

Tafel.

Zeit in Min.	Verbr. an 0.1-n.Jod in ccm	Aufspaltung in %
1	1.06	52.4
5	1.19	58.8
15	1.42	70.2
30	1.66	82.0
60	1.86	91.9
150	2.00	98.8

b) Saure Hydrolyse: 25 mg Dithioglykolid wurden mit 5 ccm 20-proz. Salzsäure 30 Min. bei einer Badtemp. von 130° unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit etwa 1 g NaOH und etwas konz. Natriumacetatlösung abgestumpft und in Ggw. von Eisessig die entstandene Thioglykolsäure jodometrisch bestimmt.

Vorgelegt 5 ccm 0.1-n.Jod, zurücktitr. mit 1.7 ccm 0.1-n.Thiosulfat: Verbr. an Jodlösung 3.3 ccm, entspr. einer 97.8-proz. Aufspaltung.

### 68. Leo Schulz und Wilh. Treibs: Über die Autoxydation aromatisch-olefinischer Verbindungen, I. Mitteilung.

[Aus d. Laborat. von Schimmel & Co. A. G. und d. Privatlaborat. von Dr. W. Treibs, Miltitz b. Leipzig.]

(Eingegangen am 18. März 1944.)

Die Fähigkeit organischer Verbindungen, unter Normalbedingungen und ohne Katalysatoren mit molekularem Sauerstoff zu reagieren, ist an bestimmte Mesomeriemöglichkeiten gebunden, die durch das Vorhandensein von Einzelelektronen (Radikalen), von einsamen Elektronenpaaren (Aldehyden) und von reaktionsfähigen Doppelbindungen, Methylen- und Methylgruppen, charakterisiert sind. Der Primärprozeß dürfte stets im Zustandekommen einer Anlagerungsverbindung des Sauerstoffmoleküls an das Substrat, eines ziemlich labilen Primärperoxyds verhältnismäßig geringer Lebensdauer, aber hoher Oxydationsfähigkeit, bestehen. K. Ziegler<sup>1)</sup> konnte für Radikale, G. Wittig<sup>2)</sup> für Benzaldehyd zeigen, daß diese Primärperoxyde befähigt sind, ihr locker gebundenes, aber durch die Anlagerung stark polarisiertes Sauerstoffmolekül an geeignete Acceptoren abzugeben.

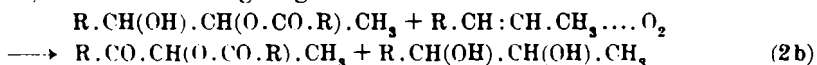
Außer durch benachbarte Doppelbindungen kann die Reaktionsfähigkeit einer Doppelbindung gegenüber molekularem Sauerstoff auch noch durch benachbarte aromatische Reste erhöht werden, wobei der Bau dieser Reste von maßgebendem Einfluß auf den Grad der Steigerung ist. Die grundlegenden Untersuchungen wurden am Anethol ausgeführt. Verwandte Verbindungen, z. B.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-anethol, Iso-safrol und *p*-Methoxy-stilben führen, soweit bisher festgestellt, zu gleichartigen Autoxydationsprodukten wie das Anethol. Ohne beschleunigende

<sup>1)</sup> A 479, 281 [1930]; 504, 162 [1933].

<sup>2)</sup> A 529, 142 [1937]; 536, 266 [1938].



men, dann trat neben Benzoessäure unter gleichzeitigem Verschwinden der Carbonylzahl eine erhebliche Menge von Anissäure auf. Letztere Säure lag demzufolge im schwerflüchtigen Anteil des autoxydierten Anethols nicht in Esterform vor, sondern mußte durch Molekülsplaltung einer alkaliunbeständigen Ketoverbindung gebildet worden sein. Auf Grund dieser Überlegungen konnte nunmehr als Ursache dieser Abwandlung das *p*-Methoxy-phenylacetoin in Form seiner Ester festgestellt und durch milde Verseifung und Oxydation mittels  $\text{FeCl}_3$  oder Phenylhydrazins zum charakteristischen, festen, gelben wasserdampf-flüchtigen  $\alpha$ -Diketon, dem Acetylanisoyl, identifiziert und mengenmäßig ermittelt werden. Mit Phenylhydrazin wurde zwar das Osazon nicht kristallisiert erhalten, wohl aber aus dem Reaktionsprodukt durch Salzsäurespaltung das reine Diketon. Demnach wird der nach 2 entstandene Anetholglykolmonoester durch angeregten Sauerstoff teilweise zum Ketolester weiteroxydiert. Das im autoxydierten Anethol mittels Bleitetraacetatspaltung stets nachweisbare und daraus auch in Substanz herausgearbeitete freie Anetholglykol verdankt demnach, zumindest teilweise, seine Entstehung folgender Reaktion:



Daß angeregter Sauerstoff Oxygruppen im Sinne vorstehender Gleichung 2b zu Ketogruppen zu oxydieren vermag, und daß Verbindungen mit olefinischer Seitenkette wie das Anethol und Isosafrol den molekularen Sauerstoff katalysatorartig auf Alkohole, besonders Benzylalkohol, zu übertragen vermögen, bewies die Autoxydation dieser Verbindungen in überschüssigem Benzylalkohol, wobei viel Benzaldehyd festgestellt wurde. Bei Zusatz niedrigmolekularer aliphatischer Alkohole fand sich ein erheblicher Teil der daraus entstandenen Aldehyde in den Autoxydationsprodukten in Acetalform vor.

Neben den durch die Gleichungen 1, 2, 2a und 2b veranschaulichten Reaktionsstufen fand bei der Autoxydation des Anethols noch Entmethylierung der Methoxygruppe, sowie Kernoxydation zu Phenolen (3) und anschließend Kernabbau (4) statt, Umsetzungen, die zur Entstehung von  $\text{C}'\text{O}_2$  führen.

Da die Abwandlungen 2a, 3 und 4 temperaturabhängig sind, mußte ihr Anteil an der Gesamtautoxydation durch Senkung der Reaktionstemperatur verringert werden. Experimentell steht dieser Senkung die damit verbundene starke Herabsetzung der Autoxydationsgeschwindigkeit entgegen, doch halfen uns hier die oben geschilderten Erfahrungen mit bei der Oxydation entstehenden (1) bzw. zugesetzten Aldehyden, die sich in Übereinstimmung mit den Versuchen von Wittig<sup>2)</sup> als ausgezeichnete Sauerstoffanreger erwiesen. Durch Zusatz von Benzaldehyd gelang es, die Autoxydationstemperatur um über  $100^\circ$  bis auf Zimmertemperatur zu senken, wobei der Aldehyd als echter Katalysator den molekularen Sauerstoff über sein labiles Anlagerungsprodukt hinweg und unter ständiger Regenerierung überträgt. Im Autoxydationsprodukt ist weder freie Benzoe- noch Anissäure nachweisbar, solange noch ursprüngliches Anethol vorhanden ist. Erst nach dessen völligem Verbrauch findet stürmische Oxydation des Benzaldehyds zur Benzoessäure unter gleich-

zeitigem Ansteigen der Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption statt. Demnach fangen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe den durch Anlagerung an das Benzaldehydmolekül polarisierten Sauerstoff ab. Wird die Einwirkung von Sauerstoff auf die Lösung des Anethols in Benzaldehyd bei hoher Temperatur (150°) vorgenommen, so wird Anissäure erhalten, aber nur die dem nach Spaltgleichung 2a zugleich entstehenden *p*-Methoxy-phenylaceton äquivalente Menge.

Außer den Abwandlungen 1 bis 4, die zu niedrigmolekularen Reaktionsprodukten führen, finden sich im autoxydierten Anethol stets noch in geringerer Menge dimere und höher molekulare Verbindungen, überwiegend in Esterform (5), die, soweit bisher festgestellt, durch spontane, zwischenmolekulare Verätherung des Anetholglykolmonoesters entstanden sind. Ihre Bildung kann durch Senkung der Autoxydationstemperatur oder durch Verdünnung eingeschränkt bzw. praktisch verhindert werden. Durch hydrierende Spaltung der Di- und Polyautoxydationsprodukte gelang es, diese teilweise bis zum Dihydroanethol  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  zu reduzieren, wodurch ihre Natur als Äther wahrscheinlich gemacht wird.

