

## 87. Anton v. Wacek, Hans Otto Eppinger und André v. Bézard: Über den Abbau von Cumaronen und Thionaphthen durch Ozon.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 16. April 1940.)

Cumaron und dessen Homologe, deren Vorkommen im Steinkohlenteer<sup>1)</sup>, Braunkohlenteer<sup>2)</sup>, Buchenholzteer<sup>3) 4)</sup> und im Baugerüst verschiedener Naturstoffe<sup>5)</sup> bekannt ist, bereiten bei Konstitutionsaufklärungen immer noch gewisse Schwierigkeiten.

So wie Furan zeigt auch das Cumaron in vielen Reaktionen ausgesprochen aromatischen Charakter und ist sehr stabil. Es ist zum Beispiel indifferent gegen schmelzendes Kali, Ammoniak, Kaliumcyanid, Phosphorpentoxyd, schmelzende Oxalsäure und Kochen mit einer Lösung von Zinkchlorid in Eisessig<sup>1) 6) 7)</sup>. Rauchende Salpetersäure wirkt wie auf andere aromatische Verbindungen nitrierend ein<sup>8) 9)</sup> und spaltet nur zum Teil in *m*-Nitro-salicylsäure<sup>7)</sup>. Chlor und Brom lagern sich zwar an die Doppelbindung des Furanringes an, doch sind diese Additionsprodukte ziemlich unbeständig und gehen leicht von selbst unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in ein isomeres Gemisch von Substitutionsprodukten über. Diese sind aber kaum analysenrein zu erhalten, da teilweise weitere Kernsubstitution eintritt<sup>7)</sup>.

Auch die Hydrierung ist dem aromatischen Charakter entsprechend schwierig durchzuführen, so wird nur zum Teil Cumaron erhalten, wenn man eine siedende Lösung von Cumaron in absolutem Alkohol auf Natrium gießt<sup>10)</sup>. Katalytische Hydrierung geht nur über 200°, wobei eine Umlagerung der Seitenketten stattfinden kann<sup>11)</sup>. Erst in letzter Zeit wurde gefunden<sup>12)</sup>, daß die katalytische Hydrierung mit einem besonders vorbehandelten Palladium-Tierkohle-Katalysator bei Zimmertemperatur erreicht werden kann.

Insbesondere ist aber eine Aufspaltung des Furanringes nur durch energische Mittel zu erreichen. So gibt alkoholische Kalilauge im Autoklaven bei 200° die verschiedensten Spaltprodukte<sup>9) 13)</sup>, Kalischmelze über 300° im Autoklaven baut zum Kresol ab<sup>14)</sup>.

Im Gegensatz zu diesen aromatischen Eigenschaften steht die leichte Polymerisierbarkeit mit konzentrierter Schwefelsäure und die Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel. Diese letzteren greifen an der Doppelbindung des Furanringes an und bauen bei Verwendung von Kaliumpermanganat

1) G. Kraemer u. A. Spilker, B. **23**, 78 [1890].

2) G. Kraemer u. A. Spilker, B. **33**, 2257 [1900].

3) H. Frankl, Dissertat. München, Techn. Hochschule 1914.

4) A. v. Wacek u. E. Nittner, Cellulosechem., März-Heft 1940, im Druck.

5) z. B.: C. Pomeranz, Monatsh. Chem. **12**, 387 [1891]; H. Thoms, B. **44**, 3329 [1911].

6) A. Hantzsch, B. **19**, 2401 [1886].

7) R. Stoermer, A. **312**, 237 [1900].

8) R. Stoermer u. O. Richter, B. **30**, 2094 [1897].

9) R. Stoermer u. B. Kahlert, B. **35**, 1630 [1902].

10) H. Alexander, B. **25**, 2409 [1892].

11) Schering-Kahlbaum, Engl. Pat. 293001 (C. **1930** I, 2011).

12) F. Wessely u. F. Prillinger, Monatsh. Chem. **72**, 198 [1938]; F. Prillinger u. H. Schmid, Monatsh. Chem. **72**, 428 [1939].

13) R. Stoermer u. B. Kahlert, B. **34**, 1806 [1901].

14) R. Weißgerber u. Chr. Seidler, B. **60**, 2088 [1927].

oder Chlorkalk zu Kohlensäure und harzigen Substanzen ab<sup>1)</sup>. Beim Kochen mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig konnten wir eine geringfügige Bildung von Salicylsäure und Brenzcatechin feststellen<sup>15)</sup>.

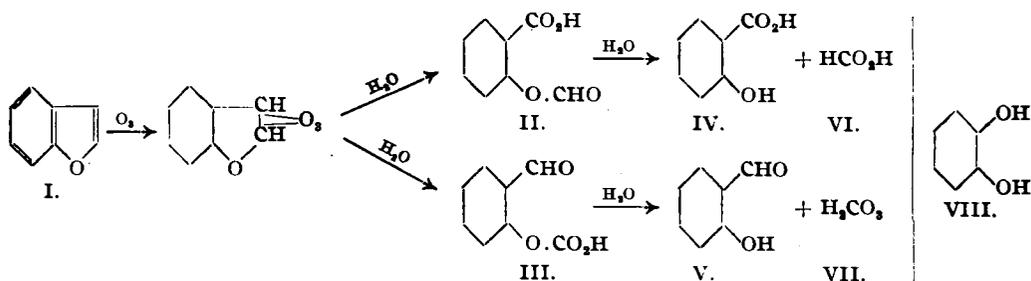
Da also weder ein leicht zugängliches Substitutionsprodukt, noch eine einfache und eindeutig verlaufende Abbaureaktion der Cumarone bekannt ist, verwendet man zur Identifizierung bzw. Isolierung meist nur neben den physikalischen Kriterien die Pikratbildung, doch versagt auch diese in einzelnen Fällen. So geben zum Beispiel alle Äthylcumarone überhaupt kein Pikrat<sup>7)</sup>. Ebenso scheint ein Cumaronhomologen-Genisch unter Umständen kein kristallisiertes Pikrat zu bilden<sup>4)</sup>.

