

mit einer Lösung von 10 g Kaliumpermanganat (1 Äquivalent Sauerstoff) in 500 ccm Wasser versetzt, die augenblicklich verbraucht wurden. Aus der wie üblich aufgearbeiteten, eingeeengten und angesäuerten Reaktionslösung wurde die Dioxysäure durch Ausäthern als sehr zähe, nicht krystallisierende Masse erhalten. Ihr Natriumsalz ist im Gegensatz zur Ausgangssäure in überschüssiger Natronlauge leicht, ihr Silbersalz in Wasser ziemlich leicht löslich. Oxydation mittels  $\text{PbO}_2$  führte in sehr geringer Ausbeute zu einem minzig riechenden, laugeunlöslichen flüchtigen Öl.

Mit Bleitetraacetat (25 g) reagierte die rohe Dioxysäure (10 g) in Eisessiglösung bereits bei Zimmertemperatur unter spontaner Erwärmung. Bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes ging etwas Öl über, aus dem sich Nadelchen abschieden, die nach dem Umlösen aus Methanol bei 146—147° schmolzen, sich in wäbr. Sodalösung unter  $\text{CO}_2$ -Entbindung lösten, und die Brom-Chloroformlösung entfärbten.

2.860 mg Sbst.: 7.84 mg  $\text{CO}_2$ , 2.21 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 75.0, H 8.3. Gef. C 74.76, H 8.64.

Der nichtflüchtige Anteil der Wasserdampfdestillation wurde mit Salzsäure bis zur Kongobläuung versetzt und erschöpfend ausgeäthert. Bei längerem Stehenlassen des Ätherrückstandes in Eisessig mit Semicarbazid-Lösung schieden sich in geringer Menge Nadelchen ab, die nach dem Umrückkristallisieren aus viel heißem Methanol unter Zersetzung bei 267° schmolzen.

2.819 mg Sbst.: 6.08 mg  $\text{CO}_2$ , 1.79 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. C 58.9, H 7.1. Gef. C 58.84, H 7.10.

Die freie Ketosäure hat also die Bruttoformel  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Definierte Aldehyde oder Ketone als Spaltprodukte der Dioxysäure wurden bisher nicht rein erhalten.

Beim stärkeren Abbau der Dioxysäure mittels Permanganats, Chromsäure oder heißer Salpetersäure konnte genau so wie bei der gleichen Behandlung der ungesättigten Monocarbonsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (X) die Entstehung von Essigsäure, Oxalsäure und Dimethylmalonsäure, aber niemals von Dimethyltricarballoxyäure nachgewiesen werden.

### 23. Wilhelm Treibs: Nachtrag zur III. Mitteil. über das Cedren.

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 28. Dezember 1942.)

Erst nach Abschluß der vorangehenden Arbeit gelangte eine neuerliche Mitteilung von Pl. A. Plattner, G. W. Kusserow und H. Kläui<sup>1)</sup> zu meiner Kenntnis. Die Ergebnisse, die in keinem Punkt den meinigen widersprechen, werden zweifellos gut erklärt durch die bereits früher von L. Ruzicka und Mitarbeitern<sup>2)</sup> ausgesprochene Vermutung, daß das reaktionsfähige System des Cedrens ein Fünf-, kein Sechsring sei. Auch haben jetzt obige Forscher aus Cedren die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure erhalten, die bereits in meiner I. Mitteil. als Abbauprodukt dieses Sesquiterpens festgestellt wurde. Da sie dabei von mir aufgefundene Abwandlungsreihen, insbesondere eine bequeme Darstellung der Norcedren-dicarbonsäure benützten,

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta **25**, 1345 [1942].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta **25**, 85 [1942].

die ich selbst als geeignete Basis für den Ausbau meiner weiteren Untersuchungen über das Cedren bestimmt hatte, und deren Fortführung auch bereits teilweise in der vorangehenden Arbeit beschrieben ist, ist ein näheres Eingehen auf die wiederholt ausgesprochenen Zweifel von Ruzicka und Mitarbeitern über Abbauergebnisse früherer Arbeiten nicht mehr notwendig. Sie sind teils durch die vorangehende, teils durch die Mitteilung von Pl. A. Plattner, G. W. Kusserow und H. Kläui<sup>1)</sup> beantwortet. Leider zwingt die jetzt übliche Veröffentlichung von Teilergebnissen dazu, jeden Befund schnellstens der Öffentlichkeit zu übergeben. Falls sich das Vorliegen eines Fünfringes im Cedren endgültig bestätigen sollte, muß auf Grund der Ergebnisse von L. Ruzicka und Mitarbeitern, unserer eigenen Ergebnisse und der Forderung der Isoprenregel für das Sesquiterpen die Verbindung eines Fünfrings mit einem Siebenring in Erwägung gezogen werden.

#### 24. Heinrich Hock und Shon Lang: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, VII. Mittel.\*): Über Peroxyde einfacher Benzolkohlenwasserstoffe.

[Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 11. Januar 1943.)

Bei näherer Betrachtung erweist sich der Bereich autoxydabler Kohlenwasserstoffe wesentlich umfangreicher als im allgemeinen angenommen wird. Längst bekannt in dieser Hinsicht ist das Verhalten ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wenn auch über ihre Reaktionsweise sowie die gebildeten Peroxyde, soweit es sich um Mono-Olefine handelt, erst in jüngster Zeit Aufklärung geschaffen worden ist<sup>1)</sup>. Es hat sich aber gezeigt, daß auch Kohlenwasserstoffe von durchaus gesättigtem Charakter der Autoxydation, und zwar zuweilen sehr leicht, zugänglich sind, wofür Tetralin<sup>2)</sup> und ebenso Indan<sup>3)</sup> Beispiele sind. Zwar werden letztere im allgemeinen als ortho-disubstituierte Benzole, unter Ringverknüpfung der gesättigten Seitenketten, aufgefaßt, und analog hierzu zeigen nun auch einfache Benzolkohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Paraffin-Seitenketten unterschiedliche Neigung zur Selbstoxydation, im allgemeinen zunehmend mit der Anzahl und Länge der Seitenketten. Andererseits lassen sich jedoch Tetralin und Indan auch als 2.3-Benzo-cyclohexen bzw. -cyclopenten auffassen und einfache Benzolkohlenwasserstoffe allgemein als Benzo-olefine, z. B. Toluol als Benzopropylen. Diese Auffassung hat hier den Vorteil, daß sowohl die Mono-Olefine kettenförmiger als auch cyclischer Natur, ferner Kohlenwasserstoffe vom Typ des Tetralins sowie schließlich einfache Benzolkohlenwasserstoffe hinsichtlich ihrer Neigung zur Selbstoxydation und des Reaktionsmechanismus unter einem völlig einheitlichen Gesichtspunkt erscheinen.

\*) VI. Mittel.: B. **75**, 1051 [1942].

<sup>1)</sup> H. Hock u. O. Schrader, Naturwiss. **24**, 159 [1936]; H. Hock u. O. Gänicke, B. **71**, 1430 [1938]; H. Hock u. A. Neuwirth, ebenda **72**, 1562 [1939]; H. Hock u. S. Lang, ebenda **75**, 300 [1942].

<sup>2)</sup> H. Hock u. W. Susemihl, B. **66**, 61 [1933].

<sup>3)</sup> H. Hock u. S. Lang, B. **75**, 1051 [1942].