

40. Heinrich Hock und Shon Lang: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, IV. Mitteil.: Über *p*-Menthens-peroxyd und methylierte Peroxyde*).

[Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.]
(Eingegangen am 15. Januar 1942.)

Seinerzeit konnte gezeigt werden, daß Cycloolefine sich besonders leicht autoxydieren und hierbei in reinem Zustande gewinnbare Peroxyde bilden. Außer dem aus Cyclohexen hergestellten Peroxyd¹⁾, worüber kurze Zeit später auch R. Criegee²⁾ berichtet hat, ließen sich ferner aus autoxydierten Fraktionen eines technischen Spaltbenzins u. a. die beiden Peroxyde $C_6H_{10}O_2$ und $C_7H_{12}O_2$ isolieren, denen ein Fünf- bzw. Sechs-Ring mit Seitenkette zugrunde liegt³⁾. Es scheint, daß aliphatische bzw. hydroaromatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste die Neigung des Cyclohexens zur Sauerstoffaufnahme befördern, wie H. Hock und J. Schweitzer⁴⁾ an verschiedenen, über das Cyclohexanon mittels der entsprechenden Grignard-Verbindungen zugänglichen substituierten Cyclohexenen (Äthyl-, Hexyl-, Phenyl-cyclohexen) beobachten konnten, die sämtlich sehr leicht Peroxyde liefern. Andererseits hat sich jedoch gezeigt, daß z. B. *ac*-1-Methyl-tetralin, das wir erstmals recht einfach dargestellt haben (s. u.), im Gegensatz zu Tetralin, keine Autoxydation erleidet, so daß sich vorerst keine allgemeinen Aussagen machen lassen.

Was den Einfluß sonstiger Substituenten anlangt, durch welche der Kohlenwasserstoff-Charakter der Verbindung verloren geht, mag erwähnt werden, daß weder Cyclohexen-(1)-ol-(3) noch α -Tetralol autoxydabel ist. Bei der von R. Criegee u. Mitarbb.²⁾ am Äthyläther des Cyclohexenols festgestellten, begierigen Sauerstoffaufnahme kommt gleichzeitig und wohl vor allem das Verhalten der Verbindung als Äther zum Ausdruck. Das Acetat des Cyclohexenols verhält sich nach unseren Beobachtungen indifferent.

Analog dem Tetralin⁵⁾ bildet auch Hydrinden bei Belichtung und Erwärmung ein Peroxyd, das sich jedoch bei Destillation bereits teilweise zersetzt, da der Siedepunkt (etwa 82–83/0.05 mm) verhältnismäßig hoch liegt und überdies starke Neigung zum Verharzen besteht. Eine Isolierung durch Abkühlung mißlang. Die Konstitution dürfte wohl der des Tetralin-peroxyds völlig entsprechen.

Ebenso ist das von Helberger u. Mitarbb.⁶⁾ gefundene, wenn auch noch nicht rein dargestellte Cymol-peroxyd als analog dem Tetralin-peroxyd zusammengesetzt aufzufassen. Es liegt hier also der Fall vor, daß ein in *p*-Stellung substituiertes Toluol Peroxyd bildet. Vom Toluol selbst und vom Äthylbenzol ist bekannt⁷⁾, daß sich beide verhältnismäßig leicht

*). Die Veröffentlichung entspricht in der Hauptsache dem Inhalt der Dissertation von Shon Lang, neben Ergebnissen der Diplomarbeit von W. Duyfjes.

¹⁾ H. Hock u. O. Schrader, Naturwiss. **24**, 159 [1936]; Angew. Chem. **49**, 565 [1936]; H. Hock u. K. Gänicke, B. **71**, 1430 [1938].

²⁾ A. **52**, 75 [1936]; B. **72**, 1799 [1939].

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

⁴⁾ Nach bisher noch unveröffentlichten Versuchen.

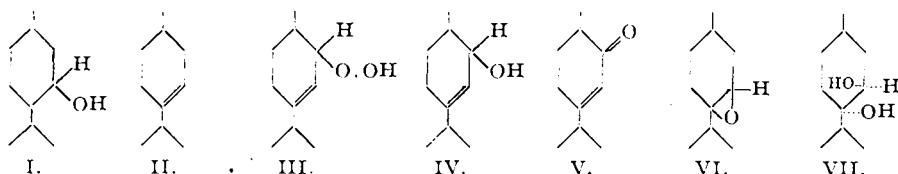
⁵⁾ H. Hock u. W. Susemihl, B. **66**, 61 [1933].

⁶⁾ B. **72**, 1643 [1939].

⁷⁾ Vergl. A. Rieche, Die Bedeutung der organischen Peroxyde, Stuttgart 1936, S. 32; ferner Ciamician und Silber, B. **46**, 417 [1913].

zu Benzaldehyd bzw. Acetophenon oxydieren lassen, die wohl als unter Wasserabspaltung entstandene Sekundärprodukte von Hydroperoxyden aufzufassen sind, welche, besonders bei Anwendung erhöhter Temperaturen, sofort der Zersetzung anheimfallen.

In seiner Eigenschaft als Cyclohexen-Derivat lässt sich auch das aus *p*-Menthol-(3) durch Wasserabspaltung erhältliche *p*-Menthens-(3) überraschend leicht autoxydieren. Wir haben das hierbei gebildete flüssige Hydroperoxyd isoliert und im einzelnen untersucht.



Ausgehend vom *inakt.* *p*-Menthol-(3) (I) lassen sich mittels wasserfreien Zinkchlorids etwa 90% der Theorie an *inakt.* *p*-Menthens-(3) gewinnen (II), daneben etwa 4% sog. Dimenthens, das schon früher aus den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Menthol entstehenden Produkten erhalten worden ist⁸⁾. Zur Identifizierung dieser Verbindung haben wir unser Produkt analysiert sowie Dichte und Brechung ermittelt. Aus der Molrefraktion lässt sich schließen, daß das dimere Menthen eine Doppelbindung aufweist und ihm daher vielleicht 2 Menthanyl-Ringe zugrunde liegen, die in 3-Stellung durch eine Doppelbindung verknüpft sind, während die Bromzahl auf 2 Doppelbindungen hinweist. Die Konstitutionsfrage bleibt daher noch offen.