R. Stoermer und J. Boes<sup>16)</sup> verwenden zur Identifizierung folgendes Verfahren: Sie polymerisieren das zu untersuchende Cumaron-Genisch mit konzentrierter Schwefelsäure und unterwerfen dieses „Cumaronharz“ einer Trockendestillation. Dabei erhalten sie verschiedene Kresole und schließen aus diesen auf die entsprechenden Methylcumarone zurück. Das Verfahren liefert naturgemäß ziemlich geringe Ausbeuten und ist wenig schonend.

Zum Konstitutionsbeweis von 2,3-Diphenyl-cumaronen verwendet O. Dischendorfer<sup>17)</sup> die oxydative Aufspaltung durch Kochen mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung. Auch diese Methode ist recht energisch, und schon A. Hantzsch<sup>18)</sup> stellte z. B. fest, daß 3-substituierte Cumarone unter diesen Bedingungen ganz abgebaut werden.

Bei einem kürzlich durchgeführten Versuch<sup>4)</sup>, die Sprengung des Furanringes im Cumaron mit Ozon durchzuführen, zeigte sich, daß diese Reaktion erwartungsgemäß nach dem unten angeführten Schema verläuft. Ein Gemisch verschiedener Cumaronhomologer im indifferenten Anteil des Buchenholzteeres wurde so zu Kresotinsäuren abgebaut. Da diese allgemein anwendbare, schonende Reaktion zur Konstitutionsaufklärung von Cumaronen sicherlich von Interesse ist, untersuchten wir die Ozonisierung von reinem Cumaron und einigen seiner Homologer, sowie die Ozonisierung des Thionaphthens.

Das in einem gegen Ozon indifferenten Lösungsmittel gelöste Cumaron (I) lagerte Ozon quantitativ an (nach der Zersetzung fanden wir nur mehr Spuren von unzersetztem Cumaron). Das Ozonid wurde nach Verdunsten des Lösungsmittels durch Erwärmen mit Wasser zersetzt.



Die Spaltprodukte wurden in bicarbonatlösliche, laugenlösliche und neutrale Anteile getrennt. Wir fanden so ungefähr: 25% Salicylsäure (IV),

<sup>15)</sup> Siehe Versuchsteil.

<sup>17)</sup> Monatsh. Chem. **62**, 264 [1933].

<sup>18)</sup> B. **19**, 1290 [1886].

<sup>16)</sup> B. **33**, 3013 [1900].

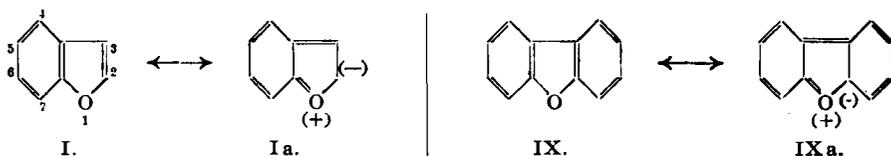
40% Salicylaldehyd (V), Ameisensäure (VI), Kohlensäure (VII), die beide nur qualitativ nachgewiesen wurden, und außerdem noch 10% Brenzcatechin (VIII)<sup>19)</sup>. Als Zwischenprodukte waren also vermutlich der Ameisensäureester der Salicylsäure (II) und der Kohlensäureester des Salicylaldehyds (III) entstanden, die unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen sofort zu IV, V, VI und VII verseift wurden. Tatsächlich zerfällt die Verbindung III nach H. Cajar<sup>20)</sup> sehr leicht in Kohlensäure und Salicylaldehyd. Die Verbindung II ist nicht bekannt, dürfte aber auch recht unbeständig sein.

Die Verharzung war im Gegensatz zu anderen oben angeführten Oxydationsspaltungen verhältnismäßig gering.

Einen Einfluß der bei der Ozonisierung verwendeten Lösungsmittel (Chloräthyl, Eisessig, Aceton, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff) auf die Spaltprodukte oder deren Ausbeuten konnten wir nicht feststellen.

Das Auftreten der erwähnten vier Spaltprodukte nach obigem Schema war durchaus erklärlich, nicht hingegen das Entstehen von Brenzcatechin. Dafür waren folgende zwei Möglichkeiten denkbar:

1) Die Sprengung des Furanringes tritt zwischen dem Kohlenstoff-Atom 3 und dem Benzolring schon primär im Verlauf der Ozonisierung ein. In dieser Annahme bestärkte uns zuerst auch die Tatsache, daß wir auch bei der reduktiven Spaltung der Ozonide — durch katalytische Hydrierung oder durch Zink und Eisessig — Brenzcatechin fanden. In diesem Falle ist eine sekundäre Oxydationswirkung durch Wasserstoffperoxyd, das bei der Zersetzung mit Wasser entstehen könnte, wohl ausgeschlossen. Wir glaubten daher, daß das Cumaronsystem mesomer reagiert (I und Ia). Ia hätte sozusagen eine *ortho*-chinoide Struktur und durch Einwirkung von Ozon wäre hier ein Entstehen von Brenzcatechin denkbar.



