

benzoats in heißem Aceton, die des Glykol-di-*p*-nitro-benzoats in heißem Alkohol zu Hilfe zieht.

0.2 g des aus Xylan erhaltenen Glycerin-Glykol-Gemisches wurden in 2 ccm Wasser gelöst und mit 1.4 g *p*-Nitro-benzoylchlorid und 5 ccm Äther versetzt. Dann wurde unter Schütteln langsam verd. Natronlauge bis zur bleibenden alkal. Reaktion zugegeben. Dabei entstand ein weißer Niederschlag, der, aus Aceton 3-mal umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des Glycerin-tri-*p*-nitro-benzoats 192° zeigte. Bei der Extraktion des Benzoat-Gemisches mit heißem Alkohol schied sich beim Abkühlen der filtrierten Lösung zuerst ein Öl ab. Die überstehende Lösung wurde abgossen und eingeeengt. Beim Abkühlen erschienen weiße Krystalle, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des Glykol-di-*p*-nitro-benzoats 142° zeigten. Eine Mischschmelzpunktsbestimmung mit der aus reinem Glykol hergestellten Verbindung ergab keine Erniedrigung.

50. Heinrich Hock und Shon Lang: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, IX. Mittel. *): Über Peroxyde von Benzol-Derivaten.

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

(Eingegangen am 23. Februar 1944.)

Die Autoxydation des Isopropylbenzols verläuft bei erhöhter Temperatur und kurzweiliger Belichtung vergleichsweise recht rasch. Wahrscheinlich wird das bewegliche Wasserstoffatom der Isopropyl-Gruppe, außer durch die aromatische Doppelbindung, zusätzlich insofern gelockert, als sich dieser Wasserstoff an tertiär gebundenem Kohlenstoff befindet. Eine auf solche Weise vermehrte Dissoziationsneigung kann damit zusammenhängen, daß die Verbrennungswärmen vom Methyl-Wasserstoff über den Methylen- nach dem Methin-Wasserstoff etwas zunehmen¹⁾, was umgekehrt einer Abnahme der Trennungswärmen entspricht. Ferner ist bekannt, daß z. B. in der Reihe der *n*-Paraffine beim thermischen Zerfall mit zunehmender Verzweigung wachsende Wasserstoffmengen gebildet werden²⁾. Auf derartige energetische Unterschiede dürfte sich wohl, nebenbei bemerkt, auch die größere Wasserstoffbeweglichkeit und damit die schon früher beobachtete³⁾, leichtere Peroxyd-Bildung bei den Cycloolefinen gegenüber den Kettenolefinen zurückführen lassen, da die Cyclisierung eine vergleichsweise geringere Dehydrierungswärme zur Folge hat⁴⁾.

Isopropylbenzol-peroxyd (I) ist eine gegen Wärme verhältnismäßig beständige Flüssigkeit. Daß die Zersetzung erst bei etwa 165—170° eintritt, ist wohl eine Folge der ebenfalls an tertiären Kohlenstoff gebundenen Peroxydgruppe. Denn die sonst an sekundärem Kohlenstoff durch Wärme recht leicht eintretende Keton-Bildung scheidet hier naturgemäß aus. Die Peroxyd-Reduktion liefert in hoher Ausbeute Dimethyl-phenyl-carbinol.

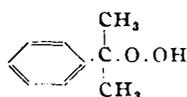
*) VIII. Mittel.: B. 76, 1130 [1943].

¹⁾ Journ. allg. Chem. [russ.] 11 [73], 405 [1941] (C. 1942 I, 1737).

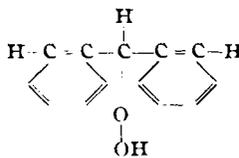
²⁾ W. Jost u. L. v. Müffling, Ztschr. Elektrochem. 47, 766 [1941].

³⁾ H. Hock u. A. Neuwirth, B. 72, 1562 [1939].