Die Autoxydation des Menthens (s. Versuchsteil) liefert Ausbeuten von etwa 15% reinem Peroxyd $C_{10}H_{18}O_2$, das als *inakt.* *p*-Menthens-(3)-hydroperoxyd-(2) (III) anzusprechen ist. Als Nebenprodukte entstehen *inakt.* Menthenoxyd-(3,4) (VI) und *inakt.* Menthen-(3)-ol-(2) (IV), so daß also, analog wie bei der Darstellung des Cyclohexen-peroxyds⁹⁾, unverändertes Menthen in das Oxyd durch Peroxyd übergeführt und letzteres zum ungesättigten Alkohol (IV) reduziert wird. Dieser geht aber offenbar in erheblichem Umfang alsdann unter Wasserabspaltung in Menthadien über, das leicht verharzt. Auch das bei der Destillation des Rohoxydats stets auftretende Wasser (dasselbe gilt auch für Hexen-peroxyd) dürfte auf letztgenannte Reaktion zurückzuführen sein. Wie ferner seinerzeit von H. Hock und O. Schrader¹⁰⁾ festgestellt worden ist, wird ebenso bei der Darstellung von Tetralin-peroxyd aus letzterem eine gewisse Menge Alkohol, d. h. α -Tetralol, gebildet. Da jedoch der vom Peroxyd abgegebene Sauerstoff hier keine olefinische Doppelbindung vorfindet, entstehen sonstige Oxydationsprodukte; so ließ sich γ -[*o*-Oxy-phenyl]-buttersäure nachweisen.

Diese Oxydbildung mit unverändertem Ausgangsmaterial, wie sie bei der Herstellung von Cyclohexen-peroxyd auftritt, ist der Zersetzung dieses Peroxyds mit verd. Säure unter Triol-Bildung durchaus an die Seite zu stellen. Fehlt das Hexen mit seiner als Sauerstoff-Acceptor wirkenden

⁸⁾ Tolloczko u. Kanonnikow, vergl. Beilstein, 4. Aufl., Hptw., Bd. V, S. 173.

⁹⁾ B. 71, 1432 [1938].

¹⁰⁾ Angew. Chem. 49, 565 [1936].

Doppelbindung, so wird diese Funktion von der Doppelbindung des sich zersetzen Peroxyds selbst übernommen.

In diesem Zusammenhang mag auch noch allgemein auf die Zersetzung dieser Peroxyde mit Lauge Bezug genommen werden. Primär entstehen wohl immer Alkohol und naszierender Sauerstoff, der beim Vorliegen aromatischer Doppelbindungen (Tetralin-peroxyd, Cymol-peroxyd) Wasserstoff oxydiert und glatt in die entsprechende Oxoverbindung überführt, während bei olefinischer Doppelbindung die Oxydation an dieser einsetzt und den Alkohol mehr oder weniger weitgehend abbaut.

Das Menthen-peroxyd läßt sich durch Natriumsulfit glatt zum Carvenol (IV) reduzieren¹¹⁾. Dieser ungesättigte Alkohol, das *p*-Menthen-(3)-ol-(2), wurde bereits von O. Wallach¹²⁾ beim Erwärmen von *p*-Menthadiol-(2.4) mit wäßriger Oxalsäure-Lösung, neben anderen Produkten, erhalten, allerdings in unreiner Form, so daß hier erstmals die Reindarstellung durchgeführt worden ist. Das Menthenol (Carvenol) wurde anschließend mit Chromsäure in Eisessig zum Carvenon (V) oxydiert und letzteres in das Semicarbazone übergeführt, dessen Schmelzpunkt (200—201°) den Literaturangaben¹³⁾ entsprach. Hieraus ergibt sich auch die Stellung der OH-Gruppe des Alkohols und damit auch der Peroxyd-Gruppe.

Das infolge Sekundär-Reaktion gebildete *inakt.* Menthenoxyd-(3.4) (VI) ließ sich nur in unreiner Form abtrennen und wurde zur Identifizierung durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser im verschlossenen Rohr in das bisher noch unbekannte *trans*-Diol (Schmp. 95°) übergeführt (VII). Demgegenüber ist das in der Literatur beschriebene¹⁴⁾, bei der Oxydation von schwach rechtsdrehendem *p*-Menthen-(3) mit Permanganat erhaltene, ebenfalls inaktive Diol (Schmp. 76.5—77°) offenbar als *cis*-Verbindung¹⁵⁾ zu betrachten. Die Angabe von Shozo Tanaka¹⁶⁾, wonach man, ausgehend vom *p*-Menthen-(3), sowohl über das Oxyd als auch durch Oxydation mit Permanganat zu einem Diol vom Schmp. 75—76° gelangen soll, kann nicht zutreffen. Vielmehr müssen nach allen Erfahrungen die beiden Diole verschieden sein, von denen dem *trans*-Diol, gegenüber dem schon lange bekannten *cis*-Diol (Schmp. 77°), der höhere Schmelzpunkt (95°) zukommt.

Darstellung von *ac*-1-Methyl-tetralin aus α -Tetralon.

Über den Weg der Autoxydation des Tetralins zum Tetralinperoxyd und dessen Überführung, z. B. mit Lauge, in α -Tetralon ist letzteres, wie H. Hock und W. Susemihl¹⁷⁾ gezeigt haben, leicht zugänglich geworden. G. Schröter¹⁷⁾ hatte das Produkt unmittelbar aus Tetralin durch gelinde Oxydation sowie aus α -Naphthol durch gelinde Reduktion gewonnen. Der vordem von Kipping und Hill¹⁸⁾ eingeschlagene Weg, γ -Phenyl-butter-säurechlorid mittels Aluminiumchlorids in Tetralon überzuführen, ist sehr

¹¹⁾ Siehe die folgende V. Mitteil., S. 313.

¹²⁾ A. **414**, 202 [1918]; vergl. Beilstein, 4. Aufl., 1. Ergw., Bd. VI, S. 42.

¹³⁾ O. Wallach, B. **28**, 1960 [1895]; vergl. Beilstein, 4. Aufl., Hptw., Bd. VII, S. 79.

¹⁴⁾ Wagner u. Tolloczko, B. **27**, 1640 [1894]; vergl. Beilstein, 4. Aufl., Hptw., Bd. VI, S. 745.

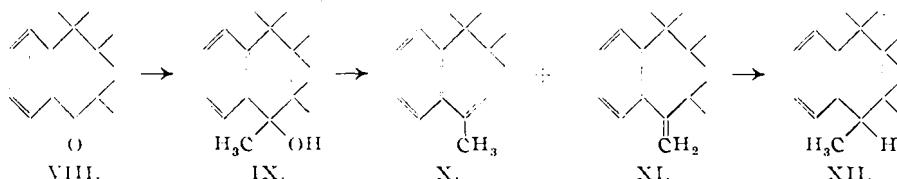
¹⁵⁾ Böeseken, B. **56**, 2411 [1923]; ebenda **58**, 1470 [1925].

¹⁶⁾ C. **1940**, I, 688.

¹⁷⁾ A. **426**, 88 [1922]; ferner J. D. Riedel, Dtsch. Reichs-Pat. 520 290 (C. **1931** I, 3398).