Einige Kontrollversuche, die wir durchführten, zeigten uns aber bald, daß diese Annahme nicht richtig sein kann.

*o*-Oxystyrol, das bis auf den Ringschluß die gleichen Bindungsverhältnisse wie das Cumaron enthält, bei dem aber eine Mesomerie ausgeschlossen ist, sollte bei der Ozonisierung kein Brenzcatechin geben. Aber auch hier erhielten wir bei gleicher Arbeitsweise ungefähr dieselbe Ausbeute an Brenzcatechin.

Andrerseits lagert Diphenylenoxyd, bei dem genau wie beim Cumaron eine mesomere Form möglich ist (IX und IXa), überhaupt kein Ozon an. Es gibt nach längerem Behandeln mit Ozon, offenbar durch oxydativen Abbau der Benzolkerne, neben viel unverändertem Ausgangsprodukt in geringer Ausbeute Oxalsäure und Salicylsäure, jedoch kein Brenzcatechin.

2) Die Entstehung des Brenzcatechins beruht auf einer sekundären Reaktion, und zwar in der Weise, daß der zuerst entstehende Salicylaldehyd

<sup>19)</sup> Durchschnittswerte verschiedener Versuche, siehe Versuchsteil.

<sup>20)</sup> B. 31, 2805 [1898].

zu Brenzcatechin weiter abgebaut wird. Einen solchen oxydativen Abbau hat schon H. D. Dakin<sup>21)</sup> festgestellt, allerdings nur in alkalischer Lösung. Als Oxydationsmittel fand er eine Reihe von Peroxyden, wie Wasserstoffperoxyd, Natriumperoxyd, Carosche Säure usw. geeignet. In unserem Fall war allerdings das Lösungsmittel nicht alkalisch, sondern eher schwach sauer, aber wir konnten feststellen, daß die Umwandlung auch des freien Salicylaldehyds in Brenzcatechin mit Wasserstoffperoxyd in kochendem Eisessig nahezu quantitativ verläuft.

Wird Salicylaldehyd mit Ozon behandelt, so tritt dieser oxydative Abbau allerdings nur in ganz geringem Maße auf<sup>22)</sup>.

Hingegen wirkt, wie wir uns überzeugt haben, ein zerfallendes Ozonid in gleicher Weise wie die von Dakin verwendeten Oxydationsmittel. Wir erhielten nämlich bei der Zersetzung von Ölsäureozonid, dem wir nach beendeter Ozonisierung Salicylaldehyd zugesetzt hatten, in fast quantitativer Ausbeute Brenzcatechin.

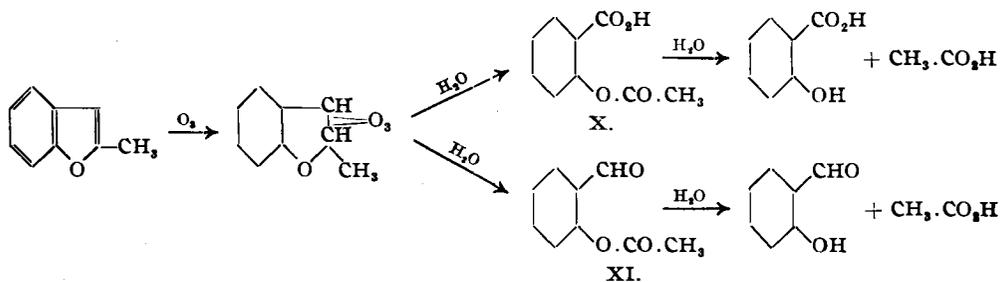
Es liegt also offenbar keine direkte Einwirkung des Ozons auf den Aldehyd vor, sondern eine peroxydische des Ozonids.

Bei der Ozonisierung des Cumarons verdankt also das Brenzcatechin sein Entstehen einem sekundären Oxydationsprozeß des Salicylaldehyds.

Auf den Reaktionsmechanismus dieses Oxydationsabbaus eines Aldehyds zum Phenol werden wir an anderer Stelle näher eingehen.

Daß auch bei der reduktiven Spaltung Brenzcatechin auftreten konnte, wird aus den Untersuchungen Briners<sup>23)</sup> erklärlich. Danach zerfallen Ozonide auch ohne Einwirkung von Wasser spontan, so daß schon während der Ozonisierung des Cumarons die Spaltprodukte Salicylaldehyd und Salicylsäure auftreten können. Noch vorhandenes Cumaronozonid bewirkt dann offenbar die Weiteroxydation des Salicylaldehyds.

Die Homologen des Cumarons verhielten sich ganz entsprechend: In Stellung 2 methylierte Cumarone ergaben statt Ameisensäure Essigsäure.



Auch in diesem Fall konnten wir die hypothetischen Zwischenprodukte Acetyl-salicylsäure (X) und Acetyl-salicylaldehyd (XI) nicht isolieren. Da diese verhältnismäßig beständig sind, konnten wir nur annehmen, daß die

<sup>21)</sup> Amer. chem. Journ. **42**, 477 [1909]; s. a. Mauthner, Journ. prakt. Chem. [2] **150**, 257 [1938].

<sup>22)</sup> Mittlerweile wurde von E. Späth u. M. Pailer, B. **73**, 238 [1940], eine ähnliche Oxydation eines Aldehyds zum Phenol durch Ozon-Behandlung beobachtet. Es wurde aus 6-Äthyl-veratrumaldehyd das 1-Oxy-3,4-dimethoxy-6-äthyl-benzol erhalten.

