

### 3. Ueber das Azelon;

von W. Miller und A. Tschitschkin.

Durch trockne Destillation des Azelaïncalciums erhielt Mager<sup>1)</sup> aus 350 g Säure 23 g eines bei 180—240° siedenden Productes. Aus diesem wurden bei wiederholter Destillation unter 23 mm Druck 2,5 g einer Substanz vom Siedep. 90—91° gewonnen, die zwar beim Verbrennen dem Azelon sehr nahe kommende Zahlen lieferte, aber bei der Oxydation mit Salpetersäure nicht einmal Spuren von Korksäure gab, wiewohl diese Säure sich in genügender Menge hätte bilden müssen, wenn die Oxydation des Azelons, wie zu erwarten, der des Suberons analog verläuft. Nach den übereinstimmenden Beobachtungen von Dahl, Schorlemmer, Markownikoff und Mager geht Suberon sehr leicht in normale Pimelinsäure über. Solche regelrechte Oxydationen wurden auch von Baeyer für Pimelinketon, das Adipinsäure, und von Wislicenus für Adipinketon, das Glutarsäure liefert, gefunden. Es war von Interesse, zu ermitteln, ob das von Mager analysirte Product wirklich Azelon vorstellte, da es ihm nicht gelungen war, dasselbe mittelst Bisulfits zu reinigen. Wenn es aber Azelon war, so fragt es sich, unter welchen Bedingungen sich dasselbe zu Korksäure oxydiren lasse. Professor Markownikoff rieth uns, noch einmal den Versuch zu wagen, Azelon darzustellen, und diesmal gelang uns derselbe wirklich<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Annalen **275**, 363 (1893).

<sup>2)</sup> Seit der Veröffentlichung von Mager's Arbeit waren schon zwei Jahre vergangen; wir glaubten daher das Recht zu haben, an eine in einem anderen Laboratorium begonnene Untersuchung heranzugehen; dies um so mehr, als Mager nichts davon hatte verlauten lassen, dass er die Absicht habe, seine Arbeit fortzusetzen. Die Gewinnung des Azelons, *namentlich auf pyrogenem Wege*, war von hohem Interesse für die Lösung der Frage, wie weit die Complication des cyklischen Kerns gehen könne und welche indi-

Die Lösung der Frage über die Existenz eines achtgliederigen Ringes beabsichtigten wir auf zwei verschiedenen Wegen zu erreichen, indem wir suchten

1) durch trockne Destillation des Calciumsalzes der Azelaäure Octomethylenketon zu erhalten,

2) den achtgliederigen Ring nach dem von Dieckmann für Adipin- und Pimelinerester<sup>6)</sup> angewandten Verfahren, d. h. durch Einwirkung von Natrium auf den Aethylester der Azelaäure zu schliessen.

Das erste Verfahren, d. h. die trockne Destillation, wurde in zweierlei Weise ausgeführt:

a) 185 g reine Azelaäure wurden mit zwei Theilen trockenem gelöschten Kalk in kleinen Portionen von 30—40 g in einem Strom von Kohlensäure der trocknen Destillation unterworfen. Die Destillationsproducte gingen zuerst durch ein Schlangenrohr, welches mit einem abgekühlten Kolben in Verbindung stand, während die gasförmigen Substanzen durch Brom geleitet wurden. Die Ausbeute an rohen, braungefärbten Producten war etwas geringer, als die beim Suberon erhaltene. Die Destillation dieser Rohproducte ergab drei Portionen: bis 125° unter gewöhnlichem Druck; bei 30 mm Druck bis 100° und bis 120°. Um die Ketone von Beimischungen zu reinigen,

---

viduellen Veränderungen in den Eigenschaften aus der Complication der Zusammensetzung folgen.

Die Untersuchung ist zuerst von W. Miller ausgeführt und dann von A. Tschitschkin wiederholt worden; sie war schon 1896 beendet; die Ergebnisse habe ich zum Theil der chemischen Abtheilung der Gesellschaft von Freunden der Naturwissenschaften<sup>3)</sup> mitgetheilt und ist darüber auch in der Chemiker-Zeitung kurz berichtet<sup>4)</sup>. Die unlängst erschiene Arbeit Derlon's über das Azelaänekton<sup>5)</sup> bietet die Veranlassung, die Ergebnisse nunmehr eingehend mitzuthellen.

