

Nebenprodukte der Autoxydation

ω,ω -Dimethyl-styrylcarbinol (XVI): Der Alkohol ließ sich mit Benzoylchlorid nicht verestern, sondern spaltete Wasser ab. Er reagierte gegen Kaliumpermanganatlösung ungesättigt.

$C_{11}H_{16}O$ (164.2) Ber. C 81.48 H 8.64 Gef. C 81.24 H 8.71

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Amylätber, 78.0 mg Sbst.)

Ber. f. 1 OH 10.8 ccm CH_4 (0°/760 Torr) Gef. 10.6 ccm CH_4 (0°/760 Torr).

Epoxy-carbonsäure XXI: Schmp. 117–118°, Sdp._{0.1} 90°. Die krist. Säure war gegen Permanganat beständig; Brom in Tetrachlorkohlenstoff wurde nicht entfärbt. In heißem Wasser und Natriumcarbonatlösung gut, in Äther und Chloroform mäßig löslich.

$C_{11}H_{12}O_3$ (192.2) Ber. C 68.75 H 6.25

Gef. C 68.54 H 6.49 Mol.-Gew. 196 (in Bzl.)

Äquiv.-Gew. Ber. 192, Gef. 196 (mit $n/_{10}$ NaOH titriert). (Indikator: Phenolphthalein).

Die Prüfungen auf Ketogruppen mit *p*-Nitrophenylhydrazin bzw. Semicarbazid, auf phenolische OH-Gruppen mit $FeCl_3$ -Lösung, auf α -Oxysäure nach H. Meyer (Mangan-(III)-oxyhydrat)¹⁷) und auf β -Oxysäure durch Wasserabspaltung verliefen negativ. Mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin wurde ein krist., halogenhaltiges Benzoyl-Anlagerungsprodukt erhalten.

$C_{18}H_{15}O_8N_2Cl$ (422.7) Ber. C 51.30 H 3.56 Cl 8.40 Gef. C 52.26 H 4.42 Cl 7.38

(Die höheren Werte für C und H entstanden durch leicht erfolgende HCl-Abspaltung).

87. Heinrich Hock und Max Siebert: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XIX. Mitteil.*): Über Peroxyde aus 1-Phenyl-cyclohexen-(1) und $\Delta^{1,1'}$ -Dicyclohexenyl

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie Clausthal]

(Eingegangen am 18. Februar 1954)

Die Autoxydation der zwei untersuchten Kohlenwasserstoffe führte in beiden Fällen durch 1.4-Addition an das Diensystem zu stabilen Ringperoxyden. Gleichzeitig wurden durch substituierende Addition in Nachbarschaft zur Doppelbindung und Verknüpfungsstelle der Ringe auch Hydroperoxyde gebildet.

Die nachfolgenden Untersuchungen befassen sich mit der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, in denen die für die Sauerstoff-Addition in Frage kommenden konjugierten Doppelbindungen sich in zwei durch eine einfache Bindung miteinander verknüpften Ringen befinden. Über entsprechende Untersuchungen an kondensierten Ringsystemen, wie sie im 1.2-Dialin¹⁾ oder im Inden²⁾ vorliegen, wurde bereits früher berichtet und gezeigt, daß hierbei ausschließlich 1.4-Addition des Sauerstoffes erfolgt.

1-Phenyl-cyclohexen-(1) (I)

Dieser Kohlenwasserstoff (I), ein Beispiel für ein konjugiertes aromatisch-cyclo-olefinisches Diensystem, verhielt sich bei der Autoxydation ähnlich wie

¹⁷⁾ H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung, 6. Aufl., Springer Verlag Wien, 1938, S. 511.

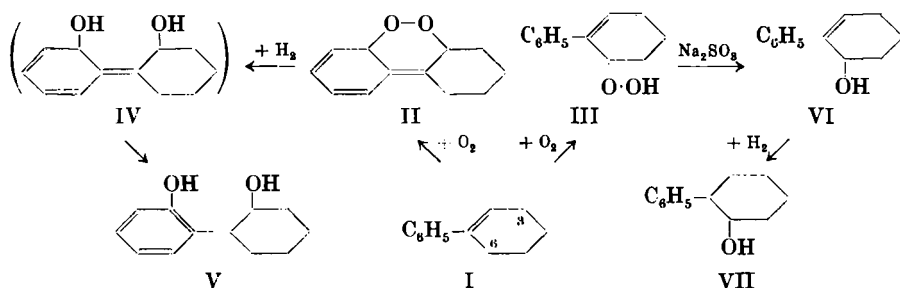
*) XVIII. Mitteil.: H. Hock u. M. Siebert, Chem. Ber. 87, 546 [1954], voranstehend. ¹⁾ H. Hock u. F. Depke, Chem. Ber. 84, 122 [1951].

