

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

72. Jahrg. Nr. 9. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1643—1815 — 6. September

276. Johann Heinrich Helberger, Adalbert v. Rebay und Helmut Fettback: Über ein Peroxyd des Cymols.*)

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 21. Juli 1939.)

Als Urheber einer neuen Chemolumineszenzerscheinung¹⁾, welche vor allem Mg- und Zn-haltige Komplexverbindungen des Phthalocyanins, Tetra-benzoporphins und anderer Porphyrine mit heißem käuflichem Tetralin ergeben, konnte das schon länger bekannte, gut kristallisierte Tetralin-peroxyd ermittelt werden²⁾. Da auch alkylierte Benzole, wie Toluol, Xylol, Cymol usw. die gleiche Leuchterscheinung mehr oder minder stark ergeben, so lag die Annahme auf der Hand, auch hier analoge Peroxyde für die Reaktion verantwortlich zu machen und wir stellten uns die Aufgabe, diese noch unbekanntenen Peroxyde zu isolieren und ihre Eigenschaften kennen zu lernen.

Cymol, welches die Leuchterscheinung in rohem Zustand besonders schön zeigt, schien uns für diese Zwecke besonders geeignet. H. N. Stephens³⁾ hatte bereits im Rahmen seiner Untersuchungen über die Oxydation von Benzolhomologen mit Sauerstoff in flüssiger Phase die Beobachtung gemacht, daß Cymol nach 14-tägiger Sauerstoffbehandlung bei 85° eine kleine Menge Cuminaldehyd und Cuminsäure ergab; ein Peroxyd hat der amerikanische Autor dabei nicht gefaßt. Wir konnten nun feststellen, daß Cymol unter den für die Herstellung von Tetralinperoxyd⁴⁾ üblichen mildereren Bedingungen, nämlich durch Einleiten von Sauerstoff bei 60° während 10 Tagen, bis zu einem gewissen Grad in ein Peroxyd verwandelt wird, das durch Ausschütteln mit 35-proz. NaOH aus der Oxydationslösung in Form der in der überschüssigen Lauge schwer löslichen, gut kristallisierten, im Aussehen an Borsäure erinnernden Na-Verbindung gewonnen werden konnte. Eine Reinigung des Natriumsalzes war uns leider nicht möglich, da es nur in Gegenwart der starken Lauge beständig ist; bringt man Krystalle des Salzes mit Wasser in Berührung, so werden sie sofort zersetzt unter Abscheidung des öligen freien Peroxyds, das auch durch starke Kühlung nicht zur Krystalli-

*) Die Veröffentlichung bildet einen Teil der Diplomarbeit von H. Fettback.

¹⁾ J. H. Helberger, *Naturwiss.* **26**, 316 [1938].

²⁾ J. H. Helberger u. D. B. Hevér, *B.* **72**, 11 [1939].

³⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 1824 [1926].

⁴⁾ H. Hock u. W. Susemihl, *B.* **66**, 61 [1933].

sation zu bringen war. Dennoch konnten wir aus dem Rohprodukt durch nochmaliges Verwandeln in die Na-Verbindung und folgende Hydrolyse derselben ein fast wasserhelles Öl erhalten, welches auf eine Summenformel $C_{10}H_{14}O_2$ recht gut stimmende Analysenwerte ergab. Der Peroxydcharakter des Öls wird durch folgende Umsetzungen klar ersichtlich:

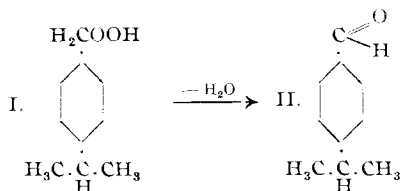
1) Beim Erhitzen im Ölbad beginnt ab 100° unter leichter Gasentwicklung und Gelbfärbung die Zersetzung, welche bei 220° zu einem dunkelroten, nicht näher untersuchten Öl führt.

2) Mit Magnesiumphthalocyanin in siedendem Chlorbenzol tritt nach Zugabe des Öls sofort die typische rote Lumineszenz auf, welche geraume Zeit anhält.

3) In saurer KJ-Lösung wird schon bei schwachem Anwärmen Jodausscheidung beobachtet.

4) Beim Kochen mit Wasser, zweckmäßig bei schwach alkalischer Reaktion verschwindet der eigentümlich scharfe Geruch sehr schnell, dafür tritt der Geruch des Cuminaldehyds (II) auf; den Aldehyd identifizierten wir als Semicarbazon und durch Verwandlung in Cuminsäure.

Die letzte Reaktion steht in völliger Analogie zu der bekannten, unter Wasserabspaltung erfolgenden Zersetzung des Tetralinperoxyds, die dort zu α -Tetralon führt; sie erscheint hier zugleich beweisend für die Konstitution des Peroxyds (I):



Beschreibung der Versuche.

