magnesiumhydroxyd eben in Lösung ging. Das Carbinol wurde abgehoben und ausgeäthert, mit Salzsäure eingedampft und wieder durch Alkali in Freiheit gesetzt. Bei 15 mm ging die Hauptmenge zwischen 99 und 104°<sup>12)</sup>, bei Atmosphärendruck zwischen 216 und 220° über. Ausb. 40 g.

45.2 mg Sbst.: 118.4 mg CO<sub>2</sub>, 36.8 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 71.47, H 8.67. Gef. C 71.40, H 9.10.

Chloroplatinat: Schmp. 186°. — Diels und Alder fanden 190°.

#### α-Pyridyl-methyl-phenyl-carbinol.

Als Ausgangsmaterial dienten 200 g geschmolzenes Acetophenon und 200 g Pyridin, das am besten vor Beginn der Umsetzung auf 80° angewärmt wurde. Die Lösung färbte sich anfangs grün, später braun. Nachdem alles Keton zugegeben war, wurde unter weiterem Rühren noch 2 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde das etwas abgekühlte Reaktionsprodukt unter Rühren auf 500 g Eis und 100 g Eisessig gegossen. Es wurde ausge-

<sup>11)</sup> Es ist auch in anderen Fällen, z. B. bei der Darstellung des Picolinsäure-esters vorteilhaft, bei der Veresterung vom Kupfersalz auszugehen, da dieses leichter als die freie Säure zu erhalten ist.

<sup>12)</sup> Diels u. Alder, l. c., fanden bei 10 mm Druck 90.5—93.5°.

äthert und bei der folgenden Destillation bei 13 mm die Fraktion von 160 bis 180° und 180—220° aufgefangen. In der höheren Fraktion bildeten sich bald Krystalle des Acetophenon-pinakons, die nach Verdünnen mit etwas Benzol abgesaugt und verworfen wurden. Aus dieser Benzol-Lösung und der Fraktion 160—180° wurde mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol das  $\alpha$ -Pyridyl-methyl-phenyl-carbinol als Pikrat gefällt. Ausb. 85 g. Das Pikrat wurde mit etwas überschüssiger warmer verd. Natronlauge zersetzt und das Carbinol in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Ätzkali ging die Substanz mit der Hauptmenge bei 301—303° über. Es bildeten sich große farblose Krystalle. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol. Am besten wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 32°.

48.0 mg Subst.: 3.0 ccm  $N_2$  (22°, 750 mm).

$C_{13}H_{13}ON$ . Ber. N 7.03. Gef. N 7.14.

Pikrat: Grob krystallinisches Pulver; Schmp. nach kurzem Sintern 174°.

41.8 mg Subst.: 81.8 mg  $CO_2$ , 14.6 mg  $H_2O$ . — 58.7 mg Subst.: 6.65 ccm  $N_2$  (20°, 753 mm).

$C_{13}H_{13}ON$ ,  $C_6H_5O_7N_3$ . Ber. C 53.24, H 3.77, N 13.08.

Gef. „ 53.37, „ 3.91, „ 13.05.

#### $\alpha$ -[1-Phenyl-vinyl]-pyridin.

Das vorher genannte Carbinol wurde in konz. Schwefelsäure 1 Stde. auf dem Dampfbad erwärmt, das Reaktionsprodukt mit Eis vermischt und alkalisch gemacht. Das abgeschiedene Produkt wurde ausgeäthert. Zwischen 288—292° ging die Hauptmenge unter geringer Zersetzung über, während Tschitschibabin<sup>6)</sup> 292—295° angibt.

Das Pikrat — in Aceton-Lösung hergestellt, schmolz bei 151°; Tschitschibabin fand 155°.

#### $\alpha$ -Pyridyl-diphenyl-carbinol.

20 g Sublimat wurden in 200 g Benzophenon bei 80° möglichst weitgehend gelöst und zu 200 g Pyridin und 20 g Magnesium gebracht, während auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die Reaktion ging unter Aufschäumen vor sich, hielt sich aber in mäßigen Grenzen. Nach 3 Stdn. wurde auf Salzsäure gegossen und dann mit Äther verrührt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde vom zurückgebliebenen Magnesiumamalgam abfiltriert und der Äther, der hauptsächlich Benzpinakon enthielt, abgehoben. Die salzsaure Lösung wurde ammoniakalisch gemacht und der entstehende Niederschlag mit Wasser gewaschen und 2-mal aus heißem absol. Alkohol umkrystallisiert. Der Schmp. lag bei 104°, während Tschitschibabin und Benewolenskaja<sup>7)</sup> 105° angeben. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit roter Farbe.

38.7 mg Subst.: 1.81 ccm  $N_2$  (18°, 750 mm).

$C_{18}H_{18}ON$ . Ber. N 5.36. Gef. N 5.42.