²⁾ H. Hock u. F. Depke, Chem. Ber. 83, 317 [1950].

das β -Isopropyl-styrol³⁾. Zur Autoxydation wurde bei 35–40° während 96 Stdn. Sauerstoff durchgeleitet, wonach der Gehalt an Peroxyden etwa 45% betrug, die im wesentlichen als monomeres Ringperoxyd (II) und als Hydroperoxyd (III) vorlagen. Letzteres zersetzte sich z.Tl. schon beim Abdestillieren des nichtautoxydierten Phenyl-cyclohexens bei Badtemperaturen unter 100°, so daß sich im Destillat der zugehörige Alkohol VI sowie geringe Mengen des entsprechenden Ketons nachweisen ließen. Der im wesentlichen die beiden Peroxyde enthaltende Rückstand mit wenig polymerem Peroxyd ließ sich durch weitere Destillation nicht trennen. Durch zweifache chromatographische Adsorption war es möglich, das Hydroperoxyd auf mindestens 65% anzureichern. Zur Isolierung des Ringperoxydes aus dem Destillationsrückstand wurde das beigemengte Hydroperoxyd nach Reduktion mit Natriumsulfit als Alkohol (VI) mit wäßrigem Methanol extrahiert und schließlich das verbliebene Ringperoxyd vom Polymeren mit Hilfe eines Äther/Petroläther-Gemisches (1:5) befreit. Aus den Ausbeuten an Ringperoxyd und Alkohol ergab sich ein Verhältnis von Ring- zu Hydroperoxyd wie 3:2.

Zum Bildungsmechanismus des Ringperoxyds, $C_{12}H_{14}O_2$ (II), wird auf die Ausführungen beim α -Methyl-styrol³⁾ verwiesen. Es wurde als schwach gelbes, viskoses Öl erhalten, das, ähnlich dem Ringperoxyd aus β -Isopropyl-styrol, bis gegen 115° thermisch beständig war. Aus den einschlägigen Mol.-Refraktionen ergab sich für die O_2 -Gruppe das Inkrement 4.26. Die Konstitution gemäß Formel II zeigt sich auch im ungesättigten Verhalten gegen Permanganat und Brom. Die Bromaufnahme betrug allerdings nur ungefähr 60% der für eine Doppelbindung berechneten Menge.

Bei der Hydrierung mit Palladiumsol in Eisessig ging das Ringperoxyd II unter Wanderung der intercyclischen Doppelbindung und Rückbildung des aromatischen Ringes glatt in das Diol V über. Das schwach gelb-braune, flüssige, in Lauge lösliche Diol gab die Eisen(III)-chlorid-Reaktion.



Für die Stellung der Peroxy-Gruppe im isomeren Hydroperoxyd, $C_{12}H_{14}O_2$ (III), kommen, bei 1.2-Stellung der Doppelbindung, die C-Atome 6 und 3 des Kohlenwasserstoffs I in Frage, wobei C-Atom 6 zufolge der Nachbarschaft des Phenylrestes bevorzugt ist. Bei der Reduktion des angereicherten Hydroperoxydes mit Natriumsulfit entstand der noch unbekannt ungesättigte

³⁾ Vergl. die XVIII. Mittelteil.*).

Alkohol VI, der durch Vakuumdestillation kristallin erhalten wurde (Schmp. 58–59°). Durch Hydrierung mit Palladiumsol in Eisessig ließ er sich in das bekannte 1-Phenyl-cyclohexanol-(2) (VII) vom Schmp. 52° überführen⁴⁾, während das isomere 1-Phenyl-cyclohexanol-(3) erst bei 81° schmilzt⁵⁾. Damit ist die Stellung der Hydroperoxyd-Gruppe gesichert.

Die Darstellung einer Natriumperoxy-Verbindung des Hydroperoxyds gelang ebensowenig wie bei den übrigen von uns untersuchten olefinischen Hydroperoxyden.

