

Überschuß von Salzsäure abgedampft. Mit Alkali wurden die Basen in Freiheit gesetzt und fraktioniert, wobei das zwischen 90—105⁰/14 mm Übergehende gesondert aufgefangen wurde. Bei weiterer Fraktionierung bei 14 mm ergab sich der Sdp. zu 98—100⁰. Ausb. 10—15 g.

22.5 mg Sbst.: 59.2 mg CO₂, 17.0 mg H₂O.

C₉H₁₃ON. Ber. C 71.47, H 8.67. Gef. C 71.76, H 8.46.

α' - oder α -[β -Picoly]-dimethyl-carbinol.

Es wurde wie im letzten Abschnitt verfahren, nur trat an Stelle von α -Picolin β -Picolin. Das erhaltene Carbinol siedet nach mehrfacher Fraktionierung bei 106⁰/14 mm Ausb. etwa 35 g.

71.5 mg Sbst.: 187.4 mg CO₂, 55.5 mg H₂O.

C₉H₁₃ON. Ber. C 71.47, H 8.67. Gef. C 71.48, H 8.68.

Da bei den beiden letzten Versuchen von käuflichem α - bzw. β -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 CH₂- bzw. CH-Gruppe: Bei der Einwirkung Seleniger Säure (nach Riley¹⁾) 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 Photooxydation²⁾ 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 Campher³⁾ und von Fenchon⁴⁾. 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 Kohlenwasserstoffen⁵⁾. Als widerstandsfähige Lösungsmittel wurden Wasser und Methanol verwandt. Häufig konnten 2 Farbumschläge beobachtet werden: von Gelbrot in Rot und, nach völligem Verbrauch des H₂O₂, 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 H₂O₂ einmal entstanden, unter den Versuchsbedingungen sehr beständig.

¹⁾ z. B. C 1932 II, 1156; 1933 II, 2528.

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

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

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

⁵⁾ W. Treibs, B. 72, 7 [1939].

Sie dürften beim Reaktionsablauf kaum eine Rolle spielen. Aldehyde, die durch andere Oxydationsmittel leichter angegriffen werden als cyclische Ketone, sind gegen den katalysierten H_2O_2 -Angriff viel beständiger als letztere, was für den Reaktionsablauf von Wichtigkeit ist.

Bisher konnte nur am Cyclohexanon $C_6H_{10}O$ (I) eine Abwandlung hervorgerufen werden, die dem erwähnten biologischen Angriff ähnelt. Neben der unten beschriebenen Ringsprengung, die die Hauptreaktion ausmacht, fand Oxydation der in 4-Stellung zum Carbonyl befindlichen Methylengruppe statt. Während aber beim Tierversuch in der Hauptsache Oxyverbindungen entstehen, wurde hier sogleich die entsprechende Ketoverbindung, das 1.4-Cyclohexan-dion (II) erhalten. Es ist unwahrscheinlich, daß letzteres über das 1.4-Cyclohexanolon entsteht, da sekundäre Hydroxyle gesättigter Cyclo-alkohole sehr beständig gegen den katalysierten H_2O_2 -Angriff sind.

Die Hauptreaktion bestand in den bisher untersuchten Fällen in einer Ringsprengung. Da bei der Einwirkung von Sulfomonopersäure auf gesättigte Cycloketone, z. B. auf Menthon⁶⁾, Lactone von Oxysäuren erhalten werden, war deren Bildung bei dem sehr ähnlichen Wasserstoffperoxydangriff ebenfalls möglich. Statt ihrer entstanden Aldehyd- bzw. Keto-monocarbonsäuren. Befand sich das Carbonyl zwischen 2 Methylengruppen, so wurde eine Aldehyd-monocarbonsäure erhalten: Cyclopentanon III ergab den Halbaldehyd der Glutarsäure IV, Cyclohexanon I den Halbaldehyd der Adipinsäure V. Ist dem Carbonyl neben einer CH_2 -Gruppe noch eine CH-Gruppe mit Seitenkette benachbart, so könnte theoretisch ebenfalls eine Aldehyd-carbonsäure auftreten, doch tritt die Ringsprengung stets, wie in andern bekannten Fällen, zwischen Carbonyl und wasserstoffärmerem Kohlenstoffatom ein, und es werden Keto-monocarbonsäuren erhalten: Menthon VI wird in die β -Methyl-isobutyryl-*n*-valeriansäure (die sogenannte Oxymenthylsäure) VII, das isomere Tetrahydrocarvon VIII in die β -Isopropyl-acetyl-*n*-valeriansäure IX übergeführt.