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc., London **75**, 146 [1899].

mühsam und liefert zudem schlechte Ausbeuten. Ausgehend vom α -Tetralon (VIII) ist nun das *ac*-1-Methyl-tetralin leicht zugänglich, dessen Darstellung im Hinblick auf etwaige autoxydable Eigenschaften (s. o.) erfolgt war. Mit Methylmagnesiumjodid gelangt man über die Grignard-Verbindung, die zwecks Vermeidung von Sekundär-Reaktionen mit Wasser und nicht mit Säure zerlegt wird, zum *ac*-1-Methyl-tetralol-(1) (IX), woraus sich mittels Zinkchlorids leicht Wasser abspalten lässt. Das Dehydrationsprodukt besteht aus einem Gemisch, was aber hier bedeutungslos ist, da sämtliche Komponenten bei der Hydrierung mit Natrium in Amylalkohol in *ac*-1-Methyl-tetralin (XII) übergeführt werden.



Gegenüber diesem Verfahren ist der von Roblin u. Mitarbb.¹⁹⁾ für die Darstellung des *ac*-1-Methyl-tetralins angegebene Weg sehr umständlich. Es wurde hiernach aus den isomeren 1-Phenyl-pentanolen (Hydroxyl-Gruppe in 2-, 3-, 4- oder 5-Stellung) mit gerader Kette erhalten, indem mit verd. Schwefelsäure Dehydratisierung und Ringschluß erfolgen. Dieser wurde von den Autoren auch unmittelbar beim 1-Phenyl-penten-(4) erzielt.

Die oben genannten Vorstufen zum Methyl-tetralin, insbesondere das Methyl-tetralol (IX), wurden bereits ebenso von K. v. Auwers²⁰⁾ erhalten. Anstatt mit Zinkchlorid entwässerte dieser das Carbinol u. a. mit Phosphor-pentoxyd, Kaliumbisulfat, Ameisensäure. Beim vorsichtigen Entwässern und niedrigen Temperaturen wurde untergeordnet 1-Methylen-tetrahydro-naphthalin (XI) neben *ac*-1-Methyl-3,4-dihydro-naphthalin (X) erhalten, während bei höherer Temperatur infolge Dehydrierung des letzteren außerdem noch α -Methyl-naphthalin gebildet wurde, das sich auch in unserem Fall an Hand des Pikrates²¹⁾ (Schimp. 142⁰) nachweisen ließ. G. Schroeter²²⁾ hat bei der Entwässerung des Carbinols mit Ameisensäure, allerdings in der Wärme, lediglich Methyl-dihydronaphthalin und kein Methylen-Produkt erhalten.

Methylierung von Hydroperoxyden, Molrefraktion der Peroxyd-Gruppe.

Abgesehen von Tetralin-peroxyd ist die Reindarstellung der durch Autoxydation erhaltenen Peroxyde sehr schwierig. Daher wurden die bisher für die Molrefraktion der Peroxyd-Gruppe ermittelten Werte an stabileren Produkten nachgeprüft und die Hydroperoxyde in ihre bedeutend beständigeren Methyl-Derivate übergeführt.

Bei der großen Alkalieempfindlichkeit dieser Hydroperoxyde erschien es angebracht, die Methylierung mit Diazomethan durchzuführen, was aber

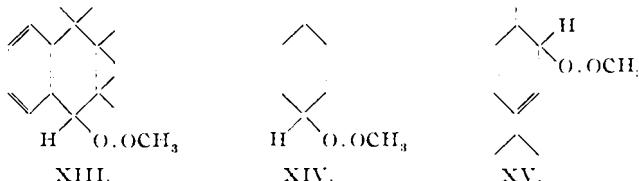
¹⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 157 [1935] (C. 1935, I, 2671).

²⁰⁾ A. **415**, 162 [1918]; B. **58**, 151 [1925].

²¹⁾ R. Meyer u. Fricke, B. **47**, 2770 [1914]; Lesser, A. **402**, 10 [1914].

²²⁾ B. **58**, 715 [1925].

nicht zum Ziele führte, so daß mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert werden mußte. Unter den dafür ausgearbeiteten Bedingungen, wobei insbesondere ein bestimmter p_{H} -Wert eingehalten werden muß, war es möglich, Methylprodukte in Ausbeuten von 40–70% zu erhalten.



Das Tetralin-methylperoxyd (XIII) ließ sich auch durch sorgfältige Rektifikation nicht völlig von beigemengtem α -Tetralon trennen, da beide praktisch denselben Siedepunkt aufweisen. Indessen erbrachte die Reinigung mit Semicarbazid einen weitgehenden Erfolg. Trotzdem bestehen gewisse Zweifel über den für die optische Untersuchung erforderlichen Reinheitsgrad, so daß die angeführten Daten mit Vorbehalt zu betrachten sind. Das Produkt verpufft bei etwa 140° und liefert beim vorsichtigen Erhitzen beträchtliche Mengen Formaldehyd, so daß wahrscheinlich eine Disproportionierung im letzteren und in α -Tetralol erfolgt. Zufolge des stabilisierenden Einflusses der Methyl-Gruppe verrät die Verbindung nur schwachen Peroxyd-Charakter, so z. B. gegenüber Eisenpentacarbonyl.

Bei der Darstellung des Cyclohexen-methylperoxyds (XIV) treten die erwähnten Trennungsschwierigkeiten nicht auf. Der Zersetzungspunkt liegt bei etwa 135°. Auch hier wurde das Auftreten von Formaldehyd beobachtet, wenn auch nur in geringer Menge, so daß die thermische Zersetzung im wesentlichen anders verlaufen dürfte.

In ähnlicher Weise wurde schließlich das *inakt.* Menthens-(3)-hydroperoxyd-(2) in Menthens-methylperoxyd (XV) übergeführt, das sich bei etwa 140° zersetzt und wobei ebenfalls Formaldehyd entsteht neben Menthanol, das, wie am Geruch erkenntlich, unter Wasserabspaltung in Mentadien übergeht.

Erwartungsgemäß sind die methylierten Hydroperoxyde gegen Lauge ziemlich beständig und auch weitaus stabiler als die ursprünglichen Autoxydate, so daß sehr zuverlässige optische Daten erwartet werden konnten. Was die entsprechenden Hydroperoxyde anlangt, so dürfte allerdings auch bei dem festen Tetralin-peroxyd die völlige Reinheit außer Zweifel stehen.

Nachfolgend sind die Inkremente M_{D} für die O_2 -Gruppe verschiedener Hydroperoxyde und ihrer Methyl-Derivate zusammengestellt, nach Umrechnung des seinerzeit für Tetralin-hydroperoxyd gefundenen Wertes⁵⁾ auf 20°.

