

103. Anton v. Wacek und Hans Otto Eppinger: Über den peroxydischen Abbau von substituierten aromatischen Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden Phenolen.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 25. April 1940.)

Anlässlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Ozon auf Cumarone und Thionaphthen¹⁾ haben wir festgestellt, daß Salicylaldehyd und *o*-Mercaptobenzaldehyd zu Brenzcatechin bzw. zu Monothioibrenzcatechin abgebaut werden, wenn man in Gegenwart dieser Aldehyde ein Ozonid (Ölsäureozonid¹⁾) mit kochendem Wasser zersetzt. Ebenso oxydierte zerfallendes Ozonid den *p*-Oxybenzaldehyd und auch das *o*- und *p*-Oxyacetophenon zu den Diphenolen, während es auf die *m*-Verbindungen in dieser Richtung nicht einwirkte. Auch die entsprechenden *o*- und *p*-Oxycarbonsäuren und Kresole wurden auf diese Weise nicht abgebaut.

Es liegt also offensichtlich dieselbe „bemerkenswerte Reaktion“ vor, die H. D. Dakin³⁾ beobachtete, als er Salicylaldehyd mit H_2O_2 in alkalischer Lösung behandelte.

Schon früher hatte E. Bamberger⁴⁾ einen sehr ähnlichen Vorgang aufgefunden, als er *o*-Aminobenzaldehyd in schwach alkalischer Lösung durch Carosche Säure zu *o*-Aminophenol abbaute.

Obwohl Dakin den Befund Bambergers nicht erwähnt, und auch eine ganz andere Erklärung des Reaktionsablaufes gibt, glauben wir doch, daß in beiden Fällen ein ähnlicher Reaktionsvorgang vorliegt, indem durch Peroxyde aromatische Aldehyde oder Ketone zu Phenolen abgebaut werden, wenn eine OH-, SH- oder NH_2 -Gruppe in *o*- oder *p*-Stellung als Substituent vorhanden ist. Die entsprechenden *m*-Verbindungen werden dagegen ausschließlich zu Carbonsäuren oxydiert. Oxycarbonsäuren und Alkylphenole werden unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen überhaupt nicht abgebaut.

Oxydationsmittel.

Dakin³⁾ stellt fest, daß nur Peroxyde wie H_2O_2 , Na_2O_2 , Benzopersäure, Carosche Säure usw. diesen Abbau der aromatischen Aldehyde und Ketone zu Phenolen bewirken, während alle übrigen Oxydationsmittel, wie KMnO_4 , PbO_2 , Chromsäure usw. die Aldehyde zu Carbonsäuren oxydieren. Auch durch Autoxydation entstehen Carbonsäuren. Die Peroxyde sollen nur dann leicht und quantitativ einwirken, wenn die Oxyaldehyde in wäßriger alkalischer Lösung zur Reaktion gebracht werden.

Ebenso verwendet auch Bamberger⁴⁾ bei der Oxydation des *o*-Aminobenzaldehyds ein Peroxyd, nämlich Carosche Säure, und stellt dabei fest, daß auch hier nur in alkalischer Lösung der Abbau zum *o*-Aminophenol quantitativ erfolgt, während in neutraler Lösung teilweise Anhydrierung zu Anthranil stattfindet.

¹⁾ A. v. Wacek, H. O. Eppinger u. A. v. Bézard, B. 73, 521 [1940].

²⁾ Mit Crotonsäureozonid, das wir ebenfalls verwendeten, ging die Reaktion nicht.

³⁾ Amer. chem. Journ. 42, 477 [1909].

⁴⁾ B. 36, 2042 [1903].

In Übereinstimmung mit Dakin fanden wir, daß durch H_2O_2 tatsächlich *o*- oder *p*-Oxybenzaldehyd in wäßriger alkalischer Lösung quantitativ zum entsprechenden Diphenol abgebaut wird, während *o*- oder *p*-Oxybenzaldehyd in wäßriger neutraler Suspension oder in Acetonlösung vorwiegend zur Carbonsäure oxydiert wird, und zwar auch in Anwesenheit eines Palladium-Katalysators oder beim Erwärmen auf 120° im Autoklaven.

