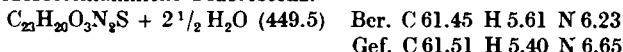
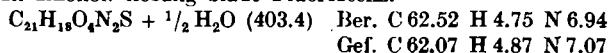


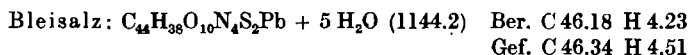
5-Phenyl-3-styryl-1-[*p*-sulfo-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (X): Die Säure bildet gelbe Schuppen vom Zersp. 255–258°. In alkohol. Lösung zeigt sie stärker als in Wasser eine grüne, fluoresceinähnliche Fluorescenz.



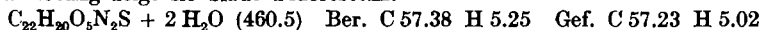
3-Phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-1-[*p*-sulfo-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (XI): Die freie Säure, aus dem Bleisalz durch Ausfällen des Bleis aus wäßr. Lösung mit Schwefelwasserstoff gewonnen, fällt bei genügender Konzentration farblos in feinkristalliner Form aus; Zersp. 235°. In alkohol. Lösung blaue Fluorescenz.



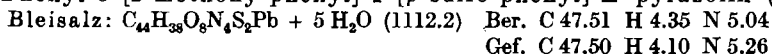
3-Phenyl-5-[2-oxy-3-methoxy-phenyl]-1-[*p*-sulfo-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (XII):



Die freie Säure bildet farblose blättchenförmige Kristalle vom Zersp. 200–205°; in alkohol. Lösung zeigt sie blaue Fluorescenz.

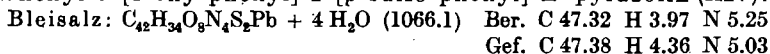


3-Phenyl-5-[2-methoxy-phenyl]-1-[*p*-sulfo-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (XIII):

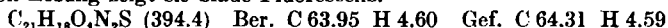


Die freie Säure bildet gelbbraune Kristalle vom Zersp. 230°; in äthylalkohol. Lösung zeigt sie blaue Fluorescenz.

3-Phenyl-5-[4-oxy-phenyl]-1-[*p*-sulfo-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (XIV):



Die freie Säure bildet hellgelbe blättchenförmige Kristalle, vom Zersp. 170°; in äthylalkohol. Lösung zeigt sie blaue Fluorescenz.



62. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, XV. Mitteil. *) : Über die Grignard-Reaktion und die Zerewitinoff-Bestimmung bei peroxydischen Verbindungen

[Aus dem Privatlaboratorium von Prof. Dr. W. Treibs, Miltitz]

(Eingegangen am 19. Januar 1951)

Grignard-Verbindungen können sich sowohl mit Hydroperoxyden wie mit Peroxyden umsetzen. Mit Hydroperoxyden gibt Methylmagnesiumhaloid zunächst 1 Mol. Methan in normaler Reaktion, dann 1 Mol. Äthan unter quantitativer Reduktion des Hydroperoxyds zum entsprechenden Alkohol. Peroxyde werden bei der gleichen Abwandlung unter Entbindung von 1 Mol. Äthan zu Glykolen reduziert. Die Zerewitinoff-Methode ist zur Unterscheidung beider Peroxydklassen nur mit Einschränkung verwertbar.

Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von Ahmet Mustafa¹⁾, der aus Photoperoxyden von 9.10-Diaryl-anthracen mit Phenylmagnesiumbromid die entsprechenden Glykole neben Diphenyl erhielt, veranlaßt uns, ausführlich

*) XII. Mitteil.: W. Treibs u. J. Schlegel, *Pharmaz.* 5, 303 [1950]; XIII. Mitteil.: W. Treibs u. J. Schlegel, *Fette und Seifen* 52, 549 [1950]; XIV. Mitteil.: W. Treibs u. M. Rothe, *B.* 84, 370 [1951]. ¹⁾ C. 1950 II, 2422.