⁴⁾ Vergl. W. Hückel, Theoret. Grundlagen der organ. Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1934, Bd. I, S. 72.



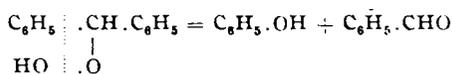
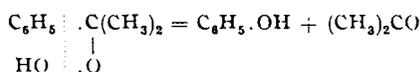
I.



II.

Das Autoxydationsvermögen des Diphenylmethans wird bereits nach längerem Stehenlassen unter Luftzutritt bei der üblichen Prüfung auf Peroxyd offenbar. Da hier zwei Doppelbindungen den Wasserstoff der Methylen-Gruppe beeinflussen, hat dieser, verglichen mit den Verhältnissen beim Toluol als dem einfach phenylierten Methan, schon eine solche Beweglichkeit erlangt, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme recht befriedigt. Diphenylmethan kann auch als Abkömmling des Pentadiens-(1.4) betrachtet werden⁵⁾, wobei die gleichsinnige Wirkung der beiden Doppelbindungen besonders hervortritt. Das feste Peroxyd (II), das ausgezeichnet kristallisiert (Schmp. 51⁰), ergibt bei der Reduktion fast quantitativ Benzhydrol.

Bemerkenswert für die beiden Peroxyde ist der hier aufgefundene, besonders gut ausgeprägte Verlauf der Aufspaltung des Moleküls bei Einwirkung verdünnter Säuren:

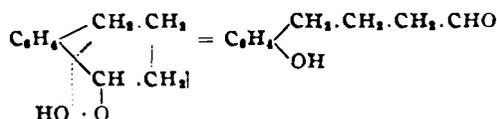


Die Spaltung erfolgt sonach zwischen dem die Peroxydgruppe tragenden C-Atom und dem C-Atom der aktivierenden Doppelbindung, das die hierbei abgegebene OH-Gruppe aufnimmt. Bei aromatischer Doppelbindung entstehen sonach allgemein Phenole und Aldehyde bzw. Ketone. Beim Diphenylmethan-peroxyd ergibt sich diese Reaktionsweise oftmals schon am Geruch mancher Präparate zu erkennen, indem sich Phenol und Benzaldehyd deutlich nebeneinander feststellen lassen. Auch nach etwa 6-wöchigem Aufbewahren des ganz reinen Produktes unter Luft- und Lichtabschluß ist dieses weitgehend in Phenol und Benzaldehyd zerfallen. Beim Erwärmen des Peroxyds mit 10-proz. Schwefelsäure auf 100⁰ ist die Spaltung bereits nach 15 Min. so weit fortgeschritten, daß sich etwa 40% des beim völligen Zerfall entstehenden Aldehyds als Semicarbazon isolieren lassen, bei gleichzeitigem Nachweis des Phenols als Benzoat. Bei längerer Einwirkung der Säure vollzieht sich alsdann zusehends die sekundäre Kondensation zwischen Benzaldehyd und Phenol. Isopropylbenzol-peroxyd spaltet langsamer und ist nach 1½ Stdn. zu etwa 75% im angegebenen Sinne zerfallen, daneben entsteht wahrscheinlich auch etwas Dimethyl-phenyl-carbinol.

Auf Peroxyde mit olefinischer Doppelbindung übertragen, würden bei dieser Spaltung sinngemäß Aldehyd bzw. Keton und primäres Enol entstehen, das durch Umlagerung ebenfalls Aldehyd bildet. Es scheint, daß

⁵⁾ H. Hock u. S. Lang, B. 76, 169 [1943].

sich die Spaltungs-Reaktion wahrscheinlich verallgemeinern läßt, wenn auch ihr Anteil im jeweiligen Falle wohl recht unterschiedlich sein wird. Schon früher haben H. Hock und O. Schrader⁶⁾ auf die untergeordnete Entstehung von γ -[o-Oxy-phenyl]-buttersäure bei der Darstellung des Tetralinperoxyds hingewiesen, eine Reaktion, die sich auch bei mäßigem, längerem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Tetralinperoxyd nach Zugabe von etwas konz. Schwefelsäure in allerdings viel geringerem Umfange abspielt und die offenbar analog verläuft:



Unter den herrschenden Versuchsbedingungen wird die zunächst gebildete Aldehyd-Gruppe allerdings in Carboxyl übergeführt, wohl auf Kosten anteiligen Peroxyds. Allenfalls könnte die Oxydation auch von der alkoholischen Schwefelsäure ausgehen⁷⁾. Der Versuch, unter Ausschluß einer Oxydation den Aldehyd als solchen zu gewinnen, scheitert an dessen völliger Verharzung.

Inden nimmt schon bei gewöhnlicher, erst recht bei erhöhter Temperatur vergleichsweise sehr schnell Sauerstoff auf, worin sich die bekannte, leichte Wasserstoffbeweglichkeit in dessen Fünfring offenbart. Die Aufklärung der Verhältnisse wird durch die gleichzeitig ablaufenden Polymerisationen des Kohlenwasserstoffs, ferner infolge Bildung verharzter Sekundärprodukte aus der Oxydation usw. erheblich erschwert. Der Verlauf dieser Autoxydation, die zudem für die Sauerstoffaufnahme konjugierter Diolefine schlechthin aufschlußreich erscheint, erweist sich als besonders interessant. Überraschenderweise läßt sich nämlich der aufgenommene Sauerstoff als Peroxyd zumeist nicht einmal nachweisen, ebensowenig gelingt es, ein solches zu isolieren. Auch unter sehr milden Bedingungen ist die Beständigkeit offenbar so gering, daß alsbald Umlagerung stattfindet, und zwar unter schließlicher Bildung des Lactons der Melilotsäure (VI). Hiernach ist auch verständlich, daß längere Zeit aufbewahrtes Inden, trotz der großen Neigung zur Sauerstoffaufnahme, keine Peroxyd-Reaktion zeigt. Über die primäre, vorübergehende Peroxydbildung aus 1 Mol. Kohlenwasserstoff und 1 Mol. Sauerstoff, dessen Aufnahme an der durch 2 Doppelbindungen aktivierten Methylene-Gruppe unter Entstehung einer Hydroperoxyd-Gruppe erfolgt (III), herrscht jedoch kein Zweifel^{7a)}. Die Unbeständigkeit erscheint als Folge des bekanntlich den Indenen innewohnenden tautomeren Charakters, der ebenfalls dem leicht beweglichen Wasserstoff zuzuschreiben ist. Das primäre Peroxyd III geht daher unter Wasserstoffwanderung und Verschiebung

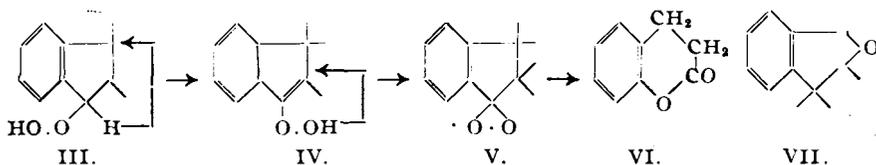
⁶⁾ Brennstoff-Chem. 17, 312 [1936].

⁷⁾ Vergl. J. Houben, Die Methoden d. organ. Chemie, 3. Aufl., 1925, Bd. II, S. 91; ferner O. Wallach, Terpene und Campher, Leipzig 1914, 2. Aufl., S. 105.