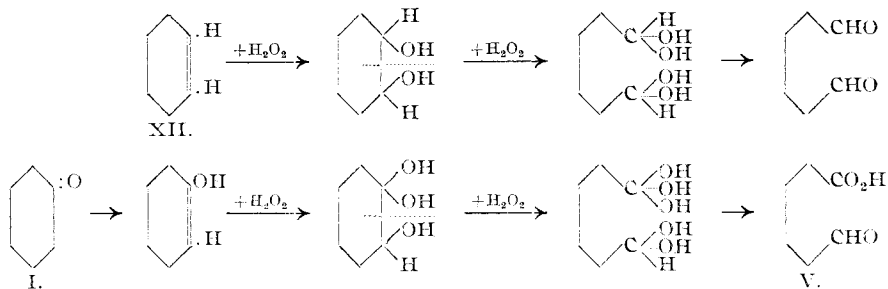
Bei den von Ciamician und Silber²⁾ beschriebenen Photooxydationen des Cyclohexanons und des Menthons erfolgt der Sauerstoffangriff zweifellos analog, indem zunächst Wasserstoffperoxyd gebildet wird, welches die Sechsringe in völlig gleicher Weise sprengt. Nur wird beim Cyclohexanon statt des primär entstehenden Halbaldehyds infolge der monatelangen Sauerstoffeinwirkung im Sonnenlicht die Adipinsäure selbst erhalten.

Bei der beschriebenen Spaltung der $-CO.CH_2-$ -Gruppe zur Aldehyd-carbonsäure, bzw. der $-CO.CH(R)-$ -Gruppe zur Keto-carbonsäure, drängt sich der Vergleich mit der bekannten Glykolspaltung durch Bleitetraacetat⁷⁾ oder Überjodsäure⁸⁾ auf. Nimmt man an, daß sich das Wasserstoffperoxyd an die Enolform des Cycloketons anlagert, so herrscht, wie an den Beispielen des Cyclohexens XII und des Cyclohexanons I gezeigt wird, völlige formale Übereinstimmung zwischen beiden Reaktionsschemen. Die verschiedenen Oxydationsstufen sind, um die Ähnlichkeit stärker hervorzuheben, in der Orthoform geschrieben und unterscheiden sich dann in beiden Reihen jeweils lediglich durch eine Hydroxylgruppe:

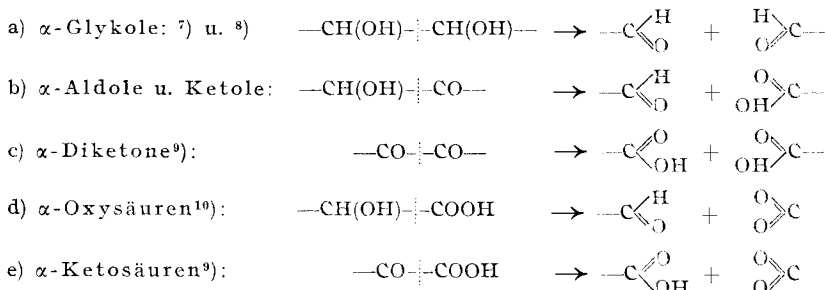
⁶⁾ A. Baeyer u. Villiger, B. **32**, 3628 [1899]; **33**, 860 [1900].

⁷⁾ R. Criegee, Angew. Chem. **50**, 153 [1937].

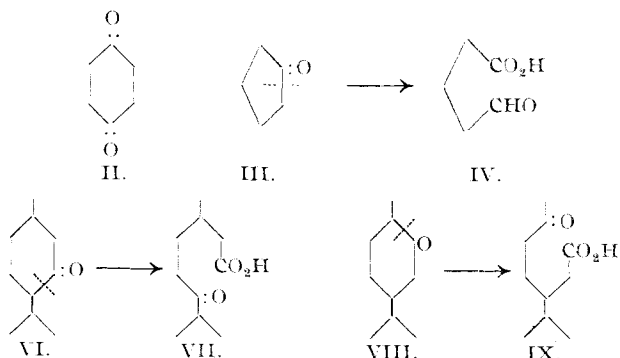
⁸⁾ Malaprade, Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 382 [1928].