	M_{D} für Peroxyd-Gruppe	
	Hydroperoxyd	Methyl-Derivat
Tetralin	4.03	4.33
Cyclohexen	4.11	4.29
<i>inakt.</i> Menthens	4.14	4.08
<i>d</i> -Menthens	4.07	—

Bei den Hydroperoxyden beträgt die größte Abweichung 0.11 Einheiten. Auf die Unsicherheit des Wertes für das methylierte Tetralin-peroxyd wurde bereits hingewiesen. Beim Vergleich aller übrigen Werte ist die größte Abweichung 0.26 Einheiten. Es hat den Anschein, daß, ähnlich wie bei den Monoalkyl- und Dialkyl-peroxyden²³⁾, auch hier das O₂-Inkrement bei den Methylprodukten höher liegt als bei den Hydroperoxyden. Dagegen spricht allerdings der Wert von 4.08 für Menthen-methylperoxyd, so daß sich derzeit nichts Eindeutiges aussagen läßt.

Beschreibung der Versuche.

Menthen-peroxyd.

inakt. p-Menthen-(3): Als Ausgangsmaterial diente im Handel erhältliches, sogenanntes „Menthol krist. (synth.)“ von Heyl & Co., Berlin. Es wird in der Literatur²⁴⁾ als „inaktives Menthol“ oder „*d,l*-Menthol“ bezeichnet. Schmp. 34°.

500 g *inakt.* Menthol wurden mit 500 g wasserfreiem kleinstückigen Zinkchlorid auf dem Sandbad 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, das gebildete Menthen abgegossen und mit etwa 5 g fein verteilem Natrium 1/2 Stde. gekocht, filtriert und im Vak. destilliert. Sdp.₁₄ 55°. Ausb. 395 g (etwa 90% d. Th.).

d_4^{20} 0.8069, n_D^{20} 1.45027.

Gef.	M_D	46.033
Ber. für C ₁₀ H ₁₈ 1	M_D	45.713
	EM _D	± 0.320

Der verbliebene gelbe Rückstand (etwa 30 g) wurde im Hochvak. destilliert. Hierbei ging ein farbloses, viscoses Produkt über: Dimenthen (C₁₀H₁₈)₂, Sdp._{0,2} 109—110° (Ölbad 135°). Ausb. 17 g, etwa 4%, bez. auf angew. Menthol.

29.97 mg Sbst.: 95.13 mg CO₂, 35.47 mg H₂O. — 0.3139 g Sbst. in 15.29 g Benzol: $\Delta = 0.3650$.

C₂₀H₃₆: Ber. C 86.87, H 13.13, Mol.-Gew. 276.
Gef. .. 86.57, .. 13.23, .. 281.

d_4^{20} 0.8842, n_D^{20} 1.48531.	Gef.	M_D	89.604
Ber. für C ₂₀ H ₃₆ (ohne Berücksichtigung von Doppelbindungen)		M_D	87.960
		EM _D	± 1.644

Diese Exaltation würde recht gut dem Inkrement einer Doppelbindung (1.733) entsprechen, während die Bromzahl²⁵⁾ auf zwei Doppelbindungen hinweist:

0.3224, 0.5001 g Sbst. verbr. 0.3313 g (Eiskühlung), 0.6610 g (22°) Br.

Ber. (2[—]) 0.3734, 0.5792 g Br. Gef. 89%, 114% d. Theorie.

Zum Vergleich die Daten von Tolloczko und Kanonikow⁸⁾: d_4^{20} 0.8801, n_D^{20} 1.4841.

Gef.	M_D	89.83
Ber.	M_D	87.96
	EM _D	± 1.87

²³⁾ Vergl. A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden 1931, S. 98.

²⁴⁾ Beilstein, 4. Aufl., 1. Ergw., Bd. VI, S. 28.

²⁵⁾ Verfahren von H. P. Kaufmann, vergl. Brennstoffchemie 19, 419 [1938].

Autoxydation von *inakt.* *p*-Menthens-(3), Darstellungsbedingungen für das Peroxyd: Die günstigste Temperatur liegt in jedem Falle bei etwa 50°, wobei die Sauerstoffaufnahme genügend rasch erfolgt, bei geringster Harzbildung. Bei etwa 60° lässt sich schon an der stärkeren Gelbfärbung die zunehmende Harzbildung erkennen.

Hinsichtlich Art und Dauer der Belichtung wurden Vergleichsversuche angestellt. Angew. Menthens jeweils 345 g, entspr. 2.5 Mol; Schüttelung mit trocknem Sauerstoff in langhalsigem Rundkolben aus Jenaer Molybdän-Uviol-Glas (1000 ccm); Lichtquellen: Glühlampe 200 Watt bzw. Quecksilberdampflampe 500 Watt; Temp. im Reaktionskolben: etwa 50°.

Versuchs-Nr.	1	2	3
Dauer und Art der Belichtung	48 Stdn./Glühlampe	12 Stdn./Glühlampe + Hg-Lampe	24 Stdn./Glühlampe + Hg-Lampe
(Abst. Glühlampe 8 cm, Hg-Lampe 40 cm)		12 Stdn./Glühlampe	
Dauer der Belichtung insgesamt	48 Stdn.	24 Stdn.	24 Stdn.
Sauerstoffaufnahme			
l.....	10.6	12.0	15.5
Mol	0.44	0.50	0.65
Bez. auf Gew. des angew. Menthens			
Rohoxydat	20	22	27
Rein-Peroxyd	15	15	15
Bez. auf Gew. des Rohoxydats			
Rein-Peroxyd %	75	68	55

Durch die zusätzliche Belichtung mit einer Quecksilberlampe (die Glühlampe wurde zwecks Aufrechterhaltung der Temperatur stets beibehalten) lässt sich also, bei gleichbleibender Peroxydausbeute, die Reaktionszeit auf etwa die Hälfte herabsetzen. Dabei wächst jedoch der Sauerstoffverbrauch, und parallel damit steigt auch die Ausbeute an Rohoxydat, das aber auf Kosten von Zersetzungsprodukten peroxydärmer wird (vergl. Versuch 3). Bei Versuch 2 werden in der ersten Stufe etwa 65% und in der zweiten etwa 35% des gesamten Sauerstoffs aufgenommen. Diese Arbeitsweise ist offenbar am günstigsten. Das kurzwellige Licht beschleunigt also anfänglich die Peroxydbildung stark, wirkt aber dann mit steigender Konzentration zunehmend gleichzeitig zersetzend.

Die peroxydhaltigen Lösungen werden im Wasserstrahlvak. (Wasserbadtemp. bis 65°) vom größten Teil des Menthens befreit, das beträchtliche Mengen Feuchtigkeit enthält und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid neuerdings verwendet werden kann. Vorher empfiehlt sich jedoch Waschen mit Sodalösung zwecks Beseitigung geringer Mengen saurer Bestandteile, die bei der Autoxydation zersetzend bzw. verharzend wirken. Der Kolbenrückstand wird im Hochvak. destilliert: Vorlauf (etwa 25 g, Sdp._{0,1} 36—55°, Wasserbadtemp. bis 70°), anschließend etwa 63 g Peroxyd (Sdp._{0,1} 63—65°,

farbloses Öl, dessen Geruch an Pfefferminz und Ozon erinnert). 10 g Rückstand, bestehend aus einem weingelben, ölichen Harz.