^{7a)} Denkbar wäre auch eine Reaktionsform des Indens, wie sie K. Alder u. Mitarb. (vergl. B. 75, 1503 [1942]) kürzlich in anderem Zusammenhang festgestellt haben, wobei der Fünfring zwei olefinische Doppelbindungen enthält. Auch hier würde die Sauerstoffaufnahme an der Methylene-Gruppe erfolgen und sich als Endprodukt der Peroxydumlagerung das (alsdann zu VI stellungsisomere) Lacton bilden.

der Doppelbindung zunächst in das Zwischenprodukt IV über. Die nunmehr am Kohlenstoff mit Doppelbindung befindliche Hydroperoxyd-Gruppe verhält sich analog einem Enol, was die Absättigung der Doppelbindung auslöst. Dabei ist sehr wahrscheinlich, daß dem unter vorübergehender Ringöffnung erfolgenden Übergang in das stabile Endprodukt VI noch die Reaktionsstufe V vorangeht, die ein Peroxyd nach Art des (monomer formulierten) Aceton-Peroxyds darstellt. Während sich, neben gleichzeitigen umfangreichen Harzbildungen, mindestens etwa 25% des primären Peroxyds in dieser Weise umlagern, wird untergeordnet unangegriffener Kohlenwasserstoff zu 2,3-Dihydro-indenoxyl (VII) bzw. -diol oxydiert.

Ein Versuch, das primäre Peroxyd durch Zugabe von Essigsäureanhydrid bei der Autoxydation abzufangen, blieb ohne Erfolg, weil u. a. die Bedingungen der Acetylierung nicht vorliegen.



In diesem Zusammenhang interessieren auch die seinerzeitigen Ergebnisse von R. Criegee⁸⁾ über die Oxydation von Inden mit Bleitetraacetat, das sich häufig an der gleichen Stelle betätigt, an der auch die Autoxydation einsetzt. Es dürfte hiernach, wie schon vom Autor vermutet, sicher sein, daß das durch Verseifung des Monoacetoxy-indens erhaltene α -Hydrindon auf eine Umlagerung des Primärproduktes zurückzuführen ist, wobei ebenfalls Wanderung eines Wasserstoffatoms und Verschiebung der Doppelbindung erfolgt und schließlich, bei der Acetatverseifung, die Enol- in die Ketoform übergeht.

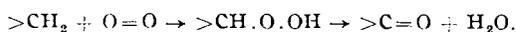
Außer manchen Oxydationen mit Bleitetraacetat ähneln der Autoxydation ferner die Einwirkung von Selendioxyd⁹⁾, von Chromtrioxyd auf Methylengruppen mit benachbarter Doppelbindung, worauf erst kürzlich hingewiesen worden ist¹⁰⁾. Dasselbst ist insbesondere auf das analoge Verhalten des Sauerstoffmoleküls und Maleinsäureanhydrids gegen Tetralin usw. Bezug genommen. Diese Analogien lassen sich noch erweitern. So spielt offenbar bei der bekannten Kondensation zwischen Kohlenwasserstoffen mit reaktiven Methylene-Gruppen und Aldehyden bzw. Ketonen die CO-Gruppe die Rolle des Sauerstoffmoleküls und somit des Acceptors, beispielsweise bei der Bildung von Dimethylfulven aus Cyclopentadien und Aceton. Als Zwischenprodukt solcher dimolekular verlaufenden Kondensationen wird auch allgemein eine, den Hydroperoxyden formal vergleichbare, instabile Additionsverbindung angenommen¹¹⁾, die sofort Wasser abspaltet — eine Reaktion, die dem Übergang von Peroxyd in Keton entspricht:

⁸⁾ A. 481, 266 [1930]; vergl. dort Formel V und VI.

⁹⁾ Vergl. Neuere Methoden der präparativen organ. Chemie, Bd. I, Verlag Chemie 1943, S. 9.

¹⁰⁾ K. Alder u. Mitarbb., B. 76, 36 [1943].

¹¹⁾ Vergl. u. a. J. Houben, Die Methoden der organ. Chemie, 3. Aufl., 1925, Bd. II, S. 851.



Die gemeinsame Ursache der Reaktionen ist also stets ein aufgelockertes Wasserstoffatom einerseits und eine geeignete, additionsfähige Komponente andererseits.