über einige Ergebnisse einer grundsätzlichen Untersuchung über die Reaktion von Grignard-Reagenzien mit peroxydischen Verbindungen aus dem Jahre 1942 zu berichten. In einer Mitteilung²⁾ „Über die Gesamtanalyse des Autoxydationsgeschehens der Methylester ungesättigter Säuren mittels Alkylmagnesiumhaloiden“ teilten wir mit, daß die Umsetzung von Cyclohexenhydroperoxyd mit Phenylmagnesiumbromid zu Cyclohexenol und Diphenyl führt, und daß auch Ascaridol, ein 1,4-Peroxyd, Gas entwickelt. Über ähnliche Ergebnisse referierten wir auf einer Tagung in Straßburg 1943 und neuerdings anlässlich der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1950 in Frankfurt a. Main.

Bekanntlich wurde die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff allgemein zur Unterscheidung von Hydroperoxyden und Peroxyden bei Autoxydationsprozessen verwandt; aus den Ergebnissen werden öfters grundsätzliche theoretische Schlußfolgerungen gezogen; ohne daß diese analytische Methode zuvor an reinen Vertretern beider Peroxydklassen systematisch geprüft worden wäre. Nachdem uns neuerdings Ascaridol (II) in genügender Menge zur Verfügung stand, war auch die Voraussetzung einer vergleichenden präparativen Umsetzung gegeben, wobei als Hydroperoxyd-Vertreter frisch dargestelltes kristallisiertes Tetralin-hydroperoxyd (I) gewählt wurde. Wir bestimmten neben den Mengen stets auch die Dichten und damit zugleich die Molekular-Gewichte und Zusammensetzung der bei den Umsetzungen entbundenen gasförmigen Kohlenwasserstoffe durch eine einfache gravimetrische Methode.

Wurde eine Lösung von 0.10 Mol Tetralin-hydroperoxyd (I), $C_{10}H_{12}O_2$, langsam unter Wasserkühlung und Rühren in eine verd. Lösung von 0.50 Mol Methylmagnesiumbromid eingetragen, wobei zuerst Äthyläther, später auch Amyläther, Anisol und Dioxan als Lösungsmittel Verwendung fanden, so wurden 0.105 Mol Gas vom Mol.-Gew. 17.7 entwickelt (Methan: Mol.-Gew. 16). Als wir die gleiche Umsetzung schnell und ohne Kühlung vornahmen, wurden in ziemlich heftiger Reaktion 0.195 Mol Gas vom Mol.-Gew. 23.2 entbunden, das sowohl gegen konz. Schwefelsäure wie gegen Bromwasser gesättigt war, sich demnach aus äquimolekularen Mengen von Methan und Äthan zusammensetzte. Erhitzte man das Reaktionsprodukt des zuerst beschriebenen vorsichtigen Umsatzes, so entstanden 0.085 Mol eines gesättigten Gases vom Mol.-Gew. 29.3, das also aus reinem Äthan bestand.

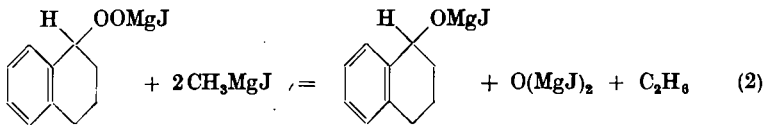
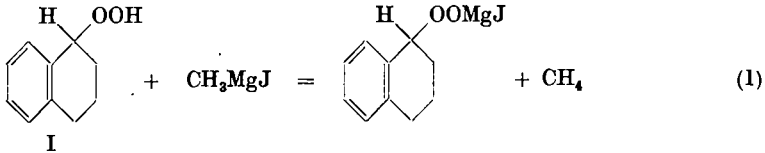
Das Umsetzungprodukt der Grignard-Reaktion wurde i. Vak. in 3 Anteile zerlegt, die sämtlich nach ihren Konstanten und Analysen aus reinem α -Tetralol, $C_{10}H_{12}O$, bestanden und keine nachweisbaren Ketonmengen enthielten. Demnach reduziert Grignard-Reagens bei höherer Temperatur Hydroperoxyde quantitativ zu Alkoholen nach dem Schema auf S. 440 oben.