Untersuchung von *inakt. p-Menthen-(3)-hydroperoxyd-(2).*

Das Peroxyd wurde in kleinen Anteilen (etwa 20 g) nochmals im Hochvak. destilliert und die besten Fraktionen (Sdp._{0,05} 57.5°) untersucht. Bereits bei 0.2 mm (Sdp. 67—69°) tritt geringe Zersetzung auf, so daß alsdann die Werte für C um 0.5—1% zu hoch sind.

21.4 mg Sbst.: 55.26 mg CO₂, 20.31 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.53, H 10.66. Gef. C 70.42, H 10.62.

d₄²⁰ 0.9601, n_D²⁰ 1.47812.

Gef. für C₁₀H₁₈O₂ M_D 50.174.

Gef. für Menthen (s. o.) M_D 46.033.

Gef. für O₂ M_D 4.141.

Aktiver Wasserstoff (Lösungsmittel Amyläther): 0.2658 g Sbst.: 32.1 ccm Methan (0°, 760 mm) (ber. 34.93 ccm) = 91.9% d. Theorie.

Im Gegensatz zu Tetralin-peroxyd, das ohne wesentliche Zersetzung in wäßr. Lauge sehr leicht löslich ist, und Cyclohexen-peroxyd, das in dieser sehr rasch zerfällt, löst sich Menthen-peroxyd in etwa 20-proz. Lauge, selbst bei etwa 40°, auch nach mehreren Stunden nur teilweise, und zwar unter Zersetzung. Verdünntere, z. B. 10-proz. Lauge, greift auch nach längerer Zeit nur sehr wenig an. Mit alkohol. Lauge tritt alsbald Zersetzung ein unter Erwärmung, so daß die Widerstandsfähigkeit gegen wäßr. Lauge vielleicht auf der schwereren Wasserlöslichkeit des Peroxyds beruht. Zersetzung unter Verpuffung bei 130—135°.

Reduktion des Peroxyds mit Natriumsulfit²⁶⁾: Das erhaltene *inakt. p-Menthen-(3)-ol-(2)* (Sdp._{0,6} 64°) ergab folgende Werte:

28.2 mg Sbst.: 80.4 mg CO₂, 29.8 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.85, H 11.77. Gef. C 77.76, H 11.82.

d₄²⁰ 0.9160, n_D²⁰ 1.47352.

Gef. M_D 47.251.

Ber. für C₁₀H₁₈O 1 M_D 47.238.

EM_D + 0.013.

Aktiver Wasserstoff (Lösungsmittel Amyläther): 0.2585 g Sbst.: 36.2 ccm Methan (0°, 760 mm) (ber. 37.57 ccm) = 96.4% d. Theorie.

Oxydation des *inakt. p-Menthen-(3)-ols-(2)* zum *inakt. Carvenon*: 10 g des Mentheols wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, eine konz. wäßr. Lösung von 6 g Chromsäureanhydrid zugefügt und etwa 20 Min. im Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Aus dem mit Wasserdampf übergetriebenen Rohöl ließ sich mit konz. Bisulfit-Lösung, in Übereinstimmung mit O. Wallach²⁷⁾, kein Additionsprodukt erhalten. Das gewaschene und über Kaliumhydroxyd getrocknete rohe Keton wurde im Wasserstrahlvak. (Sdp.₁₂ 90—92°) destilliert. Nach Kümmel und Pfefferminz riechendes Öl, das noch nicht völlig rein war und etwa 10% Menthenol enthielt (Bestimmung mit Methylmagnesiumjodid-Lösung).

²⁶⁾ Vergl. hierzu V. Mitteil., S. 313.

²⁷⁾ A. 277, 129 [1893].

4 g des rohen Carvenons, in 40 ccm Alkohol, wurden mit einer Mischung aus 3 g Semicarbazidhydrochlorid in 10 g Wasser und 3.6 g Natriumacetat in konz. wäsr. Lösung 6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Bei Wasserzusatz schied sich ein dickes, schmieriges, gelbes Öl ab, aus dem nach und nach das Semicarbazon auskristallisierte. Blättchen aus Methylalkohol, schwer löslich in kaltem Methylalkohol, leicht in heißem. Schmp. 200—201°, entspr. Literaturangabe¹³⁾.

4.383 mg Sbst.: 10.130 mg CO₂, 3.600 mg H₂O. --- 3.262 mg Sbst.: 0.556 ccm: N (26°, 766 mm).

C₁₁H₁₉ON₃. Ber. C 63.06, H 9.15, N 20.08.

Gef. „, 63.06, „, 9.19, „, 19.45.

Untersuchung des Vorlaufs von der Destillation des Peroxyds.

Der erhaltene Vorlauf (etwa 25 g) wurde im Hochvak. destilliert:

- I) 30—35°/2.0 mm 3 g Menthen,
- II) 35—45°/1.0 mm 3.8 g unreine Zwischenfraktion,
- III) 45—47°/1.0 mm 6.1 g Mentheoxyd,
- IV) 47—55°/0.1 mm 5.3 g unreine Zwischenfraktion,
- V) 55—58°/0.1 mm 4.1 g Carvenol (durch Dichte, Brechung und aktiven Wasserstoffgehalt identifiziert).

Fraktion III ist eine leicht bewegliche, angenehme nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit und besteht aus ziemlich reinem Mentheoxyd.

38.23 mg Sbst.: 108.88 mg CO₂, 33.84 mg H₂O. --- 0.20025 g Sbst. in 11.9357 g Benzol: Δ = 0.5370.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.85, H 11.77, Mol.-Gew. 154.

Gef. „, 77.67, „, 11.38, „, 156.

d₄²⁰ 0.88883, n_D²⁰ 1.45037.

Gef. M_D 46.594.

Ber. M_D 45.623.

EM_D ± 0.971.

Dichte und Refraktion weichen nur wenig ab von den von O. Zeitschel und H. Schmidt²⁸⁾ gefundenen Werten für das isomere Menthon (*trans*-Menthon: d₁₅¹⁵ 0.888, n_D 1.4495; *cis*-Menthon: d₁₅¹⁵ 0.896, n_D 1.4530). jedoch konnte kein Semicarbazon erhalten werden. Indessen ließ sich die Verbindung in das entsprechende *trans*-Diol überführen: 3.1 g Mentheoxyd wurden mit 1.5 g Wasser und einem Tropfen *n*-Schwefelsäure im verschlossenen Rohr 2 Stdn. auf 110—120° erhitzt, die obere hellgelbe Schicht mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen, in Essigäther aufgenommen und getrocknet. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels wurde im Hochvak. destilliert: 0.8 g Vorlauf (Sdp._{0.4} 35—45°), 1.5 g (44% d. Th.) Menthan-*trans*-diol-(3,4), hochviscose farblose Flüssigkeit (Sdp._{0.4} 85°).