W. Markownikoff.

<sup>3)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1896, 128 [II].

<sup>4)</sup> Chem.-Zeitung 1896.

<sup>5)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1957.

<sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 102.

versuchten wir zuerst Natriumbisulfit anzuwenden. Obgleich jede dieser drei Portionen mit diesem Salz beim Umschütteln leicht in Verbindung trat, so gelang uns das Reinigen auf diesem Wege ebensowenig wie Mager. Es bilden sich keine deutlich krystallinischen Verbindungen, sondern man erhält nur eine Art Gallerte, welche sich von der Mutterlauge auch nach langem Stehen nicht völlig trennt. Mittelst der Wasserluftpumpe kann der grösste Theil der Flüssigkeit entfernt werden; doch erhält man beim Auswaschen der auf dem Trichter zurückgebliebenen Masse mit Aether eine colloïdale Masse, von welcher der Aether nicht abzusaugen war, sondern nur verdunstete. Durch Schütteln mit einer grossen Menge Aether und nachheriges Filtriren können die Krystalle von den nicht in Verbindung getretenen Destillationsproducten ohne Absaugen gereinigt werden; da es sich aber erwies, dass der Aether auch Ketone aufnimmt, so wurde von diesem Verfahren abgestanden, um die Ketone durch Ueberführen in Oxime abzutrennen. Alle mittelst Natriumbisulfit erhaltenen Verbindungen wurden durch Soda wieder zerlegt und die Producte mit Aether ausgezogen, der nachher auf dem Wasserbade, gegen das Ende unter starkem Kochen, abdestillirt wurde. Zur Behandlung mit Hydroxylamin wurde der mittlere Theil, von der höheren Portion aber nur das erste Viertel, soviel davon bei erneuetem Fractioniren bei 30 mm überdestillirte, genommen. 34 g dieses Rohproductes in alkoholischer Lösung wurden mit einem sehr grossen Ueberschuss von Hydroxylamin (36 g Chlorhydrat nebst 54 g Soda) behandelt. Nach 12stündigem Kochen am Rückflusskühler wurde der grösste Theil des Alkohols mit einem Dephlegmator abdestillirt und der Rest mit Wasser bis zu vollständiger Lösung der Salze verdünnt. Die Schicht unreinen Oxims, die sich gebildet hatte, wurde nach Auswaschen mit wenig Wasser mit einem Ueberschuss von rauchender Salzsäure geschüttelt, die Lösung der Oxime von den andern öltartigen Producten abgeschieden und durch Ausschütteln mit Petroläther von denselben völlig gereinigt. Sodann wurde die saure Lösung

nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser bis zu schwach alkalischer Reaction mit Sodalösung versetzt, wodurch sich die Oxime als eine dicke, braune Flüssigkeit abschieden. Dem Geruch nach erinnerte das Product an Suberoxim, doch krystallisirte es selbst nach langem Stehen im Exsiccator und auch beim Abkühlen mit einem Gemisch von Schnee und Kochsalz nicht.

Um die Substanz von den braunen Producten zu reinigen, wurde sie in einem Strome von Wasserdampf überdestillirt und das ganze Destillat nach Durchkochen mit schwacher Schwefelsäure aufs Neue mit Wasser destillirt. Die erhaltenen freien Ketone besaßen einen dem Suberon ähnlichen, doch, infolge von Beimengung flüchtigerer Producte, stärkeren Geruch. Die wässrige Lösung wurde mit Aether ausgezogen und die nach dem Abdestilliren des Aethers gebliebene Flüssigkeit mit der Hauptportion vereinigt. Auf diese Weise hatten wir 19 g des über geschmolzener Potasche getrockneten Productes, d. h. 10 pC. der angewendeten Säure, erhalten. Somit betrug die Ausbeute an rohem Keton die Hälfte derjenigen, die Markownikoff bei der Gewinnung des Suberons beobachtet hatte.