Auf die so überaus zahlreichen, analogen Reaktionsmechanismen außerhalb des Bereiches der Kohlenwasserstoffe soll hier nicht eingegangen werden.

Beschreibung der Versuche.

Isopropylbenzol-hydroperoxyd.

360 g (3 Mol) Isopropylbenzol¹²⁾ wurden, wie üblich, bei 85° unter Belichtung mittels Quecksilberdampf Lampe 24 Stdn. mit trockenem Sauerstoff geschüttelt und dabei etwa 4.5 l (rd. 0.2 Mol) aufgenommen. Die peroxydhaltige Lösung wurde mit 40 g 25-proz. Natronlauge extrahiert, das abgeschiedene, krystallisierte Natriumsalz mit frisch dest. Benzin gewaschen (nicht mit Äther!) und anteilweise in die ber. Menge 2-n. Salzsäure unter Kühlen und Rühren eingetragen. Weiterverarbeitung des in Äther aufgenommenen Peroxyds wie früher beschrieben¹³⁾. Sdp.₀₋₁ 53° bzw. Sdp._{0.2} 60°. Ausb. 27 g (etwa 0.18 Mol).

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.01, H 7.95. Gef. C 71.39, H 8.22.

d₄²⁰ 1.06189, n_D²⁰ 1.52424.

Gef. für C₉H₁₂O₂ M_D 44.418

Isopropylbenzol¹⁴⁾ M_D 40.390

M_D 4.028

Die Analyse befriedigt nicht ganz, ebenso auch das für die Peroxyd-Gruppe gefundene Inkrement, das bei etwa 3.8 bis 3.9 liegen dürfte. Indessen waren auch bei 2-maliger Wiederholung der Peroxydherstellung keine besseren Werte erhältlich. Die wohl noch vorhandene Verunreinigung ist vermutlich auf einen geringen Gehalt an Dimethyl-phenyl-carbinol zurückzuführen.

Isopropylbenzol-hydroperoxyd ist ein farbloses, nach Wasserstoffperoxyd riechendes Öl, das Glas nicht benetzt, leicht löslich in organ. Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Reagiert mit Eisenpentacarbonyl sowie saurer KJ-Lösung wie die übrigen Hydroperoxyde. Das Einatmen der Dämpfe verursacht Atembeklemmung. Beim Erhitzen auf 165—170° entwickelt sich langsam Gas, auch die direkte Flamme bewirkt keine Verpuffung.

Natriumsalz: Beim langsamen Zufließen von konz. Natronlauge längs der Gefäßwand zu peroxydhaltigem Isopropylbenzol und Stehenlassen krystallisiert das Natriumsalz des Isopropylbenzol-peroxyds in langen, farblosen Nadeln, die scharf abgesaugt, mit Benzin gewaschen und auf Filterpapier getrocknet werden.

C₉H₁₁O₂Na + 4H₂O. Ber. Na 9.34. Gef. Na 9.21.

Auch aus mit 25-proz. Natronlauge versetztem Isopropylbenzol scheiden sich, nach etwa 3-wöchigem Stehenlassen an der Luft, langsam Krystalle ab:

¹²⁾ Das von der I. G. Farbenindustrie A.-G. freundlichst überlassene Präparat wurde 8 Stdn. unter Rückfluß mit Natrium gekocht, abdestilliert und die Fraktion Sdp.₇₂₀ 147—148° verwendet.

¹³⁾ H. Hock u. S. Lang, B. 75, 1051 [1942].

¹⁴⁾ Nach v. Auwers, vergl. Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Berlin 1923, Bd. II, S. 980.

Reduktion mit wäßr. Natriumsulfit-Lösung: Das Isopropylbenzol-peroxyd wurde, wie früher beschrieben⁵⁾, mit 20-proz. Natriumsulfit-Lösung reduziert, der Alkohol — Dimethyl-phenyl-carbinol — in Äther aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther verdunstet und im Wasserstrahlvak. destilliert. Sdp.₁₀ 90°. Ausb. etwa 90% d. Theorie.