34.8 mg Sbst.: 88.64 mg CO₂, 36.40 mg H₂O.

C₁₀H₂₀O₂. Ber. C 69.70, H 11.71. Gef. C 69.47, H 11.70.

d₄²⁰ 0.98919, n_D²⁰ 1.47734.

Ber. M_D 49.230.

Gef. M_D 49.161.

EM_D — 0.069.

²⁸⁾ B. 59, 2301 (1926).

Aktiver Wasserstoff (Lösungsmittel Amylätther): 0.0905 g Sbst.: 24.48 ccm Methan (0°, 760 mm) (ber. 23.56 ccm) = 104 % d. Theorie.

Das flüssige Menthadiol krystallisiert nach langem Stehenlassen. Feine Nadeln aus Essigester, Schmp. 95°.

Autoxydation von schwach rechtsdrehendem Menthen: Die Autoxydation von schwach rechtsdrehendem Menthen, erhalten durch Wasserabspaltung aus gewöhnlichem käuflichen *l*-Menthol mit wasserfreiem Zinkchlorid, verläuft ebenso wie die mit *inakt.* Menthen. Ausb. 90% d. Th., außerdem 3—4% Dimenthen²⁹⁾.

Schwach rechtsdrehendes Menthen-(3): Sdp.₁₀ 48°, α : + 13.67°, d_4^{20} 0.8091, n_D^{20} 1.45107.

Gef.	M_D	45.930.
Ber. für $C_{10}H_{18}$ 1	M_D	45.713.
	EM_D	+ 0.217.

Menthen-(3)-hydroperoxyd-(2) aus schwach rechtsdrehendem Menthen-(3) (vermutlich teilweise aktiv): Sdp._{0.05} 57—58°.

d_4^{20} 0.94372, n_D^{20} 1.47577.

Gef.	M_D	49.998.
Ber. für <i>d</i> -Menthens (s. o.)	M_D	45.930.
Gef. für O_2	M_D	4.068.

Das Peroxyd lässt sich, wie oben, durch Natriumsulfit zu Carvenol reduzieren und letzteres mittels Chromsäureanhydrids in Carvenon überführen. Das Carvenon, vermutlich teilweise aktiv, liefert ein Semi-carbazon, Blättchen aus Methylalkohol, Schmp. 197—199°. Schwerlöslich in kaltem Methylalkohol, leicht in heißem.

0.095 mg Sbst.: 9.440 mg CO_2 3.280 mg H_2O ... 4.330 mg Sbst.: 0.7693 ccm N (25°, 721 mm).

$C_{11}H_{19}ON_3$. Ber. C 63.06, H 9.15, N 20.08.
Gef. „ 62.87, „ 8.96, „ 19.31.

Darstellung von *ac*-1-Methyl-tetrahydronaphthalin aus α -Tetralon²⁹⁾.

Aus 85 g α -Tetralon (Sdp.₁ 78°) wurden 82 g (87% d. Th.) 1-Methyl-tetralol-(1) gewonnen. Dicke Tafeln aus Benzin, Schmp. 88°.

Bei diesem werden 81 g mit dem gleichen Gewicht wasserfreien Zinkchlorids gemischt, auf dem Wasserbade 1 Stde. erhitzt und in Petroläther aufgenommen. Aus der mit Natriumbicarbonatlösung gewaschenen und mit Calciumchlorid getrockneten Petrolätherlösung wird nach dem Abdampfen das ~~gek~~ildete Gemisch im Wasserstrahlvak. destilliert. Man erhält, außer einem kleinen Vorlauf (0.5 g, Sdp.₈ 91—94°), ein naphthalinähnlich riechendes, farbloses Öl, Sdp.₈ 94—95°, Schmp. —37° bis —38°, wohl überwiegend *ac*-1-Methyl-3,4-dialin neben 1-Methylen-tetralin sowie α -Methyl-naphthalin (Schmp. des Pikrates 142°). Ausb. 57.5 g.

50 g des Gemisches in 350 g Amylalkohol werden am Rückflußkühler in einem Ölbad von 140—150° erhitzt und 32 g Natrium (etwa das Doppelte der Th.) in nicht zu kleinen Stücken hinzugefügt. Nach der Auflösung des

²⁹⁾ Brühl, B. 25, 143 (1892); vergl. auch Beilstein, 4. Aufl., Hptw., Bd. V, S. 88 (1922).

Natriums wird abgekühlt, in 500 ccm Wasser gegossen und stark geschüttelt, bis alles Alkoholat zersetzt ist. Die obere Schicht wird abgetrennt, getrocknet und der Amylalkohol bei verminderter Druck entfernt. Der Rückstand wird mit 3—4 g fein verteilt Natrium $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, filtriert und im Wasserstrahlvak. destilliert. Sdp.₇ 87—88° (Ölbad 110°). Ausb. an *ac-1-Methyl-tetralin* 46 g (91% d. Th.).

32.64 mg Sbst.: 107.90 mg CO₂, 28.85 mg H₂O.

C₁₁H₁₄. Ber. C 90.34, H 9.66. Gef. C 90.16, H 9.89.

d₄²⁰ 0.97264, n_D²⁰ 1.54507.

Gef.	M _D	47.51.
Ber. für C ₁₁ H ₁₄ 3	M _D	47.20.
	EM _D	+ 0.31.

Zum Vergleich die diesbezüglichen Daten von R. O. Roblin u. Mitarbb.¹⁹⁾: d₄²⁰ 0.9536—0.9546, n_D²⁰ 1.53316—1.53332, EM_D + 0.36 bis + 0.33.

Der von uns für EM_D gefundene Wert von + 0.31 entspricht fast genau dem auch für Tetralin gefundenen, der sich aus den Literaturangaben zu + 0.303 errechnet.

Methylierung von Hydroperoxyden³⁰⁾.

Die Methylierung der Hydroperoxyde erfolgte in einem Rundkolben mit zwei Tropftrichtern und einem Rückflußkühler mit Ca Cl₂-Rohr. Als Indicator wurde Thymolblau gewählt, dessen Umschlagsintervall (p_{IT} 8.0 bis 9.6) von Gelb nach Blau noch eben im alkalischen Gebiet liegt.

