

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.

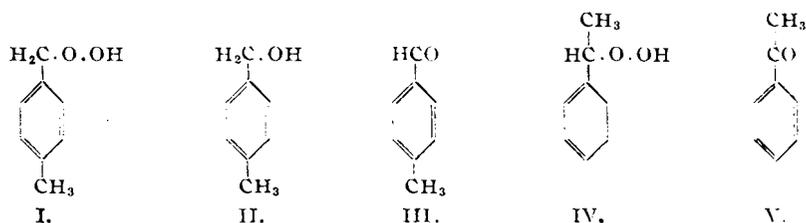
\*) VI. Mittel.: B. **75**, 1051 [1942].

<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].

Erwartungsgemäß ist es beim Toluol schwierig, an Peroxyd entsprechend reiche, für dessen Gewinnung geeignete Autoxydate herzustellen, was uns beim *p*-Xylol und ebenso bei dem ihm isomeren Äthylbenzol<sup>4)</sup> bereits gelungen ist. Das grundsätzlich analoge Verhalten des Toluols dürfte aber schon dadurch erwiesen sein, daß dieses unter ähnlichen Bedingungen Benzaldehyd und Benzoesäure<sup>5)</sup> liefert und bei Einführung in den Organismus bekanntlich in Form von Benzoyl-glykokoll (Hippursäure) wieder ausgeschieden wird, wobei der intermediären Bildung von Benzoesäure wohl eine solche von Toluolhydroperoxyd vorangeht. Diese Verhältnisse sind vergleichbar mit dem seinerzeit von G. Schroeter und K. Thomas<sup>6)</sup> geführten Nachweis, daß Tetralin vom tierischen Organismus in Form von  $\alpha\text{-}\alpha$ -Tetralyl-harnstoff ausgeschieden wird, der sich nach unseren heutigen Erkenntnissen wohl über das Peroxyd und anschließenden Übergang in  $\alpha$ -Tetralol bildet.



Die Darstellung der Hydroperoxyde des *p*-Xylols (I) sowie des Äthylbenzols (IV) erfolgt grundsätzlich ebenso wie die von Indanhydroperoxyd<sup>3)</sup>. Zwar sind die erhältlichen Konzentrationen, besonders beim erstgenannten, wesentlich geringer und lassen sich auch durch die Verwendung von Katalysatoren, wie Kupferchlorür, Kupferchlorid oder Kupferoxyd kaum steigern. Infolgedessen versagt sogar der immerhin recht empfindliche Peroxyd-Nachweis mit Eisenpentacarbonyl in den autoxydierten Lösungen; doch gelingt es durch einmalige oder öftere Wiederholung, genügende Peroxydmengen für eingehende Untersuchungen herzustellen.

Xylol-peroxyd siedet bei 51°/0.05 mm und krystallisiert beim Abkühlen (Schmp. 2°), was der Darstellung in sehr reinem Zustande zustatten kommt und besonders für die optischen Untersuchungen wesentlich ist. Äthylbenzylperoxyd siedet bei 45°/0.05 mm. Für die, im übrigen nicht zweifelhafte Konstitution beider Peroxyde wurden die entsprechenden Nachweise geführt. Xylol-peroxyd (I) liefert mit Natriumsulfit in glatter Reaktion *p*-Tolylcarbinol (II) vom Schmelzpunkt 60° und beim Kochen mit Lauge *p*-Tolylaldehyd (III), dessen Oxim bei 79–80° geschmolzen war. Nach längerem Kochen ließ sich auch *p*-Tolylsäure (Schmp. 177–178°) nachweisen. Äthylbenzylperoxyd (IV) wurde durch katalytische Zersetzung mittels Ferrosulfats in Acetophenon (V) übergeführt und letzteres in das Oxim vom Schmelzpunkt 59°.

<sup>4)</sup> Bezüglich der unmittelbaren Gewinnung von Acetophenon usw. aus Äthylbenzol vergl. u. a. I. G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 522 255 (C. 1931 I, 3721); Franz. Pat 646087 (C. 1929 I, 1507).

<sup>5)</sup> Ciamician u. Silber, B. 45, 39 [1912]; ferner Beilsteins Handbuch, 4. Aufl. 1. Ergw., Bd. V, S. 147.

<sup>6)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 101, 262 [1918].

## Beschreibung der Versuche.

*p*-Xylol-hydroperoxyd.

850 g (etwa 8 Mol) frisch destilliertes *p*-Xylol wurden auf zwei Rundkolben aus Molybdän-Uviolglas von je 1000 ccm verteilt und, wie beim Menthen-hydroperoxyd beschrieben<sup>7)</sup>, bei etwa 60° unter Belichtung mittels Quecksilberdampflampe 60 Stdn. mit trockenem Sauerstoff geschüttelt. Die peroxydhaltige Lösung wurde unter Kühlung mit 10 g 25-proz. Natronlauge behandelt, das nach etwa 1 Stde. ausgeschiedene Salz abgesaugt und im Vak.-Exsiccator getrocknet. Ausb. 2.5 bis 3.5 g. Das in trockenem Zustand und bei kühler Temperatur aufbewahrte Natriumsalz ist mehrere Wochen haltbar, so daß sich die Produkte mehrerer Ansätze sammeln und gemeinsam verarbeiten lassen.

Zur Darstellung des freien Hydroperoxyds wurden 8.6 g Natriumsalz pulverisiert, mit Äther gewaschen und, wie beim Indan-peroxyd beschrieben<sup>8)</sup>, unter Kühlung mit 2-n. HCl zerlegt, alsdann das gebildete Öl weiterverarbeitet. Sdp.<sub>0.05</sub> 51°, Schmp. 2°. Ausb. etwa 6 g.