Wir konnten nun zeigen, daß der Abbau von Salicylaldehyd zu Brenzcatechin bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen möglich ist, da wir beim Kochen des Aldehyds sowohl in Eisessig als auch in Pyridin mit H_2O_2 Brenzcatechin erhielten, allerdings in Eisessig nahezu quantitativ, während wir in Pyridin neben rund 20% Brenzcatechin ungefähr 75% Salicylsäure fanden. Der Ablauf der Reaktion ist also bei gleichem Oxydationsmittel von der Natur des Lösungsmittels abhängig.

Derselbe Abbau läßt sich auch, wie schon erwähnt, durch ein zerfallendes Ozonid bewirken. Daß aber nicht, wie man vermuten könnte, bei der Zersetzung von Ozoniden mit heißem Wasser vielleicht auftretendes H_2O_2 das Oxydationsmittel ist, geht schon daraus hervor, daß unter diesen Bedingungen (Erwärmen mit Wasser) H_2O_2 kaum zum Diphenol abbaut. Das zerfallende Ozonid wirkt also viel energischer.

Interessanterweise konnten wir feststellen, daß Ozon in den Fällen, wo keine Gelegenheit zur Bildung eines Ozonids vorliegt, zur Carbonsäure oxydiert und kaum zum Phenol abbaut. Es besteht also in dieser Hinsicht ein Unterschied in der oxydierenden Wirkung zwischen Ozon und einem Ozonid.

Reaktionsmechanismus.

Da Bamberger⁴⁾ und Dakin³⁾ für den Abbau eines Aldehyds zum Phenol ganz verschiedene Erklärungen geben, haben wir nun durch eigene Versuche diese erklärenden Theorien überprüft und versucht, ähnliche Reaktionen, die durch die neuere Literatur bekannt wurden, damit zu vergleichen.

Unter Berücksichtigung der erwähnten Versuchsergebnisse kommen prinzipiell drei Möglichkeiten als Erklärung für diesen Reaktionsmechanismus in Betracht:

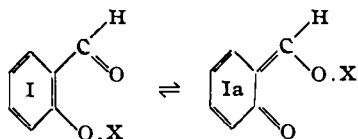
- 1) Das Peroxyd wirkt auf die Aldehyd- bzw. Ketongruppe.
- 2) Durch *o*- oder *p*-Substitution werden die Bindungsverhältnisse in der Weise geändert, daß zwischen Kern und Carbonylgruppe eine Angriffsstelle für das Peroxyd entsteht.
- 3) Das Peroxyd wirkt auf die *o*- oder *p*-ständige OH- (bzw. SH- oder NH_2 -Gruppe.

1) Die Annahme, daß ein Oxydationsmittel auf die Aldehydgruppe einwirkt, ist die nächstliegende, und es wäre denkbar, daß primär ein Aldehydperoxyd (bzw. Ketonperoxyd) entsteht, das dann unter Abspaltung von CO_2 oder HCOOH in das Phenol übergeht^{3) 5)}. Dagegen sprechen aber verschiedene Untersuchungen⁶⁾, die besagen, daß derartige Aldehydperoxyde

⁵⁾ A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931. (Dort auch weitere Literaturangaben.)

immer in die betreffenden Carbonsäuren übergehen. Diese lassen sich aber nach unseren Versuchen nicht mit H_2O_2 zum Phenol abbauen. Andererseits sollen Aldehydperoxyde durch Autoxydation oder durch Behandlung mit Ozon oder H_2O_2 entstehen, was mit dem verschiedenen Verhalten dieser Oxydationsmittel in bezug auf unsere Reaktion nicht übereinstimmen würde. Weiterhin könnte die Ausnahmestellung der *o*- oder *p*-Oxyaldehyde durch diesen Reaktionsmechanismus nicht erklärt werden, sondern alle Aldehyde müßten diesen Abbau geben. Aus den angeführten Gründen ist wohl diese Möglichkeit als Erklärung für die Reaktion unwahrscheinlich.