Tetralin-methylperoxyd: 0.2 Mol (32.8 g) reines Tetralinperoxyd werden in 100 ccm absol. Äther gelöst und mit 20 ccm wasserfreiem Methanol versetzt, dem eine Spur Thymolblau zugefügt ist. Hierbei färbt sich die Lösung tief rot. Nun wird im Wasserbad auf etwa 40° erwärmt, und es werden einige Tropfen äther. Dimethylsulfat-Lösung (0.2 Mol, entspr. 19 ccm Dimethylsulfat in 200 ccm absol. Äther) zugegeben. Alsdann versetzt man mit einigen Tropfen alkohol. Lauge (12 g KOH in 100 ccm absol. Methanol), wobei die Farbe von Rot nach Gelb umschlägt. Sollte hierbei schon eine Blaufärbung eintreten, so gleicht man mit etwas Dimethylsulfat aus, bis wieder eine gelborange Färbung eingetreten ist. Nun lässt man wiederum langsam etwas Dimethylsulfat zutropfen und regelt die Laugezufuhr so, daß stets der orange Farbton bestehen bleibt. Es muß dabei immer kräftig geschüttelt oder gut gerührt werden, damit die eintropfende Lauge keine örtliche Zersetzung hervorruft.

Nach 2 $\frac{1}{2}$ bis 3 Stdn. ist die Methylierung beendet. Gegen Schluß kann die Temperatur langsam auf 50° gesteigert werden. Nachdem alles Dimethylsulfat zugegeben ist, sollen noch etwa 10 ccm Lauge übrig sein. Diese lässt man langsam zutropfen und erwärmt dann noch 15 Min. bei etwa 50°, damit sich das restliche Dimethylsulfat umsetzen kann. Nun wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, vom Kaliummethylsulfat abgesaugt und letzteres mit Äther ausgewaschen; das sich im Filtrat öfters noch abscheidende Sulfat braucht für die weitere Behandlung nicht entfernt zu werden.

³⁰⁾ Das hier beschriebene Verfahren wurde unter Mitarbeit von W. Duyfjes, Diplomarbeit T. H. Braunschweig 1940, entwickelt, der auch die Methylierung von Tetralin-peroxyd bzw. Cyclohexen-peroxyd durchgeführt hat.

Das orangerote Filtrat wird mit Wasser gewaschen, dann noch 2-mal mit natriumsulfathaltigem Wasser. Die blaßgelbe äther. Lösung wird getrocknet, der Äther bei gewöhnlichem Druck vorsichtig abgedampft, die letzten Spuren Äther im Wasserstrahlvak. entfernt und im Hochvak. destilliert. Nach einem geringen Vorlauf geht das rohe Tetralin-methylperoxyd fast konstant über: $Sdp_{0,5} 75^\circ$ (Ölbadtemp. 105—110°). Als Rückstand verbleibt eine zähe Masse; es ist nicht zweckmäßig, die Destillation bis ganz zu Ende zu führen, was nur eine Verunreinigung des Peroxyds zur Folge hat. Ausb. etwa 25 g (70% d. Th.). Das Produkt wird noch einmal destilliert, unter Verwerfung des Vorlaufs. $Sdp_{0,3} 72.5^\circ$.

Um die Explosionsgefahr infolge Anwesenheit von noch nicht umgesetztem beigemischten Dimethylsulfat zu vermeiden, ist es zweckmäßig, vor der Destillation eine kleine Probe zu erhitzen. Tritt hierbei Verkohlung ein, so ist von der Destillation dringend abzuraten. Geringe Schwarzfärbung dagegen hat nichts zu bedeuten.

Das Methylprodukt enthält jedoch noch mehrere Prozente (etwa 5%) α -Tetralon, das sich durch Destillation nicht abtrennen lässt. Die weitere Reinigung wurde deshalb mit Semicarbazid durchgeführt.

18 g des rohen Peroxyds werden zu einer gesättigten Lösung von 1 g Semicarbazidhydrochlorid und 1.5 g Natriumacetat gegeben und unter öfterem Umschütteln etwa 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt und das aus zwei Schichten bestehende Filtrat (obere Schicht Peroxyd) abgetrennt. Diese Behandlung wird noch mit je 0.5 g Carbazid und 0.75 g Acetat 2-mal wiederholt. Das Tetralin-methylperoxyd wird in Äther aufgenommen, mit Bicarbonatlösung geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Aus der getrockneten äther. Lösung wird das Lösungsmittel abgedampft und im Hochvak. destilliert, wobei das Produkt nach einem geringen Vorlauf konstant übergeht. $Sdp_{0,3} 72.5^\circ$, wasserhelles Öl von tetralinähnlichem Geruch.

0.0355 g Sbst.: 0.09610 g CO_2 , 0.02535 g H_2O . 0.1384 g Sbst. in 19.03 g Benzol: $\Delta = 0.215^\circ$.

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.11, H 7.92, Mol.-Gew. 178.
Gef. .. 73.87, .. 7.99, .. 175.

$d_4^{20} 1.06760$, $n_D^{20} 1.534058$.

Gef. für Tetralin-methylperoxyd	M_D	51.830.
Tetralin ³¹⁾ .. CH_2 -Gruppe (42.88 — 4.618)	M_D	47.498.
Gef. für O_2	M_D	4.332.

Das Peroxyd macht aus KJ in essigsaurer Lösung Jod frei. Aber selbst nach viertägiger Einwirkungsdauer (bei Zimmertemp.) wurden nur 40% des berechneten Sauerstoffs gefunden³²⁾.

Cyclohexen-methylperoxyd: 0.2 Mol (23 g) Cyclohexen-peroxyd ($Sdp_1 50^\circ$) werden in 70 ccm absol. Äther gelöst unter Zugabe von etwa 20 ccm Methanol und einer Spur Thymolblau, wobei Rotfärbung eintritt. Nun lässt man von einer Lösung von 0.2 Mol (19 ccm) Dimethylsulfat in absol. Äther etwa 1 ccm unter Umschütteln zutropfen. Alsdann gibt man einige Tropfen einer Lösung von 12 g KOH in 100 ccm Methanol zu, wobei

³¹⁾ Literaturwert, s. Beilstein, 4. Aufl., 1. Ergw., Bd. V, S. 237.

³²⁾ Vergl. hierzu auch V. Mitteil., S. 313.

die Farbe nach Gelb umschlägt. Man erhitzt allmählich auf etwa 35°, während man sehr langsam Dimethylsulfat zutropfen läßt und mit der Lauge so ausgleicht, daß ein gelber Farbton bestehen bleibt. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß der Farbton auf Gelb, höchstens auf Gelbgrün gehalten werden muß; auf keinen Fall darf eine Grün- oder sogar Blaufärbung eintreten.

Die Methylierung ist nach etwa 3 Stdn. beendet. Nachdem alles Dimethylsulfat zugegeben ist, sollen noch etwa 10—15 ccm Lauge übrig sein, von der man tropfenweise noch so viel zugibt, daß eine schwache Grünfärbung bestehen bleibt, zum Zeichen, daß sich alles Dimethylsulfat umgesetzt hat. Durch einen Überschuß an Lauge wird das methylierte Produkt ebenfalls zersetzt. Die Temperatur kann gegen Ende der Reaktion auf 45° gesteigert werden.