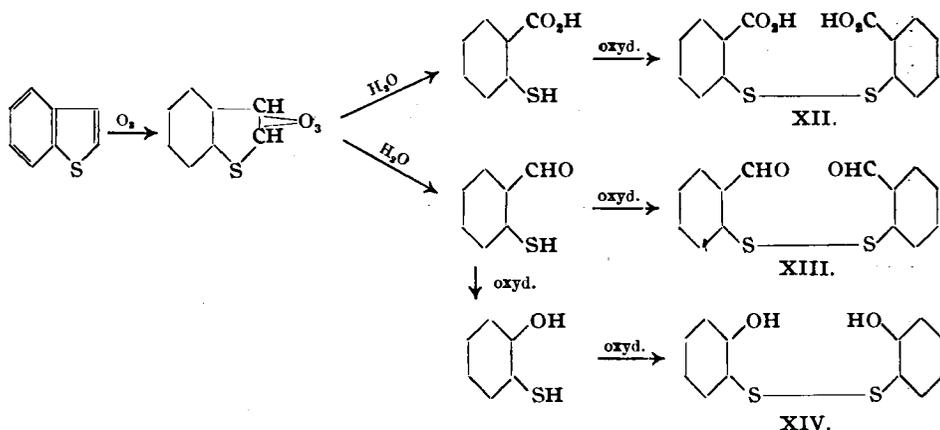
<sup>23)</sup> E. Briner u. S. de Nemitz, Helv. chim. Acta **21**, 748 [1938].

peroxydische Verbindung des zerfallenden Ozonids die Verseifung dieser Verbindungen begünstigt. Tatsächlich konnten wir das folgendermaßen zeigen: Aspirin (X) wird durch kalte Bicarbonatlösung nicht verseift, und man erhält beim Ansäuern das Aspirin unverändert zurück. Gaben wir aber zur Bicarbonatlösung einige Tropfen Perhydrol hinzu, so erhielten wir nach dem Ansäuern fast nur Salicylsäure.

In Stellung 3 methylierte Cumarone ergaben ganz entsprechend statt Salicylsäure und Salicylaldehyd nur *o*-Oxyacetophenon, aber ebenfalls Brenzcatechin, was zu erwarten war, da nach Dakin<sup>21)</sup> auch *o*-Oxyacetophenon durch Wasserstoffperoxyd zu Brenzcatechin oxydiert wird.

Im Benzolkern methylierte Cumarone ergaben die dem Cumaron entsprechenden *o*-Oxytoluylsäuren bzw. *o*-Oxytoluylaldehyde und wieder die entsprechenden Methylbrenzcatechine.

Ebenso verhielt sich die dem Cumaron entsprechende Schwefelverbindung, das Thionaphthen. Nur erhielten wir hier infolge der großen Unbeständigkeit der Thiophenole gegen Oxydationsmittel sofort die entsprechenden Disulfide (XII, XIII und XIV).



In geringem Maße fanden wir auch Sulfonsäuren, die in Form sehr schön krystallisierender Bariumsalze isoliert werden konnten. Der Barium-Gehalt dieser Salze war für die entsprechenden Sulfonsäuren der Verbindungen XII, XIII und XIV durchwegs etwas zu niedrig. Am meisten sprachen die Eigenschaften für das Vorliegen der *o*-Phenolsulfonsäure. Die erhaltene geringe Menge dieser Säuren erlaubte bei den sehr unangenehmen Löslichkeitseigenschaften keine Trennung des Gemisches.

Dasselbe Sulfonsäurengemisch wurde übrigens bei der Behandlung der erwähnten Disulfide (XII, XIII und XIV) mit Ozon erhalten und dürfte somit bei der Thionaphthen-Ozonisierung sekundär entstanden sein.

Interessanterweise erhielten wir das dem Brenzcatechin entsprechende 2.2'-Dioxy-diphenyldisulfid (XIV) in Ausbeuten bis zu 50%, also wesentlich mehr als Brenzcatechin bei der Ozonisierung von Cumaron. Daneben war die Ausbeute an Diphenyl-disulfid-dialdehyd-(2.2') (XIII) auch recht beträchtlich (bis zu 20%). Der Grund dafür ist vielleicht darin zu suchen, daß das Thionaphthenozonid, im Gegensatz zum Cumaronozonid, vorwiegend zum

Aldehyd aufgespalten wird. E. Briner<sup>24)</sup> schließt zwar aus energetischen Betrachtungen, daß die Bildung von Säure und Aldehyd bei Zersetzung von Ozoniden gleich wahrscheinlich ist und daher in gleicher Ausbeute zu erhalten wäre, findet aber andererseits<sup>25)</sup>, daß unter Umständen die Begünstigung einer Form von der Natur des Ozonids abhängt. In Übereinstimmung damit wären also die verschiedenen Ausbeuten beim Cumaron- und beim Thionaphthenzonid verständlich.

Außerdem geht offenbar der oxydative Abbau des Thiobenzaldehyds zum Monothiobrenzcatechin rascher vor sich als die Disulfidbildung, da sonst, wie aus dem oben erwähnten Versuch schon hervorgeht, nicht 2,2'-Dioxy-diphenyl-disulfid entstehen würde, sondern Sulfonsäuren.

Zusammenfassend wäre über die Ozonisierung von Cumaronen folgendes zu sagen:

Die Ozonisierung ist eine einfache, quantitativ verlaufende Abbaureaktion, die nur in geringem Maße zu Verharzung führt. Die dabei auftretenden Spaltprodukte sind leicht rein zu erhalten.

Die sekundäre peroxydische Wirkung zerfallender Ozonide, mit der man bei der Zersetzung immer zu rechnen hat, führt unter Umständen zur Abspaltung von Kohlenstoffketten, die durch Hydroxylgruppen ersetzt werden. Diese Tatsache muß bei Konstitutions-Ermittlungen durch Ozon beachtet werden.