2) Die Bindungsverhältnisse im System werden geändert⁶⁾. Diese Möglichkeit hält Dakin³⁾ für wahrscheinlich, indem er zwei Formen (I und Ia)



von Salicylaldehyd-Salzen annimmt und bei der chinoiden Form Ia eine oxydative Sprengung der Doppelbindung zwischen Kohlenstoff-Seitenkette und Kern für möglich hält. Bei dieser Annahme stützt er sich wegen der auffälligen und als typisch angenommenen Farbänderung im wesentlichen auf die Ansicht von A. Hantzsch⁷⁾ und führt in Übereinstimmung mit seinen Versuchsergebnissen als Beweise an, daß 1) nur *o*- oder *p*-substituierte Verbindungen eine chinoiden Form geben können, 2) nur in alkalischer Lösung, also wenn die Substanz als Salz vorliegt, die Reaktion quantitativ verläuft und 3) bei Verätherung der Phenolgruppe, wobei die Ausbildung einer chinoiden Form unmöglich gemacht wird, der Abbau zum Phenol ganz ausbleibt.

Abgesehen davon, daß die Ansicht von Hantzsch⁷⁾, daß Salicylaldehyd-Salze wegen ihrer Farbigkeit in chinoider Form vorkämen, später bestritten wurde⁸⁾, spricht noch Verschiedenes gegen die Annahme Dakins:

Die alkalische Lösung des Salicylaldehyds ist nach unseren Versuchen, wie schon oben angeführt, für den quantitativen Verlauf der Reaktion nicht nötig. Ebenso tritt die nach Dakin so typische Veränderung der Farbe bei dem Abbau mit einem zerfallenden Ozonid nicht ein, während beim Kochen der Aceton-Salicylaldehyd-Lösung mit H_2O_2 dieselbe Verfärbung zu beobachten ist, obwohl dabei nicht zu Brenzcatechin, sondern zu Salicylsäure oxydiert wird.

Weiterhin ist es unwahrscheinlich, daß nur Peroxyde die Doppelbindung Kern-Seitenkette sprengen sollten, während doch sonst Doppelbindungen von KMnO_4 oder besonders von Ozon viel leichter angegriffen werden. Im Falle des *o*-Mercapto- und des *o*-Aminobenzaldehyds müßte man dann auch annehmen, daß in gleicher Weise wie die $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindung auch die $\text{C}=\text{S}$ bzw. $\text{C}=\text{N}$ Doppelbindung gesprengt wird, daß also z. B. im Falle des *o*-Mercaptobenzaldehyds auch Brenzcatechin entstehen müßte, das wir aber neben dem nachgewiesenen Monothio-brenzcatechin nie auffinden konnten.

⁶⁾ Vergl. dazu auch die ältere Anschauung von H. Pauly u. R. v. Buttlar, A. **383**, 230 [1911] und B. Eistert: Tautomerie u. Mesomerie, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1938, S. 169.

⁷⁾ B. **39**, 3080 [1906].

⁸⁾ K. Kauffmann, B. **40**, 843 [1907]; H. Pauly, K. Schübel u. K. Lockemann, A. **383**, 302 [1911].

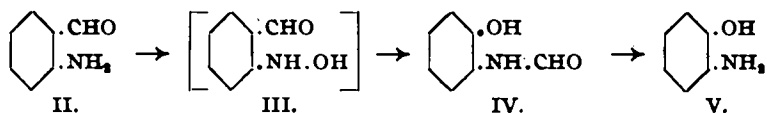
Gegen eine chinoide Form spricht auch die Tatsache, daß Chinone von H_2O_2 in alkalischer Lösung ganz anders angegriffen werden⁹⁾, nämlich hauptsächlich unter Ringsprengung zu Traubensäure, Äthlenoxyddicarbonsäure und Oxalsäure abgebaut werden, und daß wir derartige aliphatische Bruchstücke nicht gefunden haben.