$\Delta^{1,1'}$ -Dicyclohexenyl (VIII)

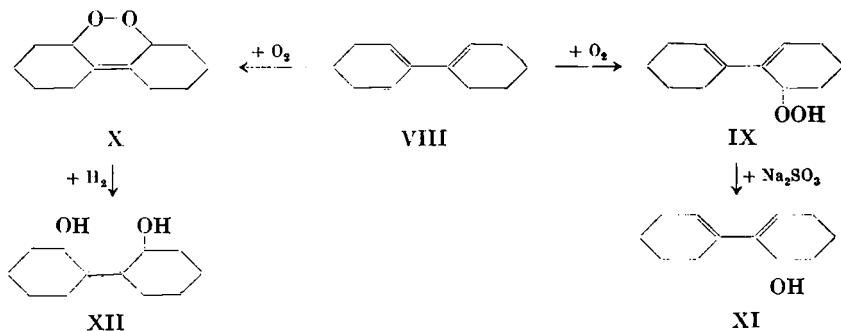
Die Autoxydation bei 45–50° mit Sauerstoff im „Durchleitverfahren“ ergab nach 240 Stdn. 43 % sauerstoffhaltige Produkte. Mit fortschreitender Reaktion wurden die Gemische hochviskos.

Die Peroxyd-Reaktionen mit Eisenrhodanid und Eisenpentacarbonyl verliefen sehr heftig. Nach J. A. C. Yule und C. P. Wilson⁶⁾ wurden 31 % Gesamtperoxyd titriert. Bei der Titration auf Hydroperoxyd nach R. Criegee mit Bleitetraacetat wurden wiederum schwankende Werte³⁾ gefunden.

Es wurde zunächst versucht, das monomere Ringperoxyd, $C_{12}H_{18}O_2$ (X), durch Destillation zu gewinnen. Nach Abtrennen von 57 % Ausgangsmaterial wurden bei 104–105°/0.1 Torr nur 4 % reines Ringperoxyd erhalten; der größte Teil zersetzte sich also. Wurde jedoch das beigemengte Hydroperoxyd IX vor der Destillation mit Natriumsulfit zum Alkohol XI reduziert und dieser mit Methanol extrahiert, so ließen sich fast 8 % reines Peroxyd X isolieren. Beim Zusatz von Petroläther zum rohen Autoxydationsprodukt fielen neben monomerem Peroxyd auch erhebliche Mengen polymerer Produkte aus.

Das farblose, flüssige Ringperoxyd verbrannte in der Flamme lebhaft ohne zu verpuffen, entfärbte Permanganat in Aceton und nahm bei der Titration mit Brom 60 % der für eine Doppelbindung berechneten Menge auf. Das Refraktionsinkrement der O_2 -Gruppe betrug 4.39.

Zum Bildungsmechanismus des Ringperoxydes wird auf das beim α -Methylstyrol³⁾ Gesagte verwiesen.



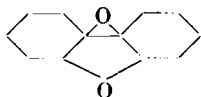
⁴⁾ J. v. Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3670 [1922].

⁵⁾ A. W. Crossly u. N. Renauf, J. chem. Soc. [London] 107, 608 [1915].

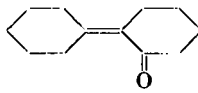
⁶⁾ Ind. Engng. Chem. 28, 1254 [1931].

Die katalytische Hydrierung des monomeren Ringperoxydes mit Palladiumsol in Methanol lieferte ein nicht kristallisierendes Gemisch stereomerer Diole (XII), in denen die intercyclische Doppelbindung zwischen den Ringen nicht hydriert war.

Das Ringperoxyd X ist thermisch außergewöhnlich stabil. Erst ab 130° trat merkliche Zersetzung unter Verfärbung ein. Aus dem Rückstand ließ sich mit Methanol ein braunes, zähflüssiges Produkt der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_2$ gewinnen, das Kaliumpermanganat nicht entfärbte und keine Oxy- und Keto-Gruppen-Reaktionen zeigte. Wahrscheinlich handelt es sich um 1.1'; 2.2'-Dioxido-dicyclohexyl (XIII), das in Analogie zur Umlagerung des Ascaridols⁷⁾ entstanden sein dürfte.