Säure-Spaltung: 1.2 g Isopropylbenzol-peroxyd wurden mit 15 ccm 10-proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler (Temp. im Kolben 100°, im Kühler 60°) erhitzt. Der Kühlerausgang wurde mit einem U-Rohr verbunden, das etwa 2 ccm Wasser enthielt und mit Eis gekühlt war. Das Reaktionsgemisch wurde nach 1½ Stdn. abgekühlt, 2 g Natriumhydroxyd zugegeben und dann durch ein nasses Filter filtriert, wobei Öltropfen (vermutlich Dimethyl-phenyl-carbinol) zurückblieben. Das Filtrat wurde mit 1.5 g Benzoylchlorid geschüttelt und das abgeschiedene Phenylbenzoat aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 68—69°. Ausb. 1.15 g (75% d. Theorie). Der Mischschmelzpunkt mit Phenylbenzoat ergab keine Erniedrigung.

Die wäßr. Lösung im U-Rohr zeigte mit Nitroprussidnatrium bei Zugabe von Ammoniak und etwas festem Ammoniumchlorid eine permanganatrote Färbung (Aceton).

Diphenylmethan-hydroperoxyd.

490 g (etwa 2.9 Mol) reines Diphenylmethan (Schmp. 26—27°) wurden, wie üblich, auf etwa 65° erwärmt und unter Belichtung mittels Quecksilberdampflampe 60 Stdn. mit trockenem Sauerstoff geschüttelt, wobei insgesamt etwa 2.5 l (etwa 0.11 Mol) aufgenommen wurden. Die peroxydhaltige Lösung wurde mit 500 ccm Benzin (Sdp. 80—100°) versetzt, unter Kühlung mit 24 g 25-proz. Natronlauge geschüttelt und das abgeschiedene Natriumsalz, wie beim Oktahydroanthracen-peroxyd beschrieben¹⁵⁾, weiterverarbeitet. Das Peroxyd wurde aus einem Gemisch von Benzin (Sdp. 70—90°) und Essigester (9:1) umkrystallisiert. Farb- und fast geruchlose Nadeln oder Säulen, Schmp. 51°. Ausb. 16.5 g.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 77.96, H 6.05. Gef. C 77.81, H 6.32.

Diphenylmethan-hydroperoxyd löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol usw. sowie in warmem Benzin, nicht in Wasser, zersetzt sich beim Erhitzen auf 135° unter Gasentwicklung innerhalb einiger Min. und verpufft bei raschem Erhitzen oberhalb 170°.

Die Benzin-Lösung vom noch nicht umgesetzten Diphenylmethan wurde mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und nach dem Vertreiben des Benzins das Diphenylmethan im Wasserstrahlvak. destilliert. Der Destillationsrückstand (etwa 3 g) schied im Laufe von einer Woche eine geringe Menge gelber Nadeln ab. Schwer löslich in organ. Lösungsmitteln. Schmp. 278° bis 280° (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_7$. Ber. C 64.75, H 3.44. Gef. C 64.71, H 3.61.

Die Analyse entspricht also einer Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_7$ und ist wohl als ein bis jetzt noch unbekanntes Triphenylmethan-Derivat aufzufassen, das aber nicht weiter untersucht worden ist.

Reduktion mit wäßr. Natriumsulfit-Lösung. Das fein pulverisierte Diphenylmethan-peroxyd wurde, wie bei der Reduktion von *p*-Xylol-

¹⁵⁾ H. Hock u. S. Lang, B. 76, 1130 [1943].

peroxyd beschrieben⁶⁾, mit 20-proz. Natriumsulfitlösung reduziert. Der entstandene Alkohol — Benzhydrol — wurde aus Benzin (Sdp. 70—90°) umkristallisiert. Nadeln, Schmp. 68°. Ausb. fast quantitativ.