Wurde die Phenolgruppe veräthert, so konnten wir allerdings, in Übereinstimmung mit Dakin, weder mit H_2O_2 in alkalischer Lösung, noch durch ein zerfallendes Ozonid einen Abbau des Aldehyds zum Phenol beobachten, doch erreichten wir dieses Ziel bei den Methoxyverbindungen durch länger andauernde Ozonbehandlung, allerdings nur in geringem Maße (3–10%). Diese Reaktion wurde mittlerweile auch von Späth und Pailer am 6-Äthylveratrumaldehyd festgestellt¹⁰⁾. Es steht nicht fest, ob hier dieselbe Reaktion vor sich geht wie beim peroxydischen Abbau der *o*- oder *p*-Oxyaldehyde, doch ist dies wahrscheinlich, denn nur *o*- oder *p*-Methoxybenzaldehyd (im Gegensatz zur *m*-Verbindung) reagieren, wie wir uns überzeugt haben, zum geringen Teil so, während gleichzeitig der Großteil zur Methoxybenzoesäure oxydiert wird.

Aus den angeführten Gründen ist die Beweisführung für chinoide Struktur nicht zwingend.

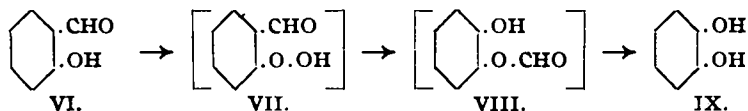
Neben dieser chinoiden Auffassung wäre auch noch eine Auflockerung der Bindung zwischen Kern und Carbonylgruppe durch andere Einwirkung der *o*- oder *p*-Substituenten — z. B. induktiver Art — denkbar. Über eine derartige Beeinflussung ist aber noch zu wenig Abschließendes bekannt, so daß wir auf diese Möglichkeit nicht näher eingehen wollen⁶⁾.

3) Das Peroxyd wirkt primär auf die OH- (bzw. SH- oder NH_2 -)Gruppe ein. Diese Auffassung vertritt Bamberger⁴⁾ bei der Oxydation des *o*-Aminobenzaldehyds (II) mit Caroscher Säure. Er vermutet eine primäre Oxy-



dation zu *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd (III), der sich sofort in *o*-Formaminophenol (IV) umlagert. Dieses wird gleich weiter zu *o*-Aminophenol (V) und Ameisensäure verseift. Tatsächlich ist bekannt, daß Amine zu Hydroxylaminen oxydiert werden können, und zwar nur durch Peroxyde¹¹⁾. Durch die Auffindung des Zwischenproduktes IV, die Bamberger gelang, gewinnt diese Theorie sehr an Wahrscheinlichkeit.

Unter Annahme einer analogen Reaktion für Phenole, bzw. Mercaptane, ergibt sich folgendes Reaktions-Schema:



⁹⁾ E. Weitz, H. Hermann u. H. Heinrich, B. **68**, 1163 [1935].

¹⁰⁾ E. Späth u. M. Pailer, B. **73**, 238 [1940].

¹¹⁾ E. Bamberger u. F. Tschirner, B. **32**, 1675 [1899]; L. Mamlock u. R. Wolfenstein, B. **33**, 159 [1900]; E. Bamberger u. R. Seligman, B. **36**, 685 [1903].

Zuerst bildet sich das hypothetische Peroxyd VII, dann erfolgt eine doppelte Umlagerung zu VIII, das gleich weiter zum Diphenol IX verseift wird. Im Gegensatz zu Bamberger, der die Verbindung IV tatsächlich isolierte⁴⁾, konnten wir die entsprechende Form VIII nicht auffinden, was aber wegen ihrer wahrscheinlich größeren Unbeständigkeit verständlich erscheint. Daß derartige Ester, besonders in Gegenwart von Peroxyden, sehr leicht verseift werden, haben wir in unserer letzten Arbeit¹⁾ am Aspirin gezeigt.