XIII



XIV

Nach Behandlung des Peroxydes X mit Schwefelsäure ließ sich bei der Vakuumdestillation in 17-proz. Ausbeute 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) (XIV) gewinnen. Es wurde durch sein Semicarbazon⁸⁾ identifiziert. Das Keton ist äußerst unbeständig und lagert sich schon bei 105° in das isomere 1-Cyclohexenyl-cyclohexanon-(2) um⁸⁾, das daher auch neben XIV entstanden sein wird und dessen Kristallisation verhinderte.

Die Ausbeute an dem zugehörigen Alkohol (XI) bei der oben erwähnten Reduktion des Hydroperoxyds IX mit Sulfit ließ auf einen ungefähren Gehalt von 15% Hydroperoxyd im rohen Autoxydat schließen. In Verbindung mit dem titrimetrisch gefundenen Gesamt-Peroxydgehalt ergab sich ein Verhältnis von Ring- zu Hydroperoxyd wie etwa 1:1. Die Konstitution sowohl des Hydroperoxyds als auch des Alkohols steht wegen der völligen Analogie zu den Ergebnissen beim 1-Phenyl-cyclohexen-(1) (siehe oben) außer Zweifel.

Der Anteil der im Verlauf der Autoxydation entstandenen polymeren Peroxyde ließ sich wegen der bei der Aufarbeitung eintretenden Zersetzung nicht eindeutig ermitteln.

Beschreibung der Versuche

1-Phenyl-cyclohexen-(1) (I)

Darstellung des Phenylcyclohexens: In Anlehnung an S. Nametkin⁹⁾ wurden unter Eiskühlung zu aus 60 g Brombenzol und 9 g Magnesium in Äther erhaltenem Phenylmagnesiumbromid 37 g Cyclohexanon in schneller Tropfenfolge gegeben, 30 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, mit Eis gekühlt und mit 5*n*HCl zersetzt. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde das Phenyl-cyclohexanon durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp.₆ 118°. Ausb. 57 g (entspr. 84% d.Th.)

Das Phenylcyclohexanol wurde mit 60 g 50-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3–4 Stdn. unter häufigem kräftigen Umschütteln erhitzt und aus der abgetrennten leichteren Schicht das 1-Phenyl-cyclohexen-(1) (I) durch Destillation gewonnen. Sdp.₆ 108°. Ausb. 35 g (69% d.Th.).

Autoxydation: 35 g Kohlenwasserstoff wurden bei 35–40° nach dem „Durchleitverfahren“ mit Sauerstoff 96 Stdn. autoxydiert. Proben des Reaktionsgemisches wurden mit $Fe(SCN)_2$ und $Fe(CO)_5$ geprüft und an der Zunahme der Intensitäten der beiden Reaktionen der jeweilige Peroxydgehalt roh geschätzt.

⁷⁾ G. O. Schenck, Apotheker-Ztg. 1, 3 [1948].

⁸⁾ J. Reese, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 384 [1942].

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1805 [1923].

Gesamtperoxydgehalt nach J.A.C.Yule und C.P.Wilson⁶): 40 mg autoxydierte Lösung verbr. 19.6 ccm 0.01 *n* TiCl₃, entspr. 18.6 mg bzw. 46% Peroxyd.

Isolierung und Eigenschaften des Ringperoxydes II: Bei 1 Torr und Badtemperaturen unter 100° wurden 21 g, entspr. 60% Kohlenwasserstoff abdestilliert. Der Rückstand reagierte mit Fe(SCN)₂ sehr kräftig, dagegen mit Fe(CO)₅ wesentlich schwächer als vor der Destillation. Zur Entfernung des Hydroperoxydes wurde das verbliebene Peroxydgemisch (14 g, entspr. 40%) mit 140 ccm 30-proz. wäbr. Natriumsulfitlösung 10 Stdn. bei Zimmertemperatur und anschließend 2 Stdn. bei 70–80° kräftig gerührt, wonach die Reaktion mit Fe(CO)₅ negativ war. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und der Äther verdampft. Mit wäbr. 70-proz. Methanol wurden 4.9 g, entspr. 14%, 1-Phenyl-cyclohexen-(1)-ol-(6) (VI) (s. unten) extrahiert. Mit Äther/Petroläther (1:5) wurde das monomere Ringperoxyd II vom ungelöst bleibenden polymeren Peroxyd abgetrennt und nach Verdampfen des Lösungsmittels rein erhalten. Ausb. 8.4 g (24%). Der ungelöste Anteil, überwiegend polymeres Peroxyd, betrug 0.7 g, entspr. 2% Ringperoxyd.