Diese Übereinstimmung ist nicht nur formaler Natur. Einerseits vermögen Bleitetracetat und Überjodsäure außer der Glykolspaltung noch andere Spaltungen zu bewirken, deren Zustandekommen durch Wasserstoffperoxyd längst bekannt ist. Andererseits führt die katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in einigen Fällen direkt bis zu den Aldehyden bzw. Ketonen, bewirkt also gleichzeitig Hydroxylierung und Glykolspaltung. Spaltungen durch Wasserstoffperoxyd und Reagenzien peroxydischen Charakters sind immer dann möglich, wenn 2 benachbarte Kohlenstoffatome Sauerstoff tragen. Die folgenden 5 Fälle geben alle Möglichkeiten systematisch wieder.



Durch Wasserstoffperoxyd lassen sich alle 5 Reaktionsschemen verwirklichen. Für die α -Ketole (Fall b) wurde der Beweis am Benzoin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH(OH).CO.C}_6\text{H}_5$, geführt, das sich in Gegenwart von Pervanadin-



⁹⁾ Hollemann, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **23**, 169 [1904].

¹⁰⁾ Dakin, Journ. biol. Chem. **4**, 91 [1908].

säure in Benzaldehyd und Benzoësäure spalten ließ. Damit war zugleich der für die H_2O_2 -Oxydation gesättigter Cycloketone angenommene Reaktionsverlauf wahrscheinlich gemacht. Bleitetracetat vermag dagegen nur in den Fällen a, b und d, also nur dann, wenn eines der beiden Kohlenstoffatome eine OH-Gruppe trägt, Spaltung zu bewirken. Die Gültigkeit der Reaktion b wurde am Benzoin bewiesen, das den gleichen Zerfall wie durch Wasserstoffperoxyd erleidet. α -Diketone (Fall c), nämlich Benzil und Phenanthrenchinon, wurden dagegen auch durch lange Einwirkung von Bleitetracetat in der Wärme nicht angegriffen.

Beschreibung der Versuche.

Gewinnung des Katalysators.

1 g Vanadinpentoxyd wird mit 3 ccm 30-proz. H_2O_2 übergossen. Unter Aufbrausen erfolgt zunächst Lösung, dann Ausscheidung eines braungelben bis grünen, voluminösen Produktes, das sich bei Gegenwart von H_2O_2 in Wasser, Alkoholen und Aceton löst.

Cyclohexanon (I).

50 g Keton, 500 ccm Wasser und die Lösung von $\frac{1}{2}$ g Katalysator wurden mit Methanol zur gelbroten, homogenen Lösung gebracht und innerhalb von 36 Stdn. 125 ccm 30-proz. H_2O_2 hinzugefügt. Nach 3 Tagen war das Reaktionsprodukt grün. Erwärmen auf 40° wirkte stark beschleunigend, bedingte aber auch erheblich stärkeren H_2O_2 -Verbrauch. Vom Reaktionsprodukt wurden 300 ccm abdestilliert, aus denen durch Aussalzen und Ausäthern 10 ccm unangegriffenes Keton zurückgewonnen wurden. Der Destillationsrückstand wurde nach wiederholtem Ausäthern (Auszug A) auf dem Wasserbad völlig eingedickt und erneut mit Chloroform und Äther ausgezogen (Auszug B). Auszug B erstarrte, schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 149° und gab im Gemisch mit Adipinsäure keine Schmelzpunktsdepression.

2.672 mg Sbst.: 4.81 mg CO_2 , 1.74 mg H_2O .

$C_6H_{10}O_4$. Ber. C 49.3, H 6.9. Gef. C 49.1, H 7.2.

Der Auszug A wurde durch wiederholtes Fraktionieren im Vak. in 2 Anteile zerlegt:

1) 1.4-Cyclohexan-dion, Fraktion 125—140°/20 mm: erstarrte zu großen Spießen; in Wasser leicht löslich; reduzierte ammoniakalische Silberlösung; schmolz nach Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther bei 79—80°; gab im Gemisch mit 1.4-Cyclohexan-dion aus Succinyl-bernsteinsäureester¹¹⁾ keine Schmelzpunktsdepression.