Nach dem Abkühlen wird von dem Krystallbrei abgesaugt, dieser mit Äther nachgewaschen und das orangefarbene Filtrat mit Wasser und schließlich mit Na_2SO_4 -haltigem Wasser geschüttelt. Aus der getrockneten äther. Peroxyd-Lösung wird der Äther vorsichtig bei gewöhnlichem Druck abgedampft und der Rückstand im Vak. (nicht unter 1 mm) destilliert. Nach einem geringen Vorlauf destilliert das bereits ziemlich reine Produkt: Sdp.₂ 23—24°. Ausb. 10—12 g (40% d. Th.). Färbt sich der Kolbeninhalt während der Destillation dunkel, so deutet das auf Zersetzung infolge von beigemischtem Dimethylsulfat.

Das Rohprodukt wird sorgfältig rektifiziert unter Verwendung einer Widmer-Spirale: Sdp.₁ 19.5° (Heizbadtemp. 26°). Leicht bewegliche, flüchtige, betäubend nach Anis und Menthol riechende Flüssigkeit.

11.9 mg Sbst.: 28.6 mg CO_2 , 10.2 mg H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 65.58, H 9.44. Gef. C 65.55, H 9.59.

d_4^{20} 0.97980, n_D^{20} 1.46255.

Gef. für Cyclohexen-methylperoxyd	M_1	35.950.
Cyclohexen ^{33) ...} CH ₂ -Gruppe (27.037 + 4.618)	M_2	31.655.
Gef. für O_2	M_1	4.295.

Darstellung von Menthen-(3)-methylperoxyd-(2) aus inakt. p-Menthens-(3)-hydroperoxyd-(2):

17 g (0.1 Mol) reines Menthen-(3)-hydroperoxyd-(2) werden in 40 ccm absol. Äther gelöst unter Zugabe von 10 ccm wasserfreiem Methylalkohol und einer Spur Thymolblau. Nun gibt man eine Lösung von 12.6 g (0.1 Mol) Dimethylsulfat in 10 ccm absol. Äther unter Umschütteln zu, und zwar zunächst etwa 1 ccm und den Rest tropfenweise. Hierauf fügt man einige Tropfen alkohol. Lauge (6 g KOH in 50 ccm wasserfreiem Methylalkohol) zu, wobei die Farbe nach Gelb umschlägt. Nachdem die ganze Dimethylsulfat-Lösung zugetropft ist, erhitzt man im Wasserbad langsam auf etwa 40°. Während der Zugabe der Dimethylsulfat-Lösung und während des Erhitzen (immer kräftig schütteln!) gibt man stets so viel Lauge nach, daß ein gelber Farbton bestehen bleibt. Die Temperatur kann gegen Ende auf etwa 50° gesteigert werden. Zum Schluß soll der gelbe Farbton ohne weitere Zugabe von Lauge etwa 15 Min. bestehen bleiben. Die Methylierung dauert etwa 4 Stdn., Weiterverarbeitung wie oben. Ausb. an reinem Menthen-

³³⁾ Literaturwert, s. Beilstein, 4. Aufl., Hptw., Bd. V, S. 63.

methylperoxyd 10.9 g (etwa 60% d. Th.). Sdp._{0,01} 33–34°. Leicht bewegliche, nach Terpentin und Pfefferminz riechende Flüssigkeit.

26.65 mg Sbst.: 70.05 mg CO₂, 26.58 mg H₂O. ... 0.2627 g Sbst. in 12.51 g Benzol: $\Delta = 0.590^\circ$.

C₁₁H₂₀O₂. Ber. C 71.67, H 10.96. Mol.-Gew. 184.

Gef. .. 71.69, .. 11.16, .. 178.

d₄²⁰ 0.9197, n_D²⁰ 1.45896.

Gef. für Menthen-methylperoxyd M_D 54.736.

Menthens³⁴⁾ + CH₂-Gruppe (46.033 + 4.618) M_D 50.651.

Gef. für O₂ M_D 4.085.

41. Heinrich Hock und Shon Lang: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, V. Mitteil.: Über sekundäre Vorgänge bei der Peroxyd-Reduktion zu Alkoholen*).

(Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.)

(Eingegangen am 15. Januar 1942.)

Wie von H. Hock und Mitarbb.¹⁾ gezeigt worden ist, lassen sich die aus Kohlenwasserstoffen durch Autoxydation erhaltenen Peroxyde durch Reduktion in ungesättigte Alkohole überführen. Verwendet man hierzu eine Lösung von Kaliumjodid in Eisessig, so ergibt sich aus der Ermittlung des abgeschiedenen Jods gleichzeitig die Menge aktiven Sauerstoffs im Peroxyd, die z. B. für reinstes Tetralin-peroxyd lediglich mit 85% d. Th. ermittelt werden konnte. Auch von anderer Seite²⁾ ist für analoge Fälle auf diese Unstimmigkeit hingewiesen worden. Hock und Schrader³⁾ schließen daraus, daß ein Teil des gebildeten Jods für Nebenreaktionen verbraucht wird, und empfehlen daher für die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs die Reduktion einer Peroxyd-Lösung in Xylool mittels Zinncchlorür-Lösung im Kohlensäurestrom und Bestimmung des Zinncchlorürüberschusses mit Eisenchloridlösung. Diese Folgerung konnte nun bei der Untersuchung von Menthen-(3)-hydroperoxyd-(2)⁴⁾ in auffallender Weise bestätigt werden, indem offenbar ein Teil des abgeschiedenen Jods an die Doppelbindung des ungesättigten Alkohols angelagert wird. Dies erfolgt hier in solchem Umfang, daß sich so der entsprechende reine Alkohol kaum gewinnen lassen dürfte, indem das Reaktionsprodukt erhebliche Mengen Jod enthält und als Destillationsrückstand in geringer Menge ein Jodid liefert, das aber nicht näher untersucht worden ist.

Die Reduktion der Peroxyde zur Darstellung der Alkohole war im Falle des Tetralin-peroxyds bzw. seiner methylalkoholischen Lösung durch langsame Zugabe von stark verdünnter wäßr. Natriumbisulfit-Lösung (Peroxyd im Überschuß) unter mäßiger Kühlung mit fast quantitativer Ausbeute von

³⁴⁾ Gef. Wert der Molrefraktion für *inakt.*-Menthens-(3), s. o.

* Die Veröffentlichung bildet einen Teil der Dissertation von Shon Lang.

¹⁾ H. Hock u. W. Susemihl, B. **66**, 66 [1933]; Brennstoffchemie **14**, 106 [1933]; H. Hock u. O. Schrader, Naturwiss. **24**, 159 [1936]; H. Hock u. K. Gänicke, B. **71**, 1430 [1938]; H. Hock u. A. Neuwirth, B. **72**, 1563 [1939].

²⁾ Windaus u. Brunken, A. **460**, 225 [1928].

³⁾ Brennstoffchemie **18**, 7 [1937].

⁴⁾ Siehe die vorangehende IV. Mitteilung.