### Beschreibung der Versuche.

Ozonisierung von Cumaron: Das Cumaron wurde nach R. Fittig und G. Ebert<sup>26)</sup> dargestellt, zeigte einen Sdp.<sub>20</sub> von 70—71° und gab ein Pikrat mit dem Schmp. 102°.

Zur Darstellung des Ozons wurde ein gut getrockneter Sauerstoffstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von rund 500 ccm pro Minute durch einen Siemensschen Ozonisator durchgeleitet. Unter diesen Bedingungen lieferte der Apparat ungefähr 6% Ozon.

Als Indikator für die Beendigung der Ozonisierung wurde hinter dem Ozonisierungsgefäß ein zweites Einleitgefäß angeschaltet, in dem sich angesäuerte, verdünnte Kaliumjodid-Lösung befand. Ausscheidung von Jod zeigte die Beendigung der Ozonisierung an.

30 g Cumaron im gleichen Volumen Lösungsmittel gelöst wurden so in 5 Stdn. ozonisiert. Bei Verwendung von Chloräthyl als Lösungsmittel wurde mit Kohlensäureschnee-Alkohol, bei Aceton mit Eis-Kochsalz und bei Eis-essig, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff mit Eis gekühlt.

Nach Beendigung der Ozonisierung wurde sofort das Lösungsmittel verdunstet, falls nötig im Vakuum. Das Cumaronozonid war ein hellgelbes, zähes Öl, das beim längeren Stehenbleiben dunkel wurde und dann bei der Aufarbeitung in größerer Menge harzige Produkte lieferte. Daher wurde die Verarbeitung immer so schnell wie möglich durchgeführt.

Das Ozonid wurde mit kaltem Wasser versetzt und vorsichtig erwärmt. Dabei trat eine Gasentwicklung auf (Kohlensäure) und die Mischung verfärbte sich in Braunrot. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt.

<sup>24)</sup> Helv. chim. Acta **22**, 591 [1939].

<sup>25)</sup> E. Briner u. A. Gelbert, Helv. chim. Acta **22**, 1483 [1939].

<sup>26)</sup> A. **216**, 168 [1882].

Trennung der Spaltprodukte: Das Gemisch Wasser-Öl wurde ausgeäthert und getrennt in Ätherlösung und Zersetzungswasser. Die Ätherlösung wurde mit gesättigter Bicarbonatlösung so lange geschüttelt, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat. Dann wurde mit verd. Lauge so lange geschüttelt, bis beim Ansäuern keine Trübung mehr erfolgte. Die nun neutrale Ätherlösung enthielt in ganz geringer Menge unzersetztes Cumaron.

Der bicarbonatlösliche Anteil wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und die ausfallende Säure abfiltriert, das Filtrat wurde mit dem Zersetzungswasser vereinigt, mit Äther extrahiert und so die wasserlösliche Ameisensäure erhalten. Der laugenlösliche Anteil wurde, um Verharzung zu vermeiden, sofort angesäuert, worauf die Phenole ausgeäthert wurden.

Identifizierung und quantitative Bestimmung: Die abfiltrierte Säure wurde durch Sublimieren im Vakuum rein weiß erhalten (Schmp. 158—159°). Mischschmelzpunkt mit synth. Salicylsäure ergab keine Depression. Quantitativ wurde die Säure durch Wägen der getrockneten, abfiltrierten Rohsalicylsäure bestimmt. Der Sublimationsrückstand war ein amorphes, harzähnliches Produkt und gewichtsmäßig ganz gering.

Die Phenole wurden sorgfältig fraktioniert: Fraktion I: 70—90°/12 mm, hellgelbes Öl; Fraktion II: 100—120°/12 mm, gelbes, zähes Öl, das bald krystallin erstarrte. Fraktion I war Salicylaldehyd, nachgewiesen durch das Phenylhydrazon (Schmp. 143—144°); der Mischschmelzpunkt mit synth. Salicylaldehyd-phenylhydrazon ergab keine Depression. Die Krystalle der Fraktion II wurden auf einem Tonteller getrocknet und dann im Vakuum sublimiert (Schmp. 105°). Die Substanz war wasserlöslich, gab eine grüne Ferrichlorid-Reaktion, die auf Sodazusatz über Violett in Rot umschlug. Die Krystalle ergaben weiterhin ein in Wasser und Alkohol unlösliches Bleisalz. Verbrennung und Mischschmelzpunkt bewiesen, daß Brenzcatechin vorlag.

0.01863 g Sbst.: 0.04493 g CO<sub>2</sub>, 0.00931 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.5, H 5.4. Gef. C 65.8, H 5.5.

Quantitativ wurde der Salicylaldehyd durch Wägen der Fraktion I und das Brenzcatechin durch Wägen des auf dem Tonteller getrockneten Rohproduktes bestimmt.

Reduktive Spaltung: Es wurde in Eisessiglösung ozonisiert, dann entweder mit Zinkstaub versetzt und 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, oder mit einem Palladium-Katalysator in der Schüttelente hydriert. Nach Abfiltrieren des Zinks bzw. des Katalysators und Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum wurde wie oben aufgearbeitet.

Ausbeuten: Ausgegangen wurde durchschnittlich von rund 30 g Cumaron. Die angegebenen Werte sind Mol-Prozente, das heißt also, wenn aus einem Mol. Cumaron ein Mol. Salicylsäure entstanden wäre, würden das 100% sein.