Die Zerewitinoff-Bestimmung besitzt also für den analytischen Nachweis von Hydroperoxyden nur bedingte Geltung und muß in starker Verdünnung unter Vermeidung höherer Temperaturen vorgenommen werden.

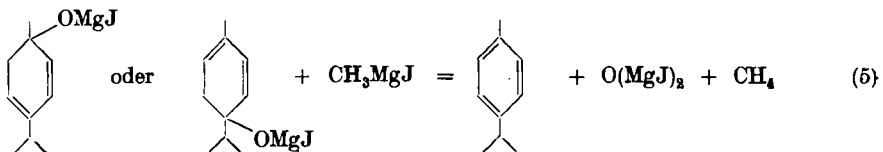
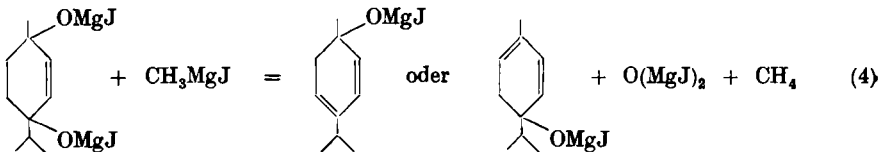
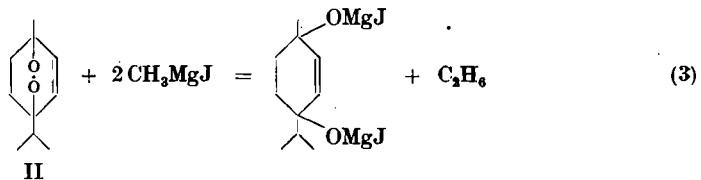
0.1 Mol stark verd. Ascaridol (II), $C_{10}H_{16}O_2$, aus Wurmsamenöl wurde bei Zimmertemperatur langsam unter Köhlen und Rühren in eine Lösung von

²⁾ W. Treibs, B. 75, 1164 [1942].

0.5 Mol Methylmagnesiumbromid eingetroppt, wobei sich nur 0.017 Mol Gas vom Mol.-Gew. 28.3 entwickelten. Als wir die gleiche Umsetzung schnell und ohne Kühlung durchführten, wurden äußerst stürmisch unter Entstehung weißer Nebel 0.097 Mol gesättigtes Gas vom Mol.-Gew. 29.3, also Äthan, entbunden, während in konz. Lösung 0.19 Mol Gas vom Mol.-Gew. 25.2, also ein fast äquimolekulares Gemisch von Methan und Äthan, entstand. In sehr konz. erhitzter Lösung wurden sogar 2.6 Mol Gas vom Mol.-Gew. 21.3 entwickelt.

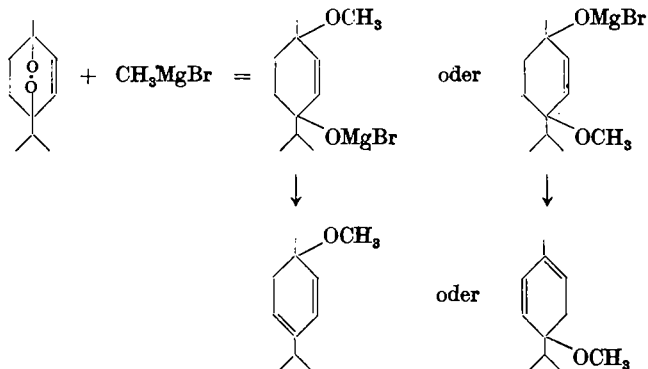


Das Reaktionsprodukt aus Methylmagnesiumbromid und Ascaridol wurde durch Destillation in ein ungesättigtes Glykol $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, einen ungesättigten Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ und *p*-Cymol, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, zerlegt. Der Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ und *p*-Cymol sind durch nachträgliche Dehydratation eines ungesättigten Glykols $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ entstanden. Ihr Anteil am Gesamtprodukt nahm mit der Menge des entwickelten Gases zu. Demnach ist auch die Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit Ascaridol ein Reduktionsprozeß, gefolgt von ein- oder zweistufiger Wasserabspaltung entsprechend folgendem Schema:

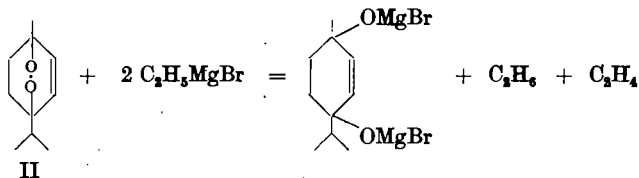


Die etwas niedrigen Werte des aktiven Wasserstoffs ließen vermuten, daß daneben noch eine zweite Abwandlung in geringem Maße eingetreten sei. Der Fehlbetrag wurde sowohl in der Alkohol-, wie in der Glykolfraction nach

Zeisel als Methoxyl nachgewiesen. Demnach wird Methylmagnesiumbromid als Nebenreaktion direkt an den peroxydischen Sauerstoff des Ascaridols nach folgendem Schema angelagert:



Da die beschriebene Abwandlung eine gewisse Analogie zur Kolbeschen Synthese von Paraffinkohlenwasserstoffen durch Elektrolyse von Carbonsäuren zeigt, untersuchten wir, ob sich entsprechend auch längere Paraffinkohlenwasserstoffe durch Umsetzung von Ascaridol mit Grignard-Verbindungen herstellen ließen. Bei Einwirkung des Peroxydes auf Äthylmagnesiumbromid wurde ein Gas vom Mol.-Gew. des Äthans (29 bis 30) erhalten, das sich teilweise in konz. Schwefelsäure löste und Bromlösung entfärbte. Statt des erwarteten Butans entstand demnach unter Disproportionierung des Äthylradikals ein Gemisch von Äthan und Äthylen:



Damit ist bewiesen, daß die Zerewitinoff-Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in der üblichen Ausführungsweise unter Erwärmen wenig geeignet für die Unterscheidung beider Arten peroxydischen Sauerstoffs ist. Nur wenn die Lösungen der Grignard-Verbindung und des Peroxyds in genügender Verdünnung vorsichtig zusammengegeben werden, und wenn jede Erwärmung unterbleibt, sind einwandfreie analytische Aussagen möglich. Immer aber wird sich eine zusätzliche Bestimmung der Gasdichten der Kohlenwasserstoffe empfehlen. Die zahlreichen bisherigen Untersuchungen über Autoxydations- und Trocknungsprozesse mit z. Tl. weitreichenden theoretischen Schlußfolgerungen dürften diesen analytischen Bedingungen wohl nur selten genügt haben.

Wir weisen nochmals nachdrücklich darauf hin, daß die bisher einzige Methode zur einwandfreien analytischen Unterscheidung von Hydroperoxyden und Peroxyden die Umsetzung mit Bleitetraacetat nach P. Criegee ist. Wir

dabei Sauerstoff entwickelt, so liegt ein Hydroperoxyd vor, dagegen ein Peroxyd, wenn dies nicht der Fall ist. Im Gegensatz zu englischen und amerikanischen Veröffentlichungen, auch noch der letzten Zeit, die unsere früheren Angaben unberücksichtigt ließen, betonen wir nochmals, daß weder in den Estern der 1.3-mehrfach-ungesättigten Fettsäuren, wie der Eläostearinsäure, noch in denen der 1.4-mehrfach-ungesättigten Säure, wie der Linol-, Linolen- und Hexaensäure, nach vorsichtiger unkatalysierter Autoxydation bei Zimmer-temperatur in den ersten Oxydationsstadien hydroperoxydischer Sauerstoff nachweisbar ist.

Für Überlassung des Ascaridols sind wir der Firma Schimmel in Miltitz zu Dank verpflichtet. Die Mikro-Analysen wurden von Hrn. Dr. Kautz in Freiburg ausgeführt.