C₁₂H₁₄O₂ (190.2) Ber. C 75.79 H 7.37

Gef. C 75.75 H 7.19 Mol.-Gew. 192, 198 (in Bzl.)

*d*₄²⁰: 1.138; *n*_D²⁰: 1.569 *M*_D Peroxyd Gef. 54.70

*M*_D Kohlenwasserstoff Ber. 50.44

*M*_D - O·O - Gef. 4.26

Das schwach gelbe Ringperoxyd entfärbte Permanganat in Aceton sehr schnell und war gegen 20-proz. Natronlauge bei Zimmertemperatur beständig.

Titration mit Brom: 190 mg Peroxyd verbrauchten 96 mg Brom in Tetrachlorkohlenstoff, entspr. 60% d.Th., ber. für eine Doppelbindung. Bei weiterer Bromzugabe trat Bromwasserstoff-Abspaltung ein.

Hydrierung: 2 g Peroxyd in 40 ccm Eisessig wurden mit 5 ccm Palladiumsol bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 36 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme beendet. Nach Filtrieren und Verdampfen des Eisessigs i. Vak. verblieben 1.52 g (76% d.Th.) [1-Oxyphenyl]-cyclohexanol-(2) (V).

C₁₂H₁₆O₂ (192.2) Ber. C 75.00 H 8.35 Gef. C 75.16 H 8.85

Das zähflüssig, braungefärbt erhaltene Diol roch phenolähnlich, war gegen Permanganat in Aceton beständig, in Lauge löslich und mit Säuren wieder fällbar. Die wäbr. Lösung gab mit Eisen(III)-chlorid gelbgrüne Färbung.

Chromatographische Adsorption: 5 g Peroxydgemisch, gelöst in 20 ccm absol. Äther, wurden auf eine 25 cm lange, mit 20 ccm Äther benetzte Säule (ø 1 cm) aus Aluminiumoxyd nach Brockmann gegeben. Mit weiteren 10 ccm Äther wurde überwiegend Ring- und mit 20 ccm Methanol hauptsächlich Hydroperoxyd eluiert. Nach Verdampfen des Methanols verblieben 600 mg, entspr. 12%, Hydroperoxyd III (etwa 65-proz., s. unten). Reaktion mit Fe(CO)₅ sehr kräftig.

Reduktion des Hydroperoxydes III: Zu 100 ccm 30-proz. Natriumsulfitlösung wurden unter Kühlung 3 g des wie oben gewonnenen angereicherten Hydroperoxydes III gegeben, mehrere Stunden bei Zimmertemperatur und zuletzt kurze Zeit bei 60° gerührt. Alsdann wurde ausgeäthert, die Ätherlösung getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und durch Vak.-Destillation 1-Phenyl-cyclohexen-(1)-ol-(2) (VI) isoliert. Ausb. 1.95 g; demnach war also das umgesetzte Hydroperoxyd mindestens 65-prozentig. Verb. VI erstarrte beim Erkalten in farblosen Nadeln und entfärbte Permanganat in Aceton. Sdp._{0.1} 110–112°, Schmp. 58–59° (aus Methanol).

C₁₂H₁₄O (174.2) Ber. C 82.76 H 8.04 Gef. C 82.89 H 8.19

Aktiver Wasserstoff n. Zerewitinoff (Amyläther, 87 mg Sbst.)

Ber. f. 1OH 11.2 ccm Methan (0°/760 Torr)

Gef. 11.6 ccm Methan (0°/760 Torr).

Katalytische Hydrierung des 1-Phenyl-cyclohexen-(1)-ols-(2) (VI): 2 g Verb. VI in 50 ccm Eisessig wurden mit 5 ccm Palladiumsol bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 24 Stdn. war die gegen Reaktionsende sehr langsam erfolgende Wasserstoff-

aufnahme beendet. Der Eisessig wurde i. Vak. abgedampft und das Reaktionsprodukt aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (80% d.Th.) 1-Phenyl-cyclohexanol-(6); Schmp. 52°. Permanganat in Aceton wurde nicht entfärbt.

$C_{12}H_{18}O$ (176.2) Ber. C 81.82 H 9.09 Gef. C 81.52 H 8.73

Aktiver Wasserstoff n. Zerewitinoff (Amyläther, 42 mg Sbst.)

Ber. f. 1 OH 5.35 ccm Methan (0°/760 Torr)

Gef. 5.60 ccm Methan (0°/760 Torr).

