

Zur Darstellung der Phenazin- α -carbonsäure²⁾ sei empfohlen, die Anthranilsäure (25 g) mit fein gepulvertem Kaliumhydroxyd (50 g) gut zu vermischen und dann das Nitrobenzol (25 g) unter kräftigem Umrühren langsam hinzuzufügen.

Phenazin- α -carbonamid führten wir nach Kögl²⁾ durch Reduktion in wäbr. Suspension mit Zinkstaub in Chlororaphin über.

Für die wertvolle Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit danke ich meiner Frau.

36. Wilhelm Treibs und Leo Schulz: Über die Autoxydation olefinischer Verbindungen, II. Mittel.*): Über die Autoxydation von Cycloolefinen, insbesondere von Cyclohexen, in Gegenwart von Aldehyden.

[Aus dem Privatlaboratorium Dr. W. Treibs und dem wissenschaftlichen Laboratorium von Schimmel & Co. A.G., Miltitz.]

(Eingegangen am 15. Januar 1947.)

Während molekularer Sauerstoff beim Cyclohexen fast ausschließlich an der Methylengruppe neben der Doppelbindung angreift, lagert sich durch Benzaldehyd aktivierter Sauerstoff an der Doppelbindung selbst an. Es entsteht der Monobenzoessäureester des *cis*-Cyclohexandiols-(1.2).

In der ersten Mitteilung*) war gezeigt worden, daß bei der Behandlung aromatisch-olefinischer Verbindungen vom Typ des Anethols mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Aldehyden, wie Benzaldehyd oder Heliotropin, der Sauerstoff zunächst durch den Aldehyd mobilisiert und dann an das Olefin angelagert wird. Der Aldehyd spielt also die Rolle des Sauerstoffaktivators, das Olefin dient als Sauerstoffacceptor. Das zunächst entstehende, reaktionsfähige Primäraddukt von Sauerstoff an Olefin ist zu verschiedenartigen Sekundärreaktionen befähigt, deren interessanteste die Anlagerung eines Moleküls Aldehyd zum Glykolmonoester ist, der seinerseits durch angeregten Sauerstoff an der freien Hydroxylgruppe zum Ketolester weiteroxydiert werden kann.

Von wissenschaftlichem und möglicherweise auch präparativem Interesse war die Prüfung, inwieweit diese eigenartige oxydative Abwandlung des Anethols auch auf andere Olefinklassen anwendbar sei. Die Feststellung, ob ein an sich autoxydationsträges Olefin zur Aufnahme aldehydisch angeregten Sauerstoffs überhaupt befähigt ist, kann, soweit es sich um wenig flüchtige Aldehyde und Olefine handelt, leicht dadurch getroffen werden, daß man zu verschiedenen Autoxydationszeiten die Sauerstoffaufnahme gewichtsmäßig und die aus dem zugesetzten Aldehyd entstandene Säuremenge titrimetrisch ermittelt. Aus dem in Äquivalente umgerechneten Verhältnis beider Zahlen ergibt sich, ob 1. nur der Aldehyd, oder 2. nur das Olefin, oder 3. beide zugleich autoxydiert werden.

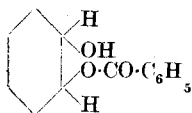
Als Tetralin und Hydrinden, die beide ohne Zusätze verhältnismäßig autoxydabel sind, in Gegenwart von Benzaldehyd mit Sauerstoff behandelt

*) I. Mittel.: L. Schulz u. W. Treibs, B. 77, 377 [1944].

wurden, blieben sie völlig unverändert, verzögerten jedoch stark die Autoxydation des Benzaldehyds, der als alleiniger Sauerstoffacceptor zur Benzoesäure oxydiert wurde. Genau so verhielt sich das Dekalin, das die Benzaldehydautoxydation jedoch schwächer hemmte als Tetralin und Hydrinden.

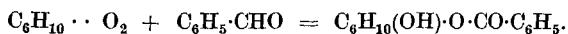
Fast alle bisher untersuchten Cycloolefine verhielten sich qualitativ ähnlich wie das Anethol, indem der Aldehyd lediglich als Aktivator, das Olefin als Sauerstoffacceptor wirkte. Erst nach Verschwinden des Olefins wurde auch der Benzaldehyd zur Säure oxydiert. In allen Fällen ist die Autoxydationsgeschwindigkeit des Cycloolefin-Aldehyd-Gemisches gegenüber der des reinen Aldehyds herabgesetzt, und zwar in einigen Fällen derart, daß das Olefin dem Aldehyd gegenüber praktisch die Rolle eines Antioxydants spielt, und daß die Autoxydation des Cycloolefins bei Gegenwart von Aldehyd durch Temperaturerhöhung in Gang gebracht werden muß.