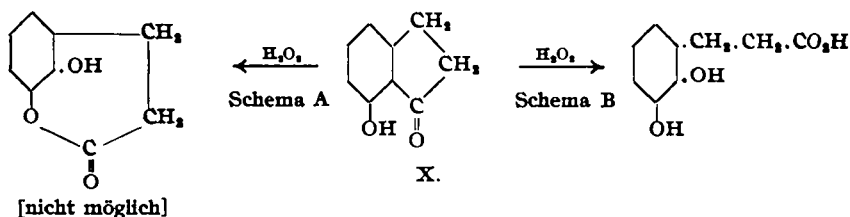
Ganz in Übereinstimmung mit der Annahme Bambergers steht die bekannte Umlagerung des Phenylhydroxylamins zu *o*- oder *p*-Aminophenol¹²⁾ und weiterhin die Tatsache, daß nach S. Gambarjan¹³⁾ bei der Behandlung von sekundären Aminen mit organischen Peroxyden Hydroxylaminderivate entstehen, die sich leicht von selbst in *o*-Substitutionsprodukte umlagern.

Ein ganz ähnliches Verhalten wurde von H. Gelissen und P. H. Hermans¹⁴⁾ festgestellt, als sie auf Alkohole Diacylperoxyd einwirken ließen. Auch hier erfolgte nach Annahme der Autoren zuerst eine Alkoholperoxyd-Bildung und dann spontane Umlagerung. Überhaupt sind derartige Peroxydumlagerungen schon verschiedentlich vermutet worden¹⁵⁾.

Auch die Umlagerung von einem Oxyphenylketon zu einem Phenylester ist durch Rosenmund¹⁶⁾ bekanntgeworden.

Es ist nun möglich, daß diese beiden Umlagerungen, die für sich allein nur in bestimmten Fällen eintreten, bei den vorliegenden Versuchsbedingungen gemeinsam viel leichter vor sich gehen können.

Wir konnten nun zeigen, daß tatsächlich der Abbau zum Phenol dann nicht erfolgt, wenn die Umlagerungsmöglichkeit verhindert ist. *o*-Oxy- α -hydrindon (X), das ein *o*-Oxyketon mit intramolekularem Ringschluß ist, wurde nämlich weder von H_2O_2 in Natronlauge, noch von einem zerfallenden Ozonid angegriffen. Eine Umlagerung zum Ester ist hier wegen des Ringschlusses nicht möglich (Schema A), während eine Aufspaltung unter Ersatz der Seitenkette durch Hydroxyl nach der chinoiden Strukturauffassung, wie sie Dakin³⁾ annimmt, stattfinden könnte (Schema B). Das Ausbleiben der Reaktion spricht also für die Umlagerungstheorie.



Auch der Abbau des *o*-Methoxybenzaldehyds zum Brenzcatechin durch Ozon könnte so erklärt werden, denn man erhält durch Ozonbehandlung

¹²⁾ E. Bamberger, B. **27**, 1349 u. 1552 [1894]; B. **33**, 3600 [1900]; B. **34**, 61 [1901]; A. Wohl, B. **27**, 1434 [1894]; E. Bamberger u. J. Lagutt, B. **31**, 1500 [1898].

¹³⁾ B. **42**, 4003 [1909]; B. **58**, 1775 [1925].

¹⁴⁾ B. **58**, 765 [1925].

¹⁵⁾ A. Baeyer u. V. Villiger, B. **33**, 858 [1900]; C. Harries u. J. Palmén, B. **43**, 1432 [1910]; C. Harries, A. **374**, 299 [1910].