$\Delta^{1,1'}$ -Dicyclohexenyl (VIII)

Der Kohlenwasserstoff wurde nach E. Gruber und R. Adams¹⁰⁾ durch partielle Reduktion des Cyclohexanons mit amalgamiertem Magnesium zum Pinakon, dem 1.1'-Dioxy-1.1'-dicyclohexan, und anschließende Dehydratisierung gewonnen.

Autoxydation: 30 g frisch destilliertes Dicyclohexenyl wurden bei 45–50° 240 Stdn. nach dem „Durchleitverfahren“ mit Sauerstoff oxydiert.

Gesamtperoxydgehalt nach J. A. C. Yule und C. P. Wilson⁶⁾: 424 mg autoxydierte Lösung verbr. 13.5 ccm n_{10} $TiCl_3$, entspr. 131 mg bzw. 31% Peroxyd.

Bestimmung des Hydroperoxydes nach Criegee: 236.2 (180.2) mg autoxydierte Lösung verbr. 5.38 (2.7) ccm n_{10} Bleitetraacetat, entspr. 52.0 (26.1) mg bzw. 22.0 (14.5)% Hydroperoxyd.

Isolierung des Ringperoxydes durch Destillation: Durch Vakuumdestillation von 30 g autoxydierter Lösung wurden bei 88–89°/1–2 Torr 17.1 g, entspr. 57% Kohlenwasserstoff VIII wiedergewonnen. Aus den verbliebenen 13 g wurden bei 104–105°/0.1 Torr 1.17 g, entspr. 4% des Ausgangsmaterials, reines monomeres Ringperoxyd erhalten. Infolge eintretender Polymerisation blieb die Ausbeute wesentlich hinter dem Titrationsergebnis zurück.

Reduktion des Hydroperoxydes IX und anschließende Isolierung des Ringperoxydes X: 13 g wie oben erhaltener Destillationsrückstand wurden zusammen mit 15 ccm Äther und 75 ccm 40-proz. Natriumsulfatlösung 6 Stdn. bei 35° und 1/2 Stde. bei 50° kräftig gerührt. Die Reaktion mit $Fe(CO)_5$ war alsdann negativ. Die organische Schicht wurde mit Benzol versetzt, mit Wasser gewaschen und fünfmal mit je 5 ccm 50-proz. Methanol extrahiert. Aus der Methanol-Lösung wurden durch Vak.-Destillation 4.5 g 6-Oxy-dicyclohexenyl, entspr. 15% vom eingesetzten Kohlenwasserstoff, isoliert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Benzol-Lösung wurde vom Benzol befreit. Die anschließende Destillation bei 85–87°/0.02 Torr ergab 2.3 g Ringperoxyd X, entspr. 7.8% des eingesetzten Kohlenwasserstoffs.

Monomeres Ringperoxyd X: Reaktion mit $Fe(SCN)_2$ positiv, mit $Fe(CO)_5$ negativ.

$C_{12}H_{18}O_2$ (194.3) Ber. C 74.20 H 9.34 Gef. C 74.30 H 9.63 Mol.-Gew. 194 (in Bzl.)

d_4^{25} : 1.051; n_D^{25} : 1.5080 M_D Peroxyd Gef. 55.08

M_D Kohlenwasserstoff Gef. 50.69

$M_D - O \cdot O -$ Gef. 4.39

Titration mit Brom: 97 mg Peroxyd verbr. 46.4 mg Brom in Tetrachlorkohlenstoff, entspr. 58% d.Th. für eine Doppelbindung.

Hydrierung des Ringperoxydes: 800 mg reines Ringperoxyd X in 25 ccm Methanol wurden unter Zugabe von 5 ccm Palladiumsol bei Zimmertemperatur hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach 16 Stdn. beendet. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Methanol i. Vak. verdampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen, filtriert und der Äther verdampft. Das Reaktionsprodukt gab keine Peroxydreaktion mehr und entfärbt Permanganat in Aceton. Ausb. 620 mg (77% d.Th.) Diol-Gemisch XII.