Die nachstehende Tafel gibt vergleichsweise den prozentualen Anteil der Einzelreaktionen 1 bis 5 an der Gesamtautoxydation des Anethols wieder, und zwar a) ohne Verdünnungsmittel und Aldehydzusatz bei 150°, b) ohne Aldehydzusatz in der zehnfachen Anisolmenge gelöst bei 150° und schließlich c) in der zehnfachen Benzaldehydmenge bei Zimmertemperatur:

Ausbeutentafel.  
In Äquivalenten je Mol. Ausgangsanethol.

	a	b	c
Anisaldehyd	0.03	0.33	0.23
<i>p</i> -Methoxy-phenylaceton	0.024	0.15	0.00
Anissäure frei	0.042	0.112	0.012
Essigsäure frei	0.014	0.112	
<i>p</i> -Methoxy-phenylacetoin	0.046	0.07	0.37
Anetholglykol (frei und verestert)	0.14	0.07	0.085
Dimere Autoxydationsprodukte	0.24	0.087	0.16
Anissäure verestert	0.32	0.15	0.03
Benzoessäure verestert	—	—	0.32
Phenole	0.064	0.08	0.02

Aus der Tafel ergeben sich folgende charakteristische Schlußfolgerungen: 1) Durch Zusatz neutraler Verdünnungsmittel wird bei 150° die Bildung di- und polymerer Autoxydationsprodukte (5) zurückgedrängt, die Spaltung des Primärperoxyds in aldehydische Bruchstücke und der Anetholglykolmonoester in *p*-Methoxy-phenylaceton und Säure begünstigt; 2) Zusatz von Benzaldehyd befördert bei Zimmertemperatur die Spaltung in aldehydische Bruchstücke und die Bildung des *p*-Methoxy-phenylacetoin bzw. seines Benzoessäureesters. Der Anetholglykolmonoester wird also bei der niedrigen Oxydationstemperatur nicht mehr in *p*-Methoxy-phenylaceton und freie Säure gespalten, sondern durch angeregten Sauerstoff zum Acyloinester weiter oxydiert.

Was die relative Oxydationsgeschwindigkeit der Styrol- und Stilbenderivate anbetrifft, so hängt sie vom Grade der Polarisierung

der olefinischen Doppelbindung durch benachbarte aromatische Reste ab. Unter gleichen Versuchsbedingungen wurde folgende Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt: Anethol >  $\alpha$ -Methyl-anethol > Isosafrol >  $\beta$ -Methyl-anethol > *p*-Methoxy-stilben. Durch einseitige Beanspruchung der olefinischen Doppelbindung (Anethol) wird diese also viel stärker polarisiert als durch zweiseitige gleichartige (*p*-Methoxy-stilben).

Die grundlegende Frage, ob für das Zustandekommen eines Autoxydationsprozesses der molekulare Sauerstoff oder das Substrat oder schließlich beide Reaktionspartner aktiviert werden müssen, läßt sich für die vorliegenden Versuche wie folgt beantworten: Ohne Sauerstoffüberträger ist zur Herbeiführung einer befriedigenden Reaktionsgeschwindigkeit thermische Polarisation des Substrates notwendig, wogegen in Anwesenheit von Aldehyden das Sauerstoffmolekül durch lockere Anlagerung an das Aldehydmolekül polarisiert und damit schon unter Normalbedingungen zur Addition an die reaktionsträge Doppelbindung befähigt wird. Es ist daher selbstverständlich, daß der Autoxydationsprozeß des Anethols und analoger Verbindungen ohne katalytisch wirksame Zusätze autokatalytisch erfolgt, indem die nach Gleichung 1 durch autoxydative Spaltung gebildeten Aldehyde den Sauerstoff zu aktivieren vermögen. Auch bei anderen Autoxydationsvorgängen dürfte die sogenannte Anlaufperiode auf ähnlichen Ursachen beruhen.

Eine Erhöhung des Sauerstoffdrucks bis auf 30 Atm. war auf die Autoxydationsgeschwindigkeit des Anethols ohne Einfluß, was gegen das Vorliegen von Kettenreaktionen spricht. Auch durch Belichtung konnte keine Beschleunigung der Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit festgestellt werden.

**Zusammenfassung:** Bei der Autoxydation des Anethols und verwandter Verbindungen sind anschließend an den Primärprozeß der Peroxydbildung zwei hauptsächliche Sekundärvorgänge festgestellt worden, nämlich 1) die oxydative Spaltung in zwei aldehydische Bruchstücke und 2) die Anlagerung dieser Aldehyde an das Peroxyd zu Glykolmonoestern, die ihrerseits durch angeregten Sauerstoff zu Acyloinestern weiteroxydiert werden können. Zugesetzte Aldehyde katalysieren die Autoxydationen und beteiligen sich außerdem je nach ihrer Menge am zweiten Sekundärprozeß.