¹⁶⁾ K. W. Rosenmund u. W. Schnurr, A. **460**, 68 [1927].

genau wie durch Autoxydation aus Äthern Peroxyde⁵⁾¹⁷⁾. Ohne hier auf die noch ungeklärte Konstitution dieser Ätherperoxyde eingehen zu wollen, wäre es doch denkbar, daß auch diese einer doppelten Umlagerung unterliegen und so Phenole ergeben. H_2O_2 gibt anscheinend im Gegensatz zu Ozon gar kein oder zu wenig Ätherperoxyd, so daß kein Phenol entstehen kann, weil die Voraussetzung zur Umlagerung fehlt. Tatsächlich wirken H_2O_2 und Peroxyde auf Diäthyläther nicht so energisch wie Ozon ein, denn sie lösen sich in Äther und reagieren nur spurenweise und langsam mit ihm, während Ozon schon beim Durchleiten in Reaktion mit dem Äther tritt⁵⁾¹⁷⁾. Eine nähere Untersuchung des Abbaus der Methoxyverbindungen zu Phenolen mittels Ozons wurde durch die geringen Ausbeuten und die gleichzeitig erfolgende oxydative Sprengung des Benzolringes sehr erschwert.

Die Annahme, daß beim Abbau der Aldehyde oder Ketone zu den Phenolen primär die OH-, bzw. SH- oder NH_2 -Gruppe in Reaktion tritt, würde also recht gut erklären, warum nur Peroxyde im Gegensatz zu anderen Oxydationsmitteln diesen Abbau herbeiführen. Weiterhin würde sie die Bevorzugung der *o*- und *p*-Stellung der Substituenten verständlich machen, denn eine Umlagerung erfolgt gewöhnlich nur in *o*- oder *p*-Stellung. Ebenso geben nur Aldehyde und Ketone, dagegen nicht Carbonsäuren oder einfache Kohlenstoffseitenketten diese „inverse Friessche Verschiebung“¹⁸⁾. Diese Anschauung kann, wie erwähnt, auch den Abbau bei den Methoxyverbindungen erklären.

Im allgemeinen müßte man also für jedes Phenol (bzw. Mercaptan oder Amin) folgende Annahme machen: Bei der Einwirkung von Peroxyden entsteht primär ein Phenolperoxyd, das recht unbeständig ist und leicht von selbst in Phenol und Sauerstoff zerfällt. Unter einem begünstigenden Einfluß lagert es sich aber zu *o*- oder *p*-Diphenol um. Ein derartiger Einfluß wird entweder, wie in unserem Fall, durch eine zweite, entgegengesetzt verlaufende Umlagerung, oder durch einen Katalysator ausgeübt. Tatsächlich erhält man bei Einwirkung von Peroxyden auf Phenole *o*- und *p*-Diphenole, wenn man entweder unter bestimmten Bedingungen oder mit Hilfe eines Katalysators arbeitet¹⁸⁾. Dagegen wird selten durch andere Oxydationsmittel (KMnO_4 , Chromsäure usw.) eine neue OH-Gruppe eingeführt. Meist werden entweder durch Dehydrierung zwei Kerne miteinander verknüpft, oder es wird der Kern gesprengt.

Demnach würde bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Phenole (bzw. Mercaptane und Amine) überhaupt keine Oxydation im eigentlichen Sinne des Wortes erfolgen, sondern eine Substitution und anschließend daran eine Umlagerung.

Ohne vorläufig näher auf die Konstitution des angenommenen Phenolperoxyds eingehen zu wollen, halten wir es für durchaus denkbar, daß besonders in Gegenwart von Lauge die Bildung eines Peroxyds aus Phenol

¹⁷⁾ C. Harries, A. **343**, 313 [1905]; H. King, Journ. chem. Soc. London **1929**, 738; F. G. Fischer, A. **476**, 233 [1929]; C. Bonz, C. **1930** I, 2449; R. Neu, C. **1934** II, 3407; N. A. Milas, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 221 [1931]; Landon, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 34 [1935]; A. Rieche u. R. Meister, Angew. Chem. **49**, 101 [1936]; A. Rieche, Angew. Chem. **50**, 520 [1937].

¹⁸⁾ C. F. Cross, E. J. Bevan u. Th. Heiberg, B. **33**, 2015 [1900]; E. Bamberger u. M. Czerkis, Journ. prakt. Chem. **68**, 486 [1903]; G. G. Henderson u. R. Boyd, Journ. chem. Soc. London **97**, 1659 [1910]; O. Magidson u. N. Preobrazhenski, C. **1928** I, 35.