Die erste Fractionirung wurde mit einem kleinen Dephlegmator unter 49—50 mm Druck mit eingesenktem Thermometer vorgenommen. Das Sieden begann bei 50°, bis 70° ging jedoch nur wenig über; danach destillirte unter fortwährendem Steigen des Thermometers bis 115° alles, der grösste Theil bei 85° bis 90°. Bei dem Fractioniren der Destillate aus einem kleinen Wurtz'schen Kolben fing das erste Destillat bei 100° unter 762 mm Druck an zu kochen; doch wurde eine einigermaßen beständige Siedetemperatur nicht beobachtet, der grösste Theil ging bei 179—215° über. Der Rest destillirte unter starker Zersetzung. — Eine neue Fractionirung wurde mit einem kleinen Dephlegmator bei 760 mm Druck vorgenommen und fünfmal wiederholt. Das Sieden war von leichter Zersetzung begleitet, sodass zuletzt immer eine geringe Menge eines braunen Restes zurückblieb. Es waren die Fractionen 100—150° (circa 3 g), 150—173° (2 g), 173—182° (1 g), 182—188° und 188—193°

(3 g) erhalten worden. Alle Destillate waren farblos und die höheren durch den Geruch nicht zu unterscheiden. Alle Fractionen, von 173° angefangen, schieden nach einigen Stunden mit Natriumbisulfit deutlich krystallinische Verbindungen ab. Die Analysen der Fraction 182—188° (I und II) und der getrennt gesammelten Fraction 188° (III) ergaben die folgenden Resultate:

- I. 0,2031 g gaben 0,5707 CO<sub>2</sub> und 0,2144 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,0972 g „ 0,2727 CO<sub>2</sub> „ 0,1003 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1265 g „ 0,3596 CO<sub>2</sub> „ 0,1375 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden		
	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	I.	II.	III.
C	76,19	76,64	76,54	77,53
H	11,11	11,72	11,48	12,00

Aus diesen Zahlen könnte man schliessen, dass die Fraction 182—188° fast reines Azelon darstelle. Ein Vergleich der Siedepunkte der cyklischen Ketone, die keine Seitenketten enthalten, ergibt jedoch, dass das Azelon einen viel höheren Siedepunkt besitzen muss.

Adipon	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	130°	} 26°
Pimelon	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	156°	
Suberon	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	179°	} 23°
Azelon	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	205° (circa)	

Da den Analysen von Producten, die keinen constanten Siedepunkt aufweisen, kein entscheidender Werth beizumessen ist, so suchten wir einen Anhalt über die Menge des in den verschiedenen Fractionen enthaltenen Azelons aus der Menge der durch Oxydation entstehenden Korksäure zu gewinnen, die man infolge ihrer Schwerlöslichkeit annähernd genau bestimmen kann. Zum Oxydiren wurde die Substanz in einen grossen Ueberschuss von in einem Kolben befindlicher rauchender Salpetersäure eingetropf, dann wurde die Säure auf dem Wasserbade abgedampft. Bei gewöhnlicher Temperatur stellten die Oxydationsproducte krystallinische Massen vor, durchdrungen von einem dicken, gelben Syrup, der sich durch Auswaschen mit sehr wenig kaltem Wasser leicht entfernen liess. Auch die Fractionen 193—200°

und 200—215°, die man aus dem über 190° siedenden Reste bei der Destillation aus einem Wurtz'schen Kolben erhalten hatte, wurden gleichfalls oxydirt.

Es wurden erhalten

aus 0,75 g der Fraction	182—188°	0,051 g	Korksäure,
„ 0,9 g „ „	193—200°	0,155 g	„
„ 1,0 g „ „	200—215°	0,20 g	„

Demnach enthält die über 200° siedende Fraction in der That die grösste Menge Azelon.

Die schwach gelbliche Säure wurde zur Reinigung mit Blutkohle gekocht. Beim Abdampfen und Abkühlen der wässrigen Lösungen aller drei Fractionen wurde eine der Korksäure vollkommen ähnliche Säure erhalten. Alle drei Muster schmolzen bei 139—140°. Unter denselben Bedingungen schmolz Korksäure ebenfalls bei 139—140°.