### Beschreibung der Versuche.

A) Autoxydation des unverdünnten Anethols: Durch 1 Mol (148 g) auf 150° erhitztes Anethol wurde ein mittels Filterkerze verteilter kräftiger Sauerstoffstrom geleitet. Die exotherm und autokatalytisch beschleunigt verlaufende Oxydation war nach 8 Stdn. beendet. Die Sauerstoffaufnahme betrug 29 g, oder 1.81 Atome Sauerstoff je Mol Anethol. In einer hinter die Apparatur geschalteten Waschflasche wurde der übergelassene Acetaldehyd in Hydroxylaminhydrochloridlösung absorbiert und seine Menge titrimetrisch mittels  $n/2$ -Lösung (Indicator Bromphenolblau) ermittelt (0.196 Äquiv.). In einer weiteren Waschflasche wurden 1.45 g CO<sub>2</sub> mittels Barytlösung aufgefangen. Der aktive Wasserstoff (nach Zerewitinóff), nach Ausschütteln der freien Säuren und Phenole, stieg innerhalb 3 Stdn. auf 0.16 Äquiv. an und fiel dann infolge teilweiser Verätherung freier Oxygruppen auf 0.095 Äquiv. Vom autoxydierten Anethol wurden folgende Kennzahlen

ermittelt: Gehalt an Carbonylverbindungen 0.193 Äquiv., an freier Säure 0.057 Äquiv., an Estern 0.45 Äquiv.; davon Anissäureester 0.325 Äquiv., Essigsäureester 0.125 Äquiv., aktiver Wasserstoff nach Abzug der freien Säuren und Phenole 0.095 Äquiv.

B) Autoxydation des Anethols in Anisollösung: Ein Mol (148 g) Anethol in 12 Molen (1300 g) Anisol wurde bei 150° 10 Stdn. mit Sauerstoff behandelt. Die Kennzahlen des autoxydierten Anethols betragen: Säuregeh. 0.162 Äquiv., Estergeh. 0.15 Äquiv., Carbonylverb. 0.64 Äquiv., akt. Wasserstoff nach Abzug freier Säuren und Phenole 0.125 Äquiv.

C) Autoxydation des Anethols in Gegenwart von Benzaldehyd: Ein Mol (148 g) Anethol wurde wie in Vers. A bei 20° im Gemisch mit etwa 12 Molen Benzaldehyd (1300 g) 150 Stdn. mit Sauerstoff bis zur völligen Oxydation des Anethols behandelt, worauf infolge der nunmehr einsetzenden Autoxydation des Benzaldehyds zu Benzoesäure die bis dahin sehr geringe Säurezahl steil anstieg.

Aufarbeitung der Reaktionsprodukte: Die freien Säuren wurden mittels 10-proz. Sodalösung, die freien Phenole mittels 2-proz. wäbr. Natronlauge ausgewaschen. Hierauf wurden die flüchtigen Anteile mit Wasserdampf völlig abgeblasen. Das ausgeätherte Destillat wurde über eine Gasperlenkolonne oder eine Widmer-Spirale zerlegt in Anis- bzw. Benzaldehyd und in *p*-Methoxy-phenylaceton (Sdp.<sub>8</sub> 145°;  $d_{15}$  1.078;  $n_D^{20}$  1.530; Semicarbazone: Schmp. 175°; Oxim: Schmp. 72 bis 74°; Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden Derivaten des synthetisch hergestellten *p*-Methoxy-phenylacetons). Beim Autoxydationsvers. C (Anethol + Benzaldehyd) wurden vor der Wasserdampfdestillation 150 g Bariumcarbonat zwecks Verseifung des Ketolsters zugesetzt.

Die Hälfte des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Autoxydationsproduktes wurde zwecks Bestimmung des Gehalts an *p*-Methoxy-phenylaceton mit überschüss. wäbr. Ferrichloridlösung versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Es ging ein Gemisch von Anissäure und Diketon über, das mittels Sodalösung in die Komponenten getrennt wurde. Das Acetylanisoyl wurde durch Mischschmp. mit synthet. Diketon (Schmp. 44—45°) charakterisiert. Die andere Hälfte des nicht flüchtigen Autoxydationsproduktes wurde mit alkohol. Lauge verseift, um die Menge der esterartig gebundenen Anis- und Essigsäure zu bestimmen. In dem laugeunlöslichen Verseifungsprodukt ließ sich der Gehalt an Anetholglykol durch Bleitetraacetatspaltung, sowohl aus dem Verbrauch von Bleitetraacetat, als auch aus der Menge des hierbei entstandenen Anisaldehyds ermitteln. Das Anetholglykol konnte auch direkt krystallisiert durch fraktionierte Extraktion der Verseifungslaugen mit Äther gewonnen werden, bestand dann allerdings aus einem Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form<sup>3)</sup>. (Aus *p*-Methoxy-stilben, bei dem nur eine sterische Form des Glykols auftritt, konnte dieses aus dem autoxydierten *p*-Methoxy-stilben herausgearbeitete Glykol außer durch Analyse auch durch den Mischschmelzpunkt mit synthet. Glykol, Schmp. 115—116°, charakterisiert werden).