+ H_2O_2 möglich ist¹⁹⁾. Verschiedene von uns durchgeführte Versuche, dieses Phenolperoxyd zu isolieren, bzw. auf anderem Wege nachzuweisen, schlugen bisher fehl. Solange über die Existenz und die Eigenschaften von Phenolperoxyden nichts Näheres bekannt ist, kann man die hier entwickelten Anschauungen natürlich nicht als gesichert ansehen und könnte auch noch andere Erklärungsmöglichkeiten in Betracht ziehen, doch ist bei dem derzeitigen Stande der Kenntnisse über die Wirkung von Peroxyden und Ozoniden der vorliegend angenommene Reaktionsmechanismus einleuchtend und geeignet, die verschiedenen Versuchsergebnisse von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus verständlich zu machen.

Beschreibung der Versuche.

Einzelheiten über die Durchführung der Ozonisierung, die Trennung der Ozonid-Spaltprodukte usw., sind aus dem Versuchsteil unserer letzten Arbeit¹⁾ zu ersehen. In dieser Arbeit haben wir auch schon den Abbau des Salicylaldehyds durch zerfallendes Ölsäureozonid beschrieben. Der entsprechende Abbau verlief beim *p*-Oxybenzaldehyd und beim *o*- oder *p*-Oxyacetophenon ähnlich.

m-Oxybenzaldehyd wurde in einer äquivalenten Menge verd. NaOH gelöst, mit Perhydrol versetzt und erwärmt. Nach Ansäuern und Ausäthern wurden *m*-Oxybenzaldehyd und *m*-Oxybenzoesäure zurückerhalten. Ein Diphenol konnten wir nicht finden. Ebenso verlief der Abbau durch zerfallendes Ölsäureozonid negativ.

Bei einer entsprechenden Behandlung der Salicylsäure und des *o*-Kresols wurden die Ausgangsprodukte quantitativ und unverändert zurückerhalten.

Einwirkung von H_2O_2 auf Salicylaldehyd unter verschiedenen Bedingungen.

Salicylaldehyd wurde mit einer äquivalenten Menge 30-proz. Wasserstoffperoxyd bei 60–80° 1 Stde. geschüttelt.

Ausb.: Brenzcatechin: Spuren; Salicylsäure: 60%; Salicylaldehyd: 40%.

Salicylaldehyd wurde in Aceton gelöst und mit einer äquivalenten Menge Perhydrol 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdunsten des Acetons wurde ausgeäthert.

Ausb.: Brenzcatechin: Spuren; Salicylsäure: etwa 70%; Salicylaldehyd: etwa 30%.

Salicylaldehyd wurde in Aceton gelöst, mit einer äquivalenten Menge Perhydrol versetzt und dann ein Palladium-Katalysator zugegeben. Es trat Gasentwicklung auf, die Lösung erwärmte sich und verfärbte sich rotbraun.

Ausb.: Brenzcatechin: Spuren; Salicylsäure: 70%; Salicylaldehyd: 30%.

¹⁹⁾ Die Annahme, daß H_2O_2 in $\text{OH} \cdot$ $\text{OH} \cdot$ zerfällt, was in analoger Weise bei organischen Peroxyden bekannt ist, beim H_2O_2 aber nur zum Teil von etlichen Forschern vermutet wird, würde diese Reaktion verständlich machen. Vergl. dazu z. B.: A. Nabl, Monatsh. Chem. **22**, 742 [1901]; O. Mumm, Ztschr. physik. Chem. **59**, 459 [1907]; H. Gelissen u. P. H. Hermans, B. **58**, 285 [1925]; P. N. Raikow, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **168**, 297 [1928]; H. C. Urey, L. H. Dawsey u. F. O. Rice, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1371 [1929]; I. A. Kasarnowski, C. **1930** II, 1675; A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, a. a. O.; A. Quartaroli, C. **1934** II, 1255; F. I. Beresowskaja u. P. W. Kurnossowa, C. **1935** II, 3756; A. Sinion u. F. Fehér, Ztschr. Elektrochem. **41**, 290 [1935].