Beschreibung der Versuche

Gasdichte- und Mol.-Gew.-Bestimmung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe: Die bei den Grignard-Reaktionen entwickelten Kohlenwasserstoffe wurden zunächst über Quecksilber, später über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen, in Spiralwaschflaschen durch Kühlung mittels eines Aceton-Trockeneis-Gemisches, oder, wenn gesättigt, mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Die Dichtebestimmung erfolgt in einer cylindrischen Glasröhre mit Schliffkappe und Hahn von etwa 100 ccm, deren Rauminhalt durch Füllung mit dest. Wasser ermittelt wurde. Die Röhre wurde zunächst ausgepumpt, dann mit trockener Luft gefüllt gewogen. Die Dichten wurden sowohl auf das Vak., wie auf Luft als Vergleichssubstanz bezogen errechnet.

Tetralin-hydroperoxyd (I) und Methylmagnesiumbromid: Von den zahlreichen durchgeführten Versuchen sei nur einer eingehend beschrieben: 16.4 g ($1/10$ Mol) durch Autoxydation von Tetralin bei 50° frisch dargestelltes, umkristallisiertes Tetralin-hydroperoxyd wurde mit 20 ccm wasserfreiem Lösungsmittel (Äther, Anisol, Amyläther) verdünnt ohne Kühlung unter Rühren ziemlich schnell in eine Grignard-Lösung aus 12 g Magnesium, 150 ccm Lösungsmittel und gasförmigem Methylbromid eingetropt, wobei 4300 ccm Gas (0.18 Mol) vom Mol.-Gew. 23.2 entwickelt werden, das sich gegen konz. Schwefelsäure und Brom gesättigt verhielt. Es lag demnach ein fast äquimolekulares Gemisch von Methan und Äthan vor.

Das Umsetzungsprodukt wurde mit Eis und Schwefelsäure zersetzt, mit Lauge und Wasser gewaschen und nach Abdestillieren des Lösungsmittels in 3 Fraktionen zerlegt, die bei 9 Torr zwischen 113 und 117° übergangen und die gleichen physikalischen Konstanten zeigten; d_4^{20} 1.0928; n_D^{20} 1.56278; Carbonyl war nicht nachweisbar.

$C_{10}H_{12}O$ (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 81.33 H 8.37 akt. H (Zerewit.) 0.97 Äquiv.

Ascaridol (II) und Methylmagnesiumbromid: a) Die Lösung von 17 g ($1/10$ Mol) frisch dest. Ascaridol (Sdp.₄ 93°, d_4^{20} 1.0079, α_D^{20} : $-4^{\circ}14'$, n_D^{20} 1.47431) in 75 ccm Lösungsmittel (Äther, Anisol, Amyläther) wurde ziemlich schnell zur Grignard-Lösung aus 12 g Magnesium, 150 ccm Lösungsmittel und Methylbromid getropft, wobei unter heftiger Reaktion 2060 ccm gesätt. Gas (0.09 Mol) vom Mol.-Gew. 28.87 (Äthan 30) entwickelt wurden.

Das Umsetzungsprodukt wurde vorsichtig mittels Ammoniumchlorids und Eis zersetzt, da in Ggw. von Mineralsäuren teilweise Wasserabspaltung eintrat, und nach Abdampfen des Lösungsmittels sorgfältig bei 12 Torr zerlegt:

1.) 110–115° (5 g).

$C_{10}H_{16}O$ (152.2) Ber. C 78.89 H 10.52
Gef. C 79.23 H 10.81 OCH_3 (Zeisel) 2.8 akt. H 0.87 Äquiv.

2.) 142–146° (8 g) zieml. viscose Flüssigkeit, d_4^{24} 1.0123, α_D^{20} : ± 0 , n_D^{20} 1.48426.