Diol $C_{12}H_{20}O_2$ (196.3) Ber. C 73.76 H 10.27 Gef. C 73.40 H 10.15

Überführung des Ringperoxydes in 1.1'; 2.2'-Dioxido-dicyclohexyl (XIII): Bei langsamem Erhitzen von 3 g reinem Peroxyd X trat bei 130° Braunfärbung auf, bei 147° war der Peroxydnachweis negativ. Mit 10 ccm Methanol wurden aus dem Pro-

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 57, 2555 [1935].

dukt 0.9 g, entspr. 30%, eines braunen, zähflüssigen Öles extrahiert. Die Prüfungen des Methanol-Extraktes mit $\text{Fe}(\text{SCN})_2$, mit Fuchsin-schwefliger Säure, mit Semicarbazid, mit Phenylisocyanat und mit Permanganat verliefen negativ.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194.3) Ber. C 74.20 H 9.34

Gef. C 74.68 H 9.41 Mol.-Gew. 195 (in Bzl.)

Verhalten des Ringperoxydes gegen verd. Schwefelsäure: 6 g Peroxyd X wurden mit 50 ccm 15-proz. Schwefelsäure $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 90° erhitzt. Aus der organischen Schicht wurde 1 g, entspr. 17%, 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) (XIV) vom Sdp._{0.1} $75-77^\circ$ gewonnen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ (178.3) Ber. C 80.90 H 10.11 Gef. C 80.95 H 9.58

Das Keton entfärbte Permanganat in Aceton. In konz. Schwefelsäure löste es sich mit tiefdunkelroter Farbe, bei Wasserzugabe verschwand diese unter Keton-Ausscheidung, bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure zur dunkelroten Lösung trat Braunfärbung ein. Diese Farbreaktionen¹¹⁾ sind spezifisch für α,β -ungesättigte Ketone. Schmp. des Semicarbazons: $168-172^\circ$ ⁸⁾.

88. Richard Kuhn und Werner Kirschenlohr: Über ein Galaktosido-N-acetyl-glucosamin aus den Blutgruppensubstanzen des Mekoniums

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg,
Institut für Chemie]

(Eingegangen am 18. Februar 1954)

Durch Fällung von Begleitstoffen mit Invertseifen lassen sich aus 1 kg Mekonium 40 bis 50 g serologisch hochwirksamer Blutgruppensubstanz gewinnen. Unter den Produkten, die bei partieller Säurehydrolyse auftreten, findet sich ein schön kristallisierendes Disaccharid vom Schmp. $170-171^\circ$, und $[\alpha]_D^{20}: +51.5^\circ \rightarrow 28.5^\circ$ (Wasser), das aus *d*-Galaktose und *N*-Acetyl-glucosamin aufgebaut ist. Es liefert mit Phenylhydrazin Lactosazon, woraus folgt, daß es sich um eine 2-Desoxy-2-acetamino-lactose handelt.

d-Galaktose und *d*-Glucosamin-hydrochlorid hat erstmals K. Freudenberg¹⁾ als Spaltstücke der Blutgruppen-Substanzen erkannt und isoliert. Z. Yosizawa²⁾ erhielt aus dem Mucin des Schweinemagens durch partielle Säurehydrolyse ein *N*-haltiges Disaccharid mit $[\alpha]_D^{20}: +57.8^\circ$, das diese beiden Bausteine enthält. Auf Grund von Abbauersuchen mit Perjodat³⁾ und von synthetischen Versuchen⁴⁾, die zu keinen kristallisierten Produkten führten, kam er zu dem Schluß, daß es sich um ein Galaktosido-*N*-acetylglucosamin und zwar um 2-Desoxy-2-acetaminolactose (Acetylglucosamin-4 β -galaktosid) handelt.

Ausgangsmaterial für unsere Versuche war Mekonium, das nach D. J. Buchanan und S. Rapoport^{5), 6)} reich an Blutgruppensubstanzen ist. Zur Abtrennung von Begleitstoffen benützten diese Autoren das Sevag-Ver-

¹¹⁾ K. H. Bauer, Die organische Analyse, Akademie-Verl. Leipzig 1945, S. 205; G. Reddelien, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 2904 [1912].

¹⁾ K. Freudenberg u. H. Eichel, Liebigs Ann. Chem. **510**, 240 [1934]; **518**, 97 [1935].

²⁾ Tohoku J. exp. Med. **51**, 51 [1949].

³⁾ Tohoku J. exp. Med. **52**, 111 [1950].

⁴⁾ Tohoku J. exp. Med. **52**, 145 [1950].

⁵⁾ Science [New York], **112**, 150 [1950].

⁶⁾ J. biol. Chemistry **192**, 251 [1951].