In 1 kg frisch destilliertes Cymol wurden bei 60° im hellen Tageslicht 10 Tage lang Sauerstoff eingeleitet. Das erkaltete, nur leicht gelblich verfärbte Öl wurde mit 50 ccm 35-proz. NaOH durchgeschüttelt. Nach 2 Stdn. wurde das in Form schöner weißer Krystalschuppen ausgefallene Natriumsalz abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 30—40 g. Zur Reinigung wurde das möglichst von NaOH befreite Produkt mit Äther gewaschen und nach dem Absaugen mit Wasser und wenig verd. Salzsäure versetzt und das dabei entstandene Peroxyd in Äther aufgenommen; durch wiederholtes Ausziehen der Ätherlösung mit ganz wenig 35-proz. NaOH wurde dann gereinigtes Natriumsalz erhalten.

Zur Analyse wurde aus solchem gereinigtem Na-Salz wieder das Peroxyd in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet, faserfrei filtriert und eingengt. Die letzten Lösungsmittelreste wurden anschließend durch mehrstündiges Behandeln bei 40° im Vak. restlos entfernt. Zurück blieb das ölige Peroxyd als fast farbloses, die Glaswand nicht benetzendes Öl von charakteristischem, nur schwach an Cymol erinnerndem scharfen Geruch. Bei -20° wurde das Öl sehr dickflüssig, ohne jedoch zu erstarren.

5.042 mg Sbst.: 13.450 mg CO_2 , 3.780 mg H_2O .

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.25, H 8.43. Gef. C 72.78, H 8.39.

Zersetzung des Cymolperoxyds.

Eine kleine Menge des Natriumsalzes wurde in Wasser aufgenommen und nach erfolgter Hydrolyse das Gemisch zum Kochen erhitzt. Die auftretenden öligen Tröpfchen wiesen den typischen Geruch des Cuminaldehyds auf. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, nach dessen Abtreiben mit etwas Methylalkohol, Semicarbazid und Natriumacetat auf dem Wasserbad behandelt. Nach dem Erkalten wurde von den hellen, atlasglänzenden Plättchen abgesaugt, welche bei 210° schmolzen und mit dem Semicarbazon des Cuminaldehyds vom Schmp. 211° keine Depression gaben.

Eine weitere Probe des Natriumsalzes wurde mit verd. NaOH versetzt, etwas Alkohol zugegeben, $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht und anschließend mit Wasserdampf destilliert, wobei der durch Cannizzarosche Reaktion entstandene Cuminalkohol abgetrieben wurde. Aus dem Rückstand von der Wasserdampfdestillation konnten mit HCl bräunliche Flocken ausgefällt werden, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol—Wasser unter Zusatz von Tierkohle in Form fast farbloser Plättchen vom Schmp. 113° erhalten wurden und sich durch Krystallform und Mischprobe als identisch mit Cuminsäure erwiesen.

277. E. Clar: Die Zinkstaubschmelze. Eine neue Methode zur Reduktion organischer Verbindungen (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXIII. Mitteil.).

[Aus d. Privatlaborat. von E. Clar, Herrnskretsch, Sudetenland.]

(Eingegangen am 22. Juli 1939.)

Die Zinkstaubdestillation von A. von Baeyer hat sich zur Konstitutionsermittlung organischer, besonders aromatischer Verbindungen außerordentlich wertvoll erwiesen. Leider ist ihre Anwendung auf flüchtige Körper beschränkt, so daß eine größere Anzahl von hochmolekularen Chinonen, z. B. Violantron, Isoviolantron, Pyrantron u. a., so nicht und andere Chinone nur in sehr schlechter Ausbeute in die entsprechenden Grundkohlenwasserstoffe übergeführt werden konnten.

Deshalb ist versucht worden, aus den zu reduzierenden Chinonen auf anderen Wegen zunächst hydroaromatische Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, die dann durch Überleiten über erhitztes Kupfer zu aromatischen dehydriert wurden¹⁾. Abgesehen von der Umständlichkeit dieser Verfahren läßt sich auch auf diese Weise eine Verflüchtigung bei hoher Temperatur nicht vermeiden.

Bei meinen vergleichenden Untersuchungen über aromatische Kohlenwasserstoffe vor die Aufgabe gestellt, aus oftmals sehr kostbarem Ausgangsmaterial die Grundkohlenwasserstoffe darzustellen, gelang es mir, ein einfaches Verfahren zu finden, das allen Ansprüchen hinsichtlich Einfachheit und guter Ausbeuten genügt.

Es hat sich gezeigt, daß Zinkstaub schon bei niedriger Temperatur (200—290°) sehr stark reduzierend wirkt, wenn er in einer Schmelze von NaCl-ZnCl₂ angewandt wird. Das Kochsalz erniedrigt den Schmelzpunkt des Chlorzinks, das die Oxydschicht von den Zinkteilchen entfernt und die

¹⁾ E. Clar u. Fr. John, B. **62**, 3027 [1929]; Schön u. Meyer, B. **67**, 1229, 1236 [1934].