<sup>3)</sup> Beilsteins Handb. d. organ. Chemie Bd. VI, S. 1123 [1923].

Der schließlich nach der Wasserdampfdestillation, Verseifung und Bleitetraacetatbehandlung verbliebene laugeunlösliche Rückstand bestand, wenigstens zum Teil, aus dimolekularen Anetholglykoläthern, die bei der Druckhydrierung mit neutralem Nickelkatalysator bei 200° zur Hälfte in Dihydroanethol gespalten wurden. Ausbeutezahlen der Versuche s. die Tafel (S. 380).

### 69. Georg Jayme und Spyros Maris: Über die Oxydation der Cellulose mit gepufferten Perjodsäure und die Gewinnung von Abbauprodukten der oxydierten Cellulose.

[Aus d. Institut für Cellulosechemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 12. April 1944.)

In einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> wurde von uns schon im Jahre 1941 darauf hingewiesen, daß gepufferte Perjodsäure bei der Oxydation von Polysacchariden, wie Cellulose und Xylan, wesentlich höhere Ausbeuten an Oxydationsprodukten und deren Spaltstücken liefert als die ursprünglich von E. L. Jackson und C. S. Hudson<sup>2)</sup> für die Oxydation von Cellulose und Stärke verwandte nicht gepufferte Perjodsäure. Über den Verlauf der Oxydation des Xylans mit der gepufferten Säure und die Gewinnung von Spaltprodukten, wie Glyoxal, Methylglyoxal, *d*-Glycerinsäure, Glycerin und Glykol, aus dem oxydierten Pentosan ist dann von G. Jayme und M. Sätre<sup>3)</sup> ausführlich berichtet worden. In der Zwischenzeit hat die Perjodsäure weitgehende Anwendung gefunden, so zur Bestimmung der Konstitution von Zuckern und ihren Derivaten<sup>4)5)6)7)8)</sup>, zur quantitativen Bestimmung von Glycerin<sup>9)</sup>, von Methylpentosen<sup>10)</sup>, zur Unterscheidung von Aldosen und Ketosen<sup>11)</sup>, zur Konstitutionsermittlung von Disacchariden und Dextrinen<sup>12)</sup>, zur Unterscheidung von 1.3-, 1.4- und 1.6- Bindungen in Polysacchariden<sup>13)14)15)</sup>, zur Oxydation

1) G. Jayme, M. Sätre u. S. Maris, Naturwiss. 29, 768 [1941].

2) Journ. Amer. chem. Soc. 59, 2049 [1937]; 60, 989 [1938].

3) I. Mitteil. B. 75, 1840 [1942]; II. Mitteil. B. 77, 242 [1944]; III. Mitteil. B. 77, 248 [1944].

4) E. L. Jackson u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 62, 958 [1940].

5) E. L. Jackson u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 63, 1229 [1941].

6) A. E. Knauf, R. M. Hann u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 63, 1447 [1941].

7) P. Fleury u. J. Courtois, Compt. rend. Acad. Sciences 214, 366 [1942].

8) R. E. Reeves, Journ. Amer. chem. Soc. 63, 1476 [1941].

9) P. Bratford, W. D. Pohle, J. K. Günther u. V. C. Mehlenbacher, Oil and Soap 19, 189 [1942].

10) B. H. Nicolet u. L. A. Shinn, Journ. Amer. chem. Soc. 63, 1456 [1941].

11) Y. Khouvine u. G. Arragon, Bull. Soc. chim. France [5] 8, 676 [1941].

12) K. Ahlborg, Svensk kem. Tidskr. 54, 205 [1942].

13) V. C. Barry, Nature 152, 537 [1943].

14) V. C. Barry, T. Dillon u. W. Mc Gottrick, Journ. chem. Soc. London 1942, 183.

15) V. C. Barry, Journ. chem. Soc. London 1942, 578.