Säure-Spaltung. 3 g Peroxyd wurden mit 15 ccm 10-proz. Schwefelsäure unter Rückfluß 15 Min. auf 100° erhitzt, das Reaktionsgemisch mit Na_2SO_4 gesättigt, abgekühlt und das Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Vertreiben des Äthers wurde der Rückstand 3-mal mit je 6 ccm Wasser ausgeschüttelt. Der ölige Teil (Benzaldehyd) wurde in etwa 5 ccm Methanol gelöst und mit einer gesättigten wäbr. Lösung von 2 g Semicarbazidhydrochlorid und 2.5 g Natriumacetat versetzt, das Semicarbazon abgesaugt, mit Wasser und dann mit kaltem Methanol gewaschen. Nadeln (aus heißem Methanol), Schmp. 221—222°. Der Mischschmelzpunkt mit Benzaldehydsemicarbazon (Schmp. 222°) ergab keine Erniedrigung. Ausb. 0.9 g.

Die ausgeschüttelte wäbr. Lösung von Phenol wurde durch ein nasses Filter filtriert, 2 g Natriumhydroxyd und 1 g Benzoylchlorid zugegeben und stark geschüttelt. Das abgeschiedene Phenylbenzoat (etwa 0.1 g) wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 68—69°. Der Mischschmelzpunkt mit Phenylbenzoat zeigte keine Erniedrigung.

Säure-Spaltung von Tetralinperoxyd.

16 g Tetralinperoxyd wurden in 80 ccm Alkohol gelöst und mit 10 g konz. Schwefelsäure sowie 10 ccm Wasser auf 80° erhitzt. Nach 1 Stde. wurden 100 ccm Wasser zugegeben, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Soda alkalisch gemacht. Dabei entstand viel dunkelbraunes in Soda unlösliches, aber in konz. Natronlauge lösliches Harz. Die von dem Harz abgessene Sodalösung wurde auf dem Wasserbad bis zur Trockne abgedampft und der Salzurückstand mit Alkohol im Soxhlet-Apparat extrahiert. Der vom Alkohol befreite Auszug lieferte 9 g Natriumsalz, sehr leicht löslich in Wasser und vermutlich zum größten Teil äthylschwefelsaures Natrium enthaltend. Nach dem Ansäuern wurde mit Essigester extrahiert. Aus dem Extrakt konnten 0.15 g γ -[*o*-Oxy-phenyl]-buttersäure isoliert werden. Nadeln. Schmp. 68° (Literaturangabe nach G. Schroeter¹⁶⁾: 68—69°).

Autoxydation von Inden.

464 g (4 Mol) frisch destilliertes Inden wurde unter Belichtung mittels Glühlampe bei 40—45° mit trockenem Sauerstoff geschüttelt. Licht einer Hg-Dampflampe ist wegen starker Förderung der Polymerisation nicht empfehlenswert. Nach 12 Stdn. waren etwa 12 l (0.5 Mol) Sauerstoff aufgenommen. Das Inden färbte sich dabei gelbgrün, und in der Inden-Lösung setzte sich ein gelber, flockiger Niederschlag (etwa 4 g) ab, der abfiltriert wurde und hochmolekular ist. Die klare Inden-Lösung wurde mit 100 g 25-proz. Natronlauge unter Kühlung geschüttelt, wobei sich die Lösung vorübergehend blau färbte und ein Teil der Lösung in die Lauge ging, ohne daß ein Natriumsalz ausfiel. Der in Lauge unlösliche Teil, der aus noch nicht umgesetztem Inden und Harz bestand, wurde nach dem Trocknen mit CaCl_2 im Wasserstrahlvak. von Inden befreit (etwa 390 g Inden wurden zurückgewonnen). Der Dest.-Rückstand (24 g) war ein braunes, zähes Harz, in Benzol und Essigester sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Beim Ver-

¹⁶⁾ C. 1933 I. 127; vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 562 827.

setzen von dessen Essigester-Lösung mit Alkohol fiel das Harz als amorphes Pulver aus, das nach der Analyse annähernd einem Produkt $[(C_9H_8)_2O]_n$ — also 2 Mol. Inden auf 1 Atom Sauerstoff — entspricht.