2.810 mg Sbst.: 6.63 mg CO_2 , 1.81 mg H_2O .

$C_6H_8O_2$. Ber. C 64.3, H 7.1. Gef. C 64.3, H 7.2.

2) Halbaldehyd der Adipinsäure, Fraktion 151—153°/20 mm: ölige Flüssigkeit von etwas ranzigem Geruch; in Wasser leicht löslich; d_{15} 1.15; n_D 1.448.

0.1025 g Sbst.: 0.2090 g CO_2 , 0.0675 g H_2O .

0.576 g Sbst. neutralisieren 8.6 ccm $n/2$ -KOH (Phenolphthalein).

$C_6H_{10}O_3$. Ber. C 55.4, H 7.7, Äquiv.-Gew. 130.—. Gef. C 55.6, H 7.4, Äquiv.-Gew. 133.9.

¹¹⁾ A. Baeyer, B. 18, 3454 [1885].

Das aus wäßr. Lösung in quadratischen Plättchen abgeschiedene Semicarbazon schmolz bei 159—160°. Die freie Säure reduzierte ammoniakal. Silberlösung langsam bei Zimmertemperatur, schnell beim Erwärmen unter Bildung eines schönen Silberspiegels. Durch 4-proz. warme sodaalkalische Permanganatlösung wurde sie in Adipinsäure übergeführt, die durch Schmp. und Mischschmp. charakterisiert wurde.

Cyclopentanon (III).

Das Keton wurde aus Adipinsäure durch langsame Destillation im Kohlensäurestrom in guter Ausbeute gewonnen.

Wie oben beschrieben, wurden 50 g mit 120 ccm 30-proz. H₂O₂ in Gegenwart von 0.5 g Pervanadinsäure oxydiert. Nach 48 Stdn. wurde kurz am Rückflußkühler erhitzt, um Farbumschlag in Grün zu bewirken und wie oben aufgearbeitet. Durch Fraktionieren wurden 2 Hauptanteile erhalten:

1) Halbaldehyd der Glutarsäure (IV), Fraktion 140—141°/15 mm; ölige, wasserlösliche Flüssigkeit von schwach ranzigem Geruch, in Wasser leicht löslich; d_{15} 1.19; n_D 1.453.

0.603 g neutralisieren 10.00 ccm $n/2$ -KOH (Phenolphthalein).

C₅H₈O₃, Äquiv.-Gew. ber. 116, gef. 120.6.

Aus wäßr. Lösung schied sich das Semicarbazon in Nadelbüscheln aus, die bei 159° schmolzen.

2.616 mg Sbst.: 4.00 mg CO₂, 1.59 mg H₂O.

C₆H₁₁O₃N₃. Ber. C 41.7, H 6.4. Gef. C 41.7, H 6.8.

Die Säure reduzierte ammoniakalische Silberlösung bereits bei Zimmertemperatur unter Spiegelbildung. Durch warme sodaalkalische Permanganatlösung wurde sie zur Glutarsäure oxydiert, die bei 98° schmolz und durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

2) Glutarsäure, Fraktion 190—210°/15 mm: erstarrte sofort; schmolz nach Umkrystallisieren aus heißem Chloroform bei 98° und gab im Gemisch mit Glutarsäure keine Schmelzpunktsdepression.

Menthon (VI).

50 g Keton wurden wie oben in 500 ccm Methanol innerhalb von 36 Stdn. mit 150 ccm 30-proz. H₂O₂ versetzt, wobei jedesmal neuer Zusatz vorgenommen wurde, wenn Farbumschlag von Hell- in Dunkelrot erfolgt war. Nach 48 Stdn. wurde auf dem Wasserbad bis zur Grünfärbung erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert, das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und bei 15 mm fraktioniert. Es trat hierbei etwas Zersetzung auf, und im Kolben blieb zersetzter Rückstand:

β-Methyl-isobutyryl-*n*-valeriansäure (VII), 170—175°/15 mm; gelbliche ölige Flüssigkeit; zeigte keinerlei Aldehydreaktionen; d_{15} 1.03; n_D 1.453.

0.518 g Sbst. neutralisieren 5.45 ccm $n/2$ -KOH (Phenolphthalein).

C₁₀H₁₆O₃, Äquiv.-Gew. ber. 184, gef. 190.