Das Pikrat wurde aus Benzol-Lösung gewonnen. Schmp. 173° (unt. Zers.) in Übereinstimmung mit obigen Autoren.

#### $\alpha'$ -[ $\alpha$ -Picoly]-dimethyl-carbinol.

Wie beim entspr. Pyridyl-Derivat wurden 200 g  $\alpha$ -Picolin und 200 g Aceton mit 20 g Magnesium und 25 g Sublimat behandelt. Die Masse wurde in Kalilauge und Eis gegeben und das ausgeschiedene Öl mit einem

Überschuß von Salzsäure abgedampft. Mit Alkali wurden die Basen in Freiheit gesetzt und fraktioniert, wobei das zwischen 90—105<sup>0</sup>/14 mm Übergehende gesondert aufgefangen wurde. Bei weiterer Fraktionierung bei 14 mm ergab sich der Sdp. zu 98—100<sup>0</sup>. Ausb. 10—15 g.

22.5 mg Sbst.: 59.2 mg CO<sub>2</sub>, 17.0 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 71.47, H 8.67. Gef. C 71.76, H 8.46.

$\alpha'$ - oder  $\alpha$ -[ $\beta$ -Picolyl]-dimethyl-carbinol.

Es wurde wie im letzten Abschnitt verfahren, nur trat an Stelle von  $\alpha$ -Picolin  $\beta$ -Picolin. Das erhaltene Carbinol siedet nach mehrfacher Fraktionierung bei 106<sup>0</sup>/14 mm Ausb. etwa 35 g.

71.5 mg Sbst.: 187.4 mg CO<sub>2</sub>, 55.5 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 71.47, H 8.67. Gef. C 71.48, H 8.68.

Da bei den beiden letzten Versuchen von käuflichem  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Picolin ausgegangen wurde, ist damit zu rechnen, daß auch die Endprodukte trotz des engen Siedebereichs noch mit Homologen verunreinigt sind.

### 203. Wilhelm Treibs: Über durch Pervanadinsäure katalysierte Oxydationen, II. Mittel.: Oxydation und Spaltung gesättigter cyclischer Ketone.

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 24. Mai 1939.)

Die Ketogruppe gesättigter, cyclischer Ketone aktiviert in den meisten Fällen die benachbarte CH<sub>2</sub>- bzw. CH-Gruppe: Bei der Einwirkung Seleniger Säure nach Riley<sup>1)</sup> entstehen Diketone. Beim Abbau mittels Chromsäure oder Permanganats werden entweder Dicarbonsäuren gleicher Kohlenstoffzahl erhalten, wenn sich die Ketogruppe zwischen 2 Methylengruppen befindet, oder Ketosäuren gleicher und Dicarbonsäuren verminderter Kohlenstoffzahl, falls ein benachbartes C-Atom eine Seitenkette trägt. Ganz ebenso bewirkt Photooxydation<sup>2)</sup> Ringsprengung unter Bildung von Keto- bzw. Dicarbonsäuren. Der Angriff kann aber auch an Molekülstellen der gesättigten Cycloketone erfolgen, die dem Carbonyl nicht benachbart sind, z. B. bei der biologischen Oxydation von Campher<sup>3)</sup> und von Fenchon<sup>4)</sup>. Da letztere Abwandlungen durch Biokatalysatoren peroxydischen Charakters verursacht sein dürften, wurde versucht, zum gleichen Ziel durch katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation zu gelangen.

Die Arbeitsweise war dieselbe wie bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen<sup>5)</sup>. Als widerstandsfähige Lösungsmittel wurden Wasser und Methanol verwandt. Häufig konnten 2 Farbumschläge beobachtet werden: von Gelbrot in Rot und, nach völligem Verbrauch des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, von Rot in Grün. Die Ursache des ersten Umschlages dürften lose Addukte von Wasserstoffperoxyd an die Ketone sein, deren Zustandekommen die Reaktion einleitet. Eigentliche Superoxyde sind, wenn bei Gegenwart von viel Katalysator und viel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> einmal entstanden, unter den Versuchsbedingungen sehr beständig.

<sup>1)</sup> z. B. C 1932 II, 1156; 1933 II, 2528.

<sup>2)</sup> Ciamician u. Silber, B. 40, 2420 [1907]; B. 43, 1341 [1910]; B. 46, 3077 [1913].

<sup>3)</sup> Y. Asahina u. Mitarbeiter, B. 61, 533 [1928]; B. 64, 1931 [1931]; B. 66, 1673 [1933].

<sup>4)</sup> Rimini, Gazz. chim. Ital. 59, 186 [1909]; F. Reinartz u. W. Janke, B. 69, 2259 [1936].

<sup>5)</sup> W. Treibs, B. 72, 7 [1939].