Lösungsmittel	Art der Spaltung	Säure	Aldehyd	Phenol
1) Chloräthyl . . . . .	H <sub>2</sub> O	26.5	43.0	9.3
2) Chloräthyl . . . . .	H <sub>2</sub> O	26.3	33.5	10.4
3) Eisessig . . . . .	mit Zinkstaub red.	25.2	32.5	9.0
4) Eisessig . . . . .	mit Pd-Kat. hydr.	25.0	32.5	9.1
5) Chloroform . . . . .	H <sub>2</sub> O	25.6	44.5	6.5
6) Aceton . . . . .	H <sub>2</sub> O	26.2	38.7	9.6

Ozonisierung von *o*-Oxystyrol: Das *o*-Oxystyrol wurde nach K. Fries und G. Fickewirth<sup>27)</sup> durch Erhitzen von Cumarsäure bei 12 mm dargestellt. Es ging bei 110—112°/17 mm über. 11.5 g wurden in Aceton ozonisiert. Das gelbrote Ozonid wurde genau wie das Cumaronozonid verarbeitet.

Ausbeuten: Salicylsäure: Spuren; Salicylaldehyd: 72%; Brenzcatechin: 7.1%.

Die hier auftretende einseitige Bildung von Salicylaldehyd ist bemerkenswert. Kurz nach diesem Versuch veröffentlichte Briner<sup>25)</sup> eine Arbeit über die Ozonisierung von Styrol. Er findet dabei als Spaltprodukt im wesentlichen auch nur Benzaldehyd, was anscheinend mit der Natur des Ozonids zusammenhängt, obwohl die Möglichkeit zur Bildung von Benzoesäure und Benzaldehyd aus dem Styrolozonid gleich wahrscheinlich ist<sup>24)</sup>.

Ozonisierung von Diphenylenoxyd: 11.8 g Diphenylenoxyd in Aceton wurden mit Ozon behandelt. Es wurde nicht, wie im Falle des Cumarons, Ozon absorbiert, denn im dahinter geschalteten Indicatorgefäß wurde sofort Jod ausgeschieden. Die Ozon-Einwirkung wurde 2 Stdn. fortgesetzt und dann wie oben aufgearbeitet.

Ausbeuten: Diphenylenoxyd: 78%, Salicylsäure: 8%. Oxalsäure wurde qualitativ nachgewiesen.

Oxydation mit Wasserstoffperoxyd: 9.8 g Salicylaldehyd in Eisessig wurden mit 9 g Perhydrol (ein Äquivalent) versetzt und zum Sieden erwärmt. Es trat eine Reaktion ein (Gasentwicklung), die durch Kühlen in mäßigen Grenzen gehalten wurde. Die zuerst schwach gelbe Lösung verfärbte sich dabei in Dunkelbraunrot.

Ausbeuten: Brenzcatechin: 89%, sonst Harz. Salicylsäure wurde nicht gefunden.

Die Feststellung Dakins<sup>21)</sup>, daß die Oxydation des Salicylaldehyds zu Brenzcatechin mit Wasserstoffperoxyd nur im alkalischen Medium quantitativ verlaufe, ist also, wenigstens für diesen Fall, nicht zutreffend.

Bei einer entsprechenden Oxydation des Cumarons mit Wasserstoffperoxyd in kochendem Eisessig fanden wir neben viel unverändertem Ausgangsprodukt Spuren von Salicylsäure und Brenzcatechin. Unter diesen Bedingungen wird also, allerdings nur in ganz geringem Maße, aber in der gleichen Weise wie bei der Ozonisierung, das Cumaron aufgesprengt und der Salicylaldehyd quantitativ in Brenzcatechin übergeführt.

Peroxydische Wirkung des Ozons und des Ozonids: 10.6 g Salicylaldehyd wurden in Eisessig mit Ozon 2 Stdn. behandelt. Ozon wurde kaum absorbiert, da im Indicatorgefäß sofort Jod ausgeschieden wurde. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir:

Salicylsäure: 3.3%; Salicylaldehyd: 72%; Brenzcatechin: 3.8%.

Durch Änderung des Lösungsmittels, in dem die Ozonisierung vorgenommen wurde, änderte sich die Ausbeute an Brenzcatechin nicht. Interessanterweise stieg aber bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff oder Aceton im Gegensatz zu Eisessig und Chloräthyl die Ausbeute an Salicylsäure auf Kosten der Salicylaldehyd-Ausbeute.

Bei Aceton erhielten wir zum Beispiel nach 2-stdg. Ozonisierung: Salicylsäure: 17%; Salicylaldehyd: 49.5%; Brenzcatechin: 3.1%.

<sup>27)</sup> B. 41, 369 [1908].

21.3 g Ölsäure wurden in Aceton ozonisiert. Nach beendiger Ozonisierung wurden 5 g Salicylaldehyd zugegeben und das Aceton verdunstet. Nach der üblichen Spaltung und Aufarbeitung wurden im phenolischen Anteil 0.5 g Salicylaldehyd und 3.8 g Brenzcatechin gefunden. In diesem Falle wurde der Salicylaldehyd also zu 82% zu Brenzcatechin oxydiert. Salicylsäure wurde nicht gefunden.

Ozonisierung von Cumaronhomologen: Wir führen nur einige typische Beispiele an:

2-Methyl-cumaron wurde nach L. Claisen<sup>28)</sup> dargestellt, ging bei 196—197° über und gab ein Pikrat mit dem Schmp. 74°. Die Ozonisierung und Aufarbeitung wurden wie beim Cumaron vorgenommen.