Das Semicarbazon schied sich aus wasserhaltigem Methanol in Prismen ab, die bei 151° schmolzen und die im Gemisch mit dem Semicarbazon der „Oxymenthylsäure“¹²⁾ keine Schmelzpunktsdepression gaben.

2.682 mg Sbst.: 5.39 mg CO₂, 2.02 mg H₂O.

C₁₁H₁₉O₃N₃. Ber. C 54.8, H 7.9. Gef. C 54.8, H 8.3.

¹²⁾ Beckmann u. Mehrländer, A. 289, 368 [1896].

Tetrahydrocarvon (VIII).

Das Keton wurde aus Carvon durch Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium als Katalysator gewonnen.

Einwirkung des Wasserstoffperoxyds und Aufarbeitung erfolgte wie beim Menthon beschrieben.

β -Isopropyl-acetyl-*n*-valeriansäure (IX), Hauptfraktion 178° bis 182°/15 mm; gelbliche, ölige Flüssigkeit; d_{15} 1.033; n_D 1.458; zeigte keine Aldehydreaktionen; reagierte sofort mit NaOBr-Lösung unter Bildung von Bromoform.

0.530 g neutralisieren 5.6 cem *n*/2-KOH (Phenolphthalein).

$C_{10}H_{16}O_3$. Äquiv.-Gew. ber. 184, gef. 188.

Das Semicarbazon schied sich nicht aus Methanollösung, wohl aber aus verd. essigsaurer Lösung in undeutlichen Krystallen ab, die bei 150° schmolzen.

Daneben wurde eine noch nicht untersuchte, laugelösliche, bei 140°/15 mm siedende Fraktion erhalten, die vielleicht ein α -Oxyketon, oder ein α -Diketone ist.

204. Robert Fricke und Hans Joachim Bückmann: Weitere Untersuchungen an aktiven Stoffen mit der Emaniermethode Otto Hahns, XXXVIII. Mittel. über aktive Stoffe*) von R. Fricke und Mitarbeitern.

[Aus d. Laborat. für Anorgan. Chemie u. Anorgan.-chem. Technologie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 10. Mai 1939.)

In einer früheren Arbeit war u. a. festgestellt worden, daß bei der reversiblen Adsorption von Wasserdampf an aktive, mit Radiothor indizierte Oxyde das Emaniervermögen (EmV) zunahm¹). Die Versuche wurden zunächst mit einem aktiven, bei 240° aus α -FeOOH hergestellten α -Fe₂O₃ wiederholt. Der Luftstrom wurde vor dem Passieren des Präparates mit Wasserdampf, z. B. vom Partialdruck 4.6 mm, beladen. Vor dem Eintritt in den Strömungsaufsatz des Elektroskopes wurde der Luft der Wasserdampf mit trockenem CaCl₂ entzogen. Das EmV stieg in Stunden um >50%. Beim Überleiten von trockener Luft sank nach entsprechender Zeit das EmV wieder auf den ursprünglichen Wert, so daß sich die Versuche vollständig dem früher Geschilderten anschlossen.

Um den Einfluß etwaiger, durch das CaCl₂ nicht zurückgehaltener kleiner Wassermengen auszuschalten, wurde in weiteren Versuchen die Luft zwischen Präparat und Strömungsaufsatz zuerst durch trocknes CaCl₂ und anschließend noch durch P₂O₅ geleitet. Infolge des längeren Luftweges und wohl auch wegen der Adsorption der Emanation an P₂O₅ war das EmV jetzt geringer. Der reversible Anstieg des EmV durch Wasserbehandlung des Präparates betrug aber trotzdem noch 26%.

II) Nach obigen Versuchen wurden nun die Vorgänge bei einer chemischen Bindung von Wasser untersucht, und zwar am Beispiel des durch vorsichtige Entwässerung aus Mg(OH)₂ gewonnenen aktiven MgO²).

*) XXXVII. Mittel. v. R. Fricke u. W. Dürr (calorimetrische u. röntgenographische Verfolgung des Verlaufes von Reaktionen im festen Zustand), Ztschr. Elektrochem. **45**, 254 [1939]. ¹) R. Mumbrauer, Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 20 [1937].

²) R. Fricke u. J. Lücke, Ztschr. Elektrochem. **41**, 174 [1935].