Bildung von Peralkoholen: R. Cantieni, B. **69**, 1101, 1386 u. 1796 [1936].

Salicylaldehyd wurde in Eisessig gelöst, mit Perhydrol versetzt und zum Sieden erhitzt. Es trat eine Reaktion ein (Gasentwicklung) und die Lösung verfärbte sich rotbraun.

Ausb.: Brenzcatechin: 90 %, sonst Harz; Salicylsäure wurde keine gefunden.

Salicylaldehyd wurde in Pyridin gelöst und mit einer äquivalenten Menge Perhydrol versetzt. Es wurde zum Sieden erhitzt, wobei eine Reaktion eintrat und die Lösung sich rotbraun verfärbte. Nachdem in Äther aufgenommen und das Pyridin mit verd. HCl herausgewaschen worden war, erhielten wir:

Brenzcatechin: 20 %; Salicylsäure: 75 %.

Um festzustellen, ob vielleicht die höhere Temperatur des kochenden Eisessigs oder Pyridins (110—120°) den Abbau bei den früheren Versuchen bewirkt habe, erhitzen wir Salicylaldehyd in Acetonlösung mit Perhydrol im Autoklaven bei 120° 1 Stunde.

Ausb.: Brenzcatechin: Spuren; Salicylsäure: 70 %; Salicylaldehyd: 30 %.

Einwirkung von Ozon und H_2O_2 auf Methoxyaldehyde.

5 g *o*-Methoxybenzaldehyd wurden in $CHCl_3$ gelöst und 6 Stdn. mit Ozon behandelt. Der laugenlösliche Anteil betrug rund 3% und war Guajacol, das durch das Benzolsulfonat nachgewiesen wurde. (Schmp. 51.3°) Mischschmelzpunkt mit synthet. Guajacolbenzolsulfonat ergab keine Erniedrigung. Der restliche Aldehyd war zu *o*-Methoxybenzoesäure oxydiert worden.

Als wir den Aldehyd während der Ozonbehandlung in Aceton gelöst hatten, erhielten wir nur Spuren von Phenol.

p-Methoxybenzaldehyd in $CHCl_3$ gelöst und mit Ozon behandelt, ergab neben viel *p*-Methoxybenzoesäure 4% laugenlöslichen Anteil. Dieser wurde als Hydrochinonmonomethyläther identifiziert (Schmp. 53°). Mischschmelzpunkt mit synthet. Hydrochinonmonomethyläther ergab keine Erniedrigung.

Mit der Absicht, vielleicht eine größere Ausbeute an *p*-Methoxyphenol durch Ausschaltung der Oxydation zur Carbonsäure zu erhalten, behandelten wir 5 g *p*-Methoxyacetophenon in $CHCl_3$ -Lösung 10 Stdn. mit Ozon. Aber auch hier war die Ausbeute an Phenol nicht größer als 5%. Gleichzeitig erhielten wir ziemlich viel Harz und aliphatische Bruchstücke wie Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure, die wohl durch oxydative Kernsprengung entstanden waren.

5 g *m*-Methoxybenzaldehyd in $CHCl_3$ 6 Stdn. mit Ozon behandelt, ergaben fast gar kein laugenlösliches Spaltprodukt. Auf jeden Fall war die Ausbeute zu gering, um untersucht werden zu können.

Ebenso verlief die Reaktion negativ, wenn wir *o*-, *m*- oder *p*-Methoxybenzaldehyd mit $NaOH + H_2O_2$ in der Wärme schüttelten, oder den Abbau mit zerfallendem Ölsäureozonid versuchten.

o-Oxy- α -hydrindon wurde nach K. Auwers und E. Hilliger²⁰⁾ dargestellt und zeigte einen Schmp. von 111°. Weder mit $H_2O_2 + NaOH$, noch mit zerfallendem Ölsäureozonid erhielten wir ein Abbauprodukt, sondern immer das Hydrindon quantitativ und unverändert zurück.

²⁰⁾ B. 49, 2412 [1916].