4.882 mg Sbst.: 12.465 mg CO<sub>2</sub>, 3.15 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.53, H 7.30. Gef. C 69.63, H 7.22.

d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.072, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5322.

Gef. für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> .....	M <sub>D</sub> 39.926
<i>p</i> -Xylol <sup>8)</sup> .....	M <sub>D</sub> 36.020
Gef. für O <sub>2</sub> .....	M <sub>D</sub> 3.906.

Das *p*-Xylol-hydroperoxyd ist ein farbloses, nach Wasserstoffperoxyd und sehr schwach nach bitteren Mandeln riechendes Öl, das Glas nicht benetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Reagiert mit Eisenpentacarbonyl in äther. Lösung in üblicher Weise, ebenso mit KJ in Eisessig.

Reduktion mit wäbr. Natriumsulfit-Lösung: 1.5 g *p*-Xylol-peroxyd wurden mit einer Lösung aus 5 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O in 25 ccm Wasser 1/2 Stde. geschüttelt, das Reaktionsgemisch kurz auf 60° erwärmt, dann abgekühlt und der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausb. an *p*-Tolyl-carbinol fast quantitativ. Nadeln, Schmp. 60°.

Alkalische Zersetzung von *p*-Xylol-hydroperoxyd: Eine kleine Menge Peroxyd wurde in verd. Natronlauge gelöst und zum Kochen erhitzt. Die abgeschiedenen öligen Tröpfchen von *p*-Toluylaldehyd wurden in Äther aufgenommen, nach Vertreiben des Äthers mit etwas Methanol und einer Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid sowie überschüssiger Soda versetzt. Nach einigen Stdn. wurde das Methanol abdestilliert, der Rückstand angesäuert, das ausgefallene Oxim abgesaugt und aus einer Mischung von Methanol und Wasser umkrystallisiert. Die Krystalle zeigten denselben Schmelzpunkt wie *p*-Toluyl-*anti*-aldoxim (79—80°).

Eine weitere Probe des Peroxyds wurde in überschüssiger verd. Natronlauge aufgenommen, 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen mit Äther ausgeschüttelt, wobei das durch Cannizzarosche Reaktion entstandene *p*-Tolyl-carbinol entzogen wurde. Die mit Salzsäure versetzte

<sup>7)</sup> B. 75, 306 [1942].

<sup>8)</sup> Nach K. v. Auwers, vergl. Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Berlin 1923, Bd. II, S. 979.

wäßr. Lösung liefert einen weißen Niederschlag von Toluylsäure. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, Schmp. 177—178°.

### Äthylbenzol-hydroperoxyd.

Wird bei der Darstellung ebenso verfahren wie oben, so erhält man aus 850 g Äthylbenzol bei einmaliger Schüttelung 7—8 g Natriumsalz, also wesentlich mehr, und daraus etwa 5 g Peroxyd, Sdp.<sub>0.05</sub> 45°. Eine Wiederholung dieses Versuches bei 75° lieferte sogar 11—12 g Salz.

4.820 mg Sbst.: 12.300 mg CO<sub>2</sub>, 3.100 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.53, H 7.30. Gef. C 69.60, H 7.20.

$d_4^{20}$  1.07500,  $n_D^{20}$  1.52695.

Gef. für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> .....	M <sub>D</sub> 39.507
Äthylbenzol <sup>6)</sup> .....	M <sub>D</sub> 35.730
Gef. für O <sub>2</sub> .....	M <sub>D</sub> 3.777.

Das Äthylbenzol-hydroperoxyd ist ein farbloses, nach Wasserstoffperoxyd riechendes Öl, das Glas nicht benetzt. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser; reagiert mit Eisenpentacarbonyl und saurer KJ-Lösung wie *p*-Xylol-peroxyd.

Katalytische Spaltung durch Ferrosulfat: Eine Probe des Äthylbenzol-peroxyds wurde mit einer 20-proz. Ferrosulfat-Lösung (FeSO<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O) <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und aus dem mit Wasserdampf übergetriebenen Destillat nach Sättigung mit Kochsalz das Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Vertreiben des Äthers wurde das Keton mit einer verd. alkohol. Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid und Soda in das Oxim übergeführt, Schmp. 59°. Der Mischschmelzpunkt mit Acetophenonoxim (Schmp. 59°) ergab keine Erniedrigung.

## 25. Manfred Oesterlin und Georg Imoudsky: Strychninstudien, I. Mittel.: Untersuchungen an der Isostrychninsäure.

[Aus d. Freiburger Forschungslaborat. d. Asta A.-G. Brackwede.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1942.)

Bei der Behandlung von Strychnin mit Natriumalkoholat entsteht, wie Loebisch und Schoop<sup>1)</sup> gezeigt haben, ein „Hydrat des Strychnins“, welches von diesen Autoren die Bezeichnung Strychnol erhielt, jedoch von Tafel<sup>2)</sup> später mit der besseren Bezeichnung Strychninsäure gekennzeichnet wurde. Bei seinen Untersuchungen stellte Tafel fest, daß fast immer außer dieser Strychninsäure eine zweite Säure gebildet wird, welche schon Gal und Étard<sup>3)</sup> in Händen gehabt hatten und die von diesen Autoren „Dihydrostrychnin“ benannt worden ist. Aus Analogiegründen bezeichnete Tafel diese Säure mit Isostrychninsäure.

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 83 [1886].

<sup>2)</sup> A. 264, 33 [1891].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [2] 31, 98 [1879].