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.2) Ber. C 70.55 H 10.65
Gef. C 70.88 H 10.69 OCH_3 (Zeisel) 1.3 akt. H 1.89 Äquiv.

b) Zur Grignard-Lösung aus 12 g Magnesium, 150 ccm Äther und Methylbromid wurden unter Rühren und ohne Kühlung 17 g Ascaridol, mit 17 ccm Äther verdünnt, eingetropfelt. Jeder Tropfen verursachte unter Zischen und Aufsieden Gasentwicklung und weiße Dämpfe. Das Gas wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser und mittels konz. Schwefelsäure von Äther befreit und getrocknet: 4300 ccm (fast 0.18 Mol) vom Mol.-Gew. 23, also ein annähernd äquimol. Gemisch von Methan und Äthan. Das Umsetzungsprodukt wurde wie unter a) beschrieben aufgearbeitet, und bei 9 Torr in 3 Fraktionen zerlegt:

- 1.) 70–85° (3 g): intensiv gelb, teilweise in konz. Schwefelsäure unlöslich; Cymolgeruch.
- 2.) 114–119° (5 g): d_4^{20} 0.9558, α_D^{20} : $-0^{\circ}25$, n_D^{20} 1.48214, akt. H 0.82 Äquiv.
- 3.) 140–143° (6 g), viscos: d_4^{20} 1.0210, α_D^{20} ± 0 , n_D^{20} 1.4863, akt. H 1.83 Äquiv.

Ascaridol (II) und Äthylmagnesiumbromid: Zur Grignard-Lösung aus 12 g Magnesium und 50 g Äthylbromid in 150 ccm Äther, die zum Sieden erhitzt wurde, ließ man innerhalb 30 Min. 17 g Ascaridol mit 25 ccm Äther verdünnt eintropfen, wobei jeder Tropfen heftige Reaktion und weiße Dämpfe verursachte. Es wurden 3645 ccm (0.16 Mol) Gas vom Mol.-Gew. 30.11 (Äthan 30) entwickelt, wovon 1568 ccm durch konz. Schwefelsäure absorbiert wurden; Mol.-Gew. des Restgases 29.82. Es lag also ein fast äquimolekulares Gemisch von Äthan und Äthylen vor.

Die fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes zeigte ein ähnliches Ergebnis wie die Umsetzung von Ascaridol mit Methylmagnesiumchlorid.

63. Karl Freudenberg und Günter Gehrke: *p*-Cumaralkohol und sein Dehydrierungspolymerisat

[Aus dem Chemischen Institut und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg]

(Eingegangen am 21. Januar 1951)

Der *p*-Oxy-zimtalkohol (*p*-Cumaralkohol) und sein β -Glucosid wurden synthetisiert. Aus dem Alkohol entsteht mit Pilz-Dehydrogenase ein ligninartiges Dehydrierungspolymerisat, das dem aus Coniferylalkohol entspricht, aber kein Methoxyl enthält.

Im Lignin ist bisher hauptsächlich die Guajacyl- und Syringyl-Komponente festgestellt worden. Der *p*-Oxy-phenyl-Rest ist nur in einzelnen Fällen angetroffen worden. M. Phillips und M. J. Goss¹⁾ haben bei der Methylierung von Lignin aus Maisspindeln und der nachherigen Oxydation Anissäure erhalten. Beim Abbau des Lignins aus Pappeln haben B. Rasso und P. Neumann²⁾ *p*-Oxy-benzoesäure gefunden. W. Fuchs gibt *p*-Oxy-benzoesäure als eines der Produkte der Kalischmelze von Fichtenlignin an³⁾.

Vor kurzem wurde die Vermutung ausgesprochen⁴⁾, daß das Defizit an Methoxyl, das am Fichtenlignin beobachtet wird, von einer methoxylfreien Komponente aus der Reihe des *p*-Cumaralkohols oder des Kaffeealkohols (Dioxyzimtalkohols) herrühren könnte.

Wir haben daher den *p*-Cumaralkohol synthetisiert und aus ihm durch enzymatische Dehydrierung ein methoxylfreies ligninartiges Dehydrierungs-

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1518 [1932], 55, 3466 [1933].

²⁾ Wbl. Papierfabr. 1935, Sonder-Nr. 25–31 (C. 1936 I, 2748).

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 58, 673 [1936].

⁴⁾ K. Freudenberg u. W. Heimberger, B. 83, 521 [1950].