$C_{18}H_{16}O$. Ber. C 87.65, H 6.20. Gef. C 87.01, H 6.40.

Der I,augeauszug wurde mit Wasserdampf abgeblasen, um die emulgierten Indenreste zu entfernen, alsdann filtriert, um das durch Wasserdampf-Dest. gebildete Harz (etwa 3 g) zu beseitigen, mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und schließlich heiß filtriert. Auf dem Filter verblieb ein nach Zimt riechendes, dunkelbraunes Harz (etwa 20 g). Beim Abkühlen des Filtrats bildeten sich Krystalle, Schmp. 83° , die sich als Melilotsäure erwiesen (Literaturangabe: Schmp. $82-83^{\circ}$). Ausb. 17.7 g.

Die Säure geht bei $30-40^{\circ}$ im Hochvak. in das Lacton, 2-Oxo-chroman, über.

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.95, H 5.44. Gef. C 72.99, H 5.43.

Aus dem Filtrat von der Melilotsäure ließ sich *trans*-Hydrinden-glykol isolieren. Schmp. 158° (Literaturangabe: 158°). Ausb. 6 g.

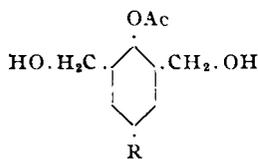
51. Alois Zinke und Erich Ziegler: Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung.

(Experimentell bearbeitet mit Elfriede Martinowitz, Herta Pichelmayer, Margarete Tomio, Helga Wittmann-Zinke und Sieglinde Zwanziger.)

[Aus d. Institut für Organ. Chemie u. d. Institut für Pharmazeut. Chemie d. Reichs-universität Graz.]

(Eingegangen am 16. Februar 1944.)

In der VIII. Mitteilung konnten A. Zinke¹⁾ und Mitarbeiter zeigen, daß in den bei Temperaturen bis etwa 170° gewonnenen Härtingsprodukten des *p*-Cyclohexyl-phenoldialkohols (I) vorwiegend Polyäther vorhanden sind. Der Nachweis gelang durch Verseifung der Harze mit Bromwasserstoff. Die Bromwerte der Verseifungsprodukte liegen nahe dem für das Dibromid des Dialkohols (I) berechneten, das ja quantitativ entstehen müßte, wenn ausschließlich Polyäther vorlägen. Auch das Ergebnis dieser Versuche spricht demnach dafür, daß sich im Anfangsstadium des Härtingvorgangs vorwiegend Ätherbrücken ausbilden.

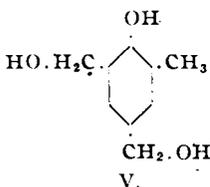


I, R = C_6H_{11} , Ac = H

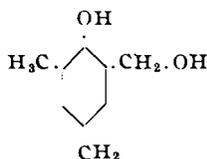
II, R = CH_3 , Ac = H

III, R = CH_3 , Ac = $O_2S.C_6H_4.CH_3$

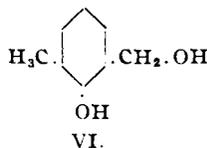
IV, R = C_6H_5 , Ac = H



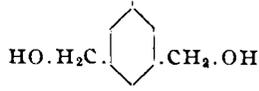
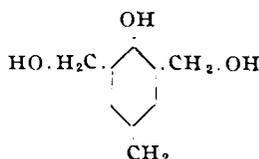
V.



VI.



VII.



¹⁾ A. Zinke, M. Tomio u. K. Lercher, B. **75**, 151 [1942].