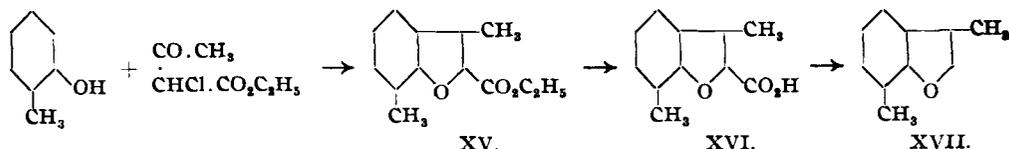
Ausbeuten: Salicylsäure: 20.1%; Salicylaldehyd: 41.2%; Brenzcatechin: 7.2%; Essigsäure wurde qual. nachgewiesen.

In diesem Zusammenhang untersuchten wir die Verseifungsgeschwindigkeit von Acetylsalicylsäure (Aspirin), die ja als Zwischenprodukt bei der Ozonid-Spaltung auftreten sollte.

Käufliches Bayer-Aspirin mit einem Schmp. von 136—137° gab in Wasser suspendiert keine Ferrichlorid-Reaktion. Ebenso wurde es durch Lösen in kalter Bicarbonatlösung und Wiederausfällen mit Salzsäure nicht verseift, es gab nämlich nach Waschen und Trocknen denselben Schmelzpunkt und wieder keine Ferrichlorid-Reaktion. Wenn wir dagegen zur Bicarbonatlösung einige Tropfen Perhydrol zusetzten und jetzt Aspirin kalt darin lösten und wieder durch Salzsäure ausfällten, so wurde es fast ganz verseift, und wir erhielten nach dem Waschen und Trocknen einen Schmp. von 156° und eine intensive violette Ferrichlorid-Reaktion.

3-Methyl-cumaron wurde nach Hantzsch<sup>18)</sup> dargestellt, ging bei 90—92°/20 mm über und gab ein Pikrat mit dem Schmp. 80°. Durch Ozonisierung erhielten wir neben 9% Brenzcatechin diesmal weder Salicylsäure noch Salicylaldehyd, sondern allein 65% *o*-Oxyacetophenon. Dieses wurde durch das Phenylhydrazon identifiziert (Schmp. 107°). Der Mischschmelzpunkt mit synth. *o*-Oxyacetophenon-phenylhydrazon zeigte keine Erniedrigung.

3,7-Dimethyl-cumaron wurde nach dem Verfahren von Hantzsch dargestellt<sup>18)</sup>. Da dieses Cumaron auf diese Weise noch nicht dargestellt wurde, geben wir die physikalischen Daten der unbekanntenen Zwischenprodukte an:



Die Verbindung XV konnte erst nach Destillation im Vakuum zum Krystallisieren gebracht werden. Sdp.<sub>12</sub> 162—165°. Nach Abpressen auf einem Tonteller und Umkrystallisieren aus Benzol zeigte die Verbindung einen Schmp. von 35°. Nach Verseifung und Umkrystallisieren aus verd. Alkohol. erhielten wir die 3,7-Dimethyl-cumaroncarbonsäure-(2) (XVI) vom Schmp. 212°. Diese

<sup>28)</sup> A. 401, 26 [1913]; 418, 78 [1919].

Säure wurde bei einer Außentemperatur von 340° im Vakuum destilliert, und wir erhielten so durch Decarboxylierung das auf anderem Weg schon von Stoermer dargestellte<sup>7)</sup> 3.7-Dimethyl-cumaron (XVII). Es ging bei 118—120°/20 mm über und gab ein Pikrat mit dem Schmp. 67°. Bei der Ozonisierung erhielten wir aus dem phenolischen Anteil zu 68% 2-Oxy-3-methyl-acetophenon, das durch das Phenylhydrazon nachgewiesen wurde (Schmp. 122°). Das vermutete 3-Methyl-brenzcatechin konnte wegen seiner großen Wasserlöslichkeit nicht quantitativ bestimmt werden, wurde aber als Bleisalz isoliert.

Aufarbeitung der Cumaronozonide aus indifferentem Buchenholzteer: Im Zusammenhang mit dem Auffinden von Brenzcatechin bei der Ozonisierung von Cumaronen haben wir die phenolischen Spaltprodukte untersucht, die Wacek und Nittner bei der Ozonisierung von indifferentem Buchenholzteer erhielten<sup>4)</sup>. Sie hatten aus dem bicarbonatlöslichen Anteil der Spaltprodukte verschiedene Kresotinsäuren isoliert und daraus geschlossen, daß im indifferenten Buchenholzteer die entsprechenden Cumarone vorhanden seien.

Dennach müßte man im phenolischen Anteil die entsprechenden *o*-Oxytoluylaldehyde und Methylbrenzcatechine finden. Tatsächlich konnten wir 4-Methyl-brenzcatechin isolieren.

Die Aldehyde gaben gut krystallisierende Bisulfitverbindungen und Phenylhydrazone, das Gemisch konnte aber über diese Verbindungen nicht getrennt werden.

Das 4-Methyl-brenzcatechin konnten wir über das Bleisalz abtrennen. Nach Zersetzung mit verd. Schwefelsäure erhielten wir ein Öl, das bei 130—138°/12 mm destilliert wurde und dann krystallin erstarrte. Nach Abpressen auf dem Tonteller und Sublimieren im Vakuum erhielten wir weiße Krystalle (Schmp. 60—63°). Mischschmelzpunkt mit synthet. 4-Methylbrenzcatechin ergab keine Erniedrigung.

0.00897 g Sbst.: 0.02224 g CO<sub>2</sub>, 0.00518 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.8, H 6.4. Gef. C 67.6, H 6.5.