0,173 g gaben 0,3504 CO<sub>2</sub> und 0,1285 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	55,19	55,38
H	8,50	8,25

Die kleinen Differenzen im Kohlenstoff und Wasserstoff erklären sich daraus, dass im Sauerstoff verbrannt wurde und mit nur einem Chlorcalciumrohre, wobei häufig zu wenig Wasserstoff und zu viel Kohlenstoff gefunden wird.

Nachdem wir die Bildung von Azelon aus Azeläinsäure bewiesen hatten, änderten wir behufs ergiebigerer Ausbeute einige Bedingungen der Destillation. Die beste Ausbeute an Azelon wird erzielt, wenn man das Gemisch mit Natronkalk in kleinen Antheilen von nicht mehr als 30 g aus kleinen Retorten von schwer schmelzbarem Glase über der russenden Flamme des Gasbrenners destillirt. Es ist möglich, dass die Resultate noch besser wären, wenn man während der Destillation den Druck nicht über 100 mm kommen liesse. Wir erhielten an Rohproduct 30 pC. der angewendeten Säure. Bei Darstellung von Suberon hatte Markownikoff 40 bis

45 pC. rohes Destillat erhalten. Das Rohproduct wurde unter einem Druck von 100 mm zwischen 75° und 210° destillirt. Der Versuch, den wir wiederholten, die Ketone mittelst Natriumbisulfit abzutrennen und alsdann die Beimischungen mittelst einer grossen Menge Petroläther auszuziehen, bewies zwar die Möglichkeit, alle Beimengungen von nicht ketonartigem Charakter leicht abzuscheiden, doch geht das Keton selbst sehr schwer in Sulfitverbindung über und bleibt grösstentheils in den anderen Producten eingeschlossen, weil diese seine Berührung mit dem Bisulfit hindern. Vielleicht wird das Ausziehen desselben besser gelingen, wenn die Mischung längere Zeit mit Hülfe eines mechanischen Apparates durchgeschüttelt wird.

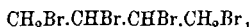
Das Keton wurde wieder vermittelt Ueberführung in Oxim gereinigt und dann durch Destillation einer mit Wasser verdünnten salzsauren Lösung des Oxims gewonnen. Nach der Abtrennung der Oelschicht wurde das wässrige Destillat mit Potasche gesättigt und etwa ein Drittel davon abdestillirt. Diese Reinigung wurde noch zweimal wiederholt. Beim Dephlegmiren der Ketone wurden die Fractionen bei 90—162°, 162—180°, 180—196° erhalten. Der aus einem kleinen Wurtz'schen Kolben destillirte Rest gab noch die Fraction bis 220°. Aus dieser wurden wieder die Destillate bis 192°, 192—200° (0,27 g) und 200—210° (0,24 g) abgeschieden. Der Rest gab beim Oxydiren mit Salpetersäure keine Suberinsäure, während sie aus der Fraction 192—200° wieder erhalten wurde.

Schluss. Die Ausbeute an Azelon wird am reichsten, wenn man die Säure mit der gleichen Menge Natronkalk in kleinen Portionen destillirt. Dabei findet, wie bei allen niedrigeren Homologen der zweibasischen Säure, bedeutende Verkohlungen statt, und neben dem entsprechenden Keton entstehen auch Ketone mit niedrigerem Siedepunkte, und zwar erhält man aus Azelaensäuren mehr niedriger siedende Ketone als zum Beispiel aus der Korksäure und besonders aus den Säuren von geringerem Molekulargewicht. Diese Thatsache findet ihre Erklärung in der allgemeinen Eigenschaft der hochmolekularen

organischen Verbindungen, sich bei pyrogenen Reactionen in einfachere Moleküle zu spalten.