Das Benzolsulfonsäurederivat der isolierten Verbindung zeigte einen Schmp. von 122°. Die entsprechende Verbindung von synth. 4-Methylbrenzcatechin schmolz bei 121—122°. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Erniedrigung.

Ozonisierung von Thionaphthen: 13 g Thionaphthen wurden in Aceton ozonisiert. Nach Abdunsten des Lösungsmittels erhielten wir das Thionaphthen-ozonid, das bis zu 7° fest und bei höherer Temperatur ein hellgelbes, angenehm riechendes Öl war. Die Spaltung und Aufarbeitung wurde wie beim Cumaronozonid vorgenommen.

Der saure Anteil war krystallin. Er wurde aus Eisessig mehrmals umkrystallisiert und bildete dann farblose Krystalle (Schmp. 292°). Die Verbindung ergab mit Diphenyl-disulfid-dicarbonsäure-(2.2') (Lit. Schmp. 290°) keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Der neutrale Anteil war ebenfalls krystallin. Die anfangs gelben Krystalle konnten durch häufiges Umkrystallisieren aus Eisessig farblos erhalten werden (Schmp. 150°). Wir vermuteten Diphenyl-disulfid-dialdehyd-(2.2') (nach Beilstein Schmp. 145°), was die quantitative Analyse bestätigte:

4.347 mg Sbst.: 9.790 mg CO<sub>2</sub>, 1.490 mg H<sub>2</sub>O. — 17.556 mg Sbst.: 29.620 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 61.5, H 3.7, S 23.3. Gef. C 61.4, H 3.8, S 23.2.

Der phenolische Anteil stellte ein Öl dar, das bei 200° unter Zersetzung siedete. Es wurde, da 2,2'-Dioxy-diphenyl-disulfid vermutet wurde, mit Dimethylsulfat in der Hitze methyliert. Es entstand ein dunkelgelber Niederschlag, der mit etwas Öl verunreinigt war. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol schieden sich schwach gelbe Krystalle aus: Schmp. 118—120° (Lit. Schmp. 119—120°).

4.790 mg Sbst.: 10.600 mg CO<sub>2</sub>, 2.210 mg H<sub>2</sub>O. — 15.457 mg Sbst.: 26.055 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 60.5, H 5.1, S 23.0. Gef. C 60.4, H 5.2, S 23.1.

Das Zersetzungswasser zeigte eine violette Ferrichlorid-Reaktion. Da *o*-Phenolsulfonsäure vermutet wurde, neutralisierten wir die bei tiefer Temperatur im Vakuum eingeeengte Lösung mit Bariumcarbonat. Das in schönen Krystallen abgeschiedene Bariumsalz wurde bis zur Farblosigkeit aus Wasser umkrystallisiert. Aus diesem Salz wurde dann mit der berechneten Menge Schwefelsäure die Sulfonsäure in Freiheit gesetzt. Sie war sehr hygroskopisch und aus diesem Grund ließ sich der Schmelzpunkt auch nicht genau bestimmen. Er betrug ungefähr 54° (Lit. „etwas über 50°“). Nach den Angaben von J. Obermiller<sup>29)</sup> besitzt das Bariumsalz der *o*-Phenolsulfonsäure die Formel (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OHSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba, H<sub>2</sub>O, das Krystallwasser läßt sich bei 110° entfernen und beträgt 3.6%. Der Bariumwert der wasserfreien Substanz beträgt 28.4%. Mit diesen Angaben stimmte das erhaltene Bariumsalz nicht überein. In keinem Fall konnte beim Trocknen bis zu 140° eine Gewichtsabnahme festgestellt werden. Auch war der Bariumgehalt durchwegs niedriger:

- 1) Ozonisation: 0.01304 g Sbst.: 0.0580 g BaSO<sub>4</sub>: Ba 26.15.
- 2) Ozonisation: 0.01054 g Sbst.: 0.0486 g BaSO<sub>4</sub>: Ba 27.12.
- 3) Ozonisation: 0.00505 g Sbst.: 0.0230 g BaSO<sub>4</sub>: Ba 26.8.

Um die Frage zu entscheiden, ob diese Sulfonsäure primär aus dem Thionaphthen oder sekundär aus den vorher entstandenen Spaltprodukten durch die oxydierende Wirkung des Ozons entstanden war, wurde ein Gemisch der isolierten Spaltprodukte 2 Stdn. mit Ozon behandelt. Wir erhielten so eine Sulfonsäure, deren Bariumsalz dieselben Eigenschaften zeigte wie das, welches wir bei der Ozonisierung von Thionaphthen erhalten hatten:

0.0676 g Sbst.: 0.0306 g BaSO<sub>4</sub>: Ba 26.6.

Da also unsere isolierte Sulfonsäure wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Sulfonsäuren war, das sekundär entstand, und überdies die Ausbeute daran bei der Ozonisierung des Thionaphthens sehr gering war (0.3%), untersuchten wir sie nicht weiter.

Da infolge unvermeidlicher Harzbildung bei der Aufarbeitung eine genaue Bilanz der Spaltprodukte nicht aufgestellt werden konnte, begnügen wir uns mit der Angabe des ungefähren Verhältnisses, in dem diese Produkte bei 3 verschiedenen Ozonisierungen erhalten wurden:

Diphenyl-disulfid-dicarbonsäure-(2,2')	ungefähr:	30%
Diphenyl-disulfid-dialdehyd-(2,2')	„	20%
2,2'-Dioxy-diphenyl-disulfid	„	50%.

<sup>29)</sup> B. 40, 3644 [1907].