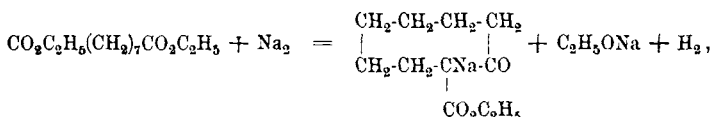
Das Azelon, dessen Siedepunkt etwa bei  $205^{\circ}$  liegt, zeichnet sich nicht durch Beständigkeit bei hohen Temperaturen aus und kann deshalb weder bei gewöhnlichem, noch bei niedrigem Druck durch Fractionirung gereinigt werden. Gleich den anderen cyclischen Ketonen bildet es krystallinische Verbindungen mit Natriumbisulfit und auch mit Semicarbazid (Derlon). Den anderen cyclischen Ketonen analog lässt es sich durch Oxydation leicht in die betreffende zweibasische Säure mit offener Kette (Korksäure) überführen.

Bei der Untersuchung der niedrig siedenden Destillate der trocknen Destillation mit Hülfe von Salpeter-Schwefelsäuremischung wurden keine aromatischen Kohlenwasserstoffe gefunden, während Markownikoff bei dem Suberon Bildung von Benzol nachgewiesen hat (nicht von Hexan, wie andere Forscher meinten). Die gasförmigen Producte der trocknen Destillation, soweit sie von Brom absorbirt werden, gaben flüssige und krystallinische Bromide. Der flüssige Theil bestand, wie bei Suberon, aus einer Mischung von Aethylenbromid und Propylenbromid und einer geringen Quantität von höher siedenden Bromiden. Das krystallinische Bromid stellte auch hier fast ganz reines Erythrenbromid,



vor, welches aus schwachem Weingeist in langen Nadeln vom Schmelzp.  $116^{\circ}$  krystallisirt.

Ein Versuch, nach Dieckmann's Verfahren aus Azeläinsäure, entsprechend der Gleichung



Ketonäther zu erhalten, ergab ein negatives Resultat. Damit künftige Forscher in dieser Richtung nicht nutzlos Zeit ver-



lieren, erlauben wir uns, das von uns angewandte Verfahren in Kürze zu beschreiben, da die Dieckmann'schen Angaben zu knapp gehalten und nicht einmal die Mengen der zur Reaction genommenen Substanzen angeführt sind. Der Azelainester wurde nach der weiter unten beschriebenen Methode von Markownikoff und Eghis bereitet, der Ester und das Natrium nach der Gleichung genommen. Bei dem Uebergiessen des Natriumdrahtes (2 g) mit Azelainester (21 g) beginnt die Reaction sogleich ziemlich energisch unter Entwicklung von Wasserstoff. Nach dem Hinzugießen von so viel Petroleum vom Siedepunkte  $130-150^{\circ}$ , dass das Natrium von der Flüssigkeit bedeckt war, wurde die Reaction sehr träge, sodass die Mischung zuerst auf dem Wasserbade, dann auf dem Oelbade nach und nach bis auf  $130^{\circ}$  erwärmt werden musste. Zur Beschleunigung der Reaction fügte man nach Verlauf eines Tages 25 Tropfen Alkohol hinzu und brachte die Masse zuletzt in leichtes Sieden. Das Reactionsproduct bestand nach dem Erkalten aus einer theils gallertartigen, orangefarbenen, theils weissen, krystallinischen Masse. Nach der Zersetzung durch Wasser wurde die Petroleumschicht entfernt, die wässrige Lösung mit Petroläther gewaschen und durch ein nasses Filter filtrirt. Salzsäure fällte 12 g einer harzigen Masse, welche sich zu Boden setzte. Die Reaction mit Eisenchlorid wies nicht auf die Gegenwart von Ketonäther in derselben hin. Das Reactionsproduct löste sich leicht in heissem Alkohol, schied sich jedoch nach dem Erkalten wieder in seiner früheren Gestalt aus. In Alkalien ist es fast vollständig löslich, doch scheint es, dass selbst nach dem Kochen mit starkem Alkali durch Säuren das anfängliche Product unverändert ausgeschieden wird. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure (2:1) findet starke Verkohlung statt. Da die gesuchte Ketonsäure nicht erhalten worden war, so wurde die Substanz keiner weiteren Untersuchung unterworfen.

---