Äußerst einfach und durchsichtig verhielt sich das Cyclohexen bei der Sauerstoffbehandlung im Gemisch mit der 3-fachen Benzaldehydmenge. Bei 25° erfolgte in 50 Stdn. keine nennenswerte Autoxydation, bei 50° wurden in 35 Stdn. — nach Abzug des für die Oxydation von Benzaldehyd zu Benzoesäure verbrauchten Sauerstoffs und unter Berücksichtigung des in einem Parallelversuch mittels durchperlegenden Stickstoffs unter gleichen Bedingungen festgestellten Cyclohexen-Verdampfungsverlustes — je Mol. autoxydierten Cyclohexens etwa 1.8 Sauerstoffatome aufgenommen. An Stelle der üblichen bekannten, flüchtigen Autoxydationsprodukte Cyclohexenol, Cyclohexenon usw. war lediglich ein ziemlich zäher Stoff von hohem Siedepunkt in einer Menge von 218 g je Mol (82 g) autoxydierten Cyclohexens entstanden. Die Ausbeute und die Esterzahl zeigten, daß der Benzaldehyd in die Autoxydation des Cyclohexens hineingezogen worden war. Die Verseifung zu *cis*-Cyclohexandiol-(1.2) und Benzoesäure sowie der Nachweis von einem aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff bewiesen, daß der Monobenzenoesäureester des *cis*-Cyclohexandiols-(1.2) $C_{13}H_{16}O_3$ (I) vorlag. Die Reaktion erfolgte ausschließlich als *cis*-Anlagerung.



I.

Im Gegensatz zu dem verwickelten Autoxydationsverlauf des Anethols und verwandter Verbindungen in Gegenwart von Aldehyden liegen die Verhältnisse beim Cyclohexen also äußerst einfach. Der durch den Benzaldehyd aktivierte molekulare Sauerstoff reagiert mit dem Cyclohexen, und das gebildete Primäraddukt lagert ein Molekül Aldehyd zum Glykolmonoester an:



Die Autoxydation dieses Cycloolefins durch Sauerstoff verläuft demnach bei Gegenwart von Aldehyd charakteristisch verschieden von den bekannten, vielfach untersuchten unkatalysierten und photochemisch oder durch Sicative beschleunigten Sauerstoffbehandlungen des Cyclohexens. Bei Gegenwart von Aldehyd lagert sich der molekulare Sauerstoff an der Doppelbindung selbst an. Nebenreaktionen, die zu Polymeren führen, treten kaum ein. Bei den erwähnten bisher bekannten Autoxydationsarten greift dagegen

der Sauerstoff fast ausschließlich die neben der Doppelbindung stehende Methylengruppe an, indem zunächst α,β -ungesättigte Hydroperoxyde entstehen, die in α,β -ungesättigte Alkohole und Ketone umgewandelt werden. Daneben treten große Mengen hochmolekularer Autoxydationsprodukte auf. Die die Autoxydationsreaktion einleitende Polarisierung des Olefins muß also in beiden Fällen verschiedenartig erfolgt sein.

Bei anderen in gleicher Weise untersuchten olefinischen Terpen- und Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen verlief die Autoxydation in Gegenwart von Aldehyden verwickelter, indem der Sauerstoffangriff teilweise an der Doppelbindung, teilweise an der reaktionsfähigen CH_2 -Gruppe erfolgte. Die Bildung ähnlicher Glykolmonoester der Benzoesäure wie beim Cyclohexen konnte bisher beim Sabinen, Aromadendren, Cedren und Caryophyllen, nicht aber beim α -Pinen, α -Phellandren und Gurjunen nachgewiesen werden. Inwieweit der Verdünnungsgrad der einzelnen Cycloolefine durch den Benzaldehyd entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Beschreibung der Versuche.

Eine Mischung von 51.2 g Cyclohexen und 151.1 g Benzaldehyd, durch die 50 Stdn. lang bei 50° ein langsamer, mittels Glasfritte zerteilter Sauerstoffstrom geleitet worden war, zeigte eine Gewichtszunahme von 6.8 g. Da in einem Parallelversuch im etwa gleichstarken Stickstoffstrom unter gleichen Bedingungen eine Verdunstungsabnahme an Cyclohexen von 9.8 g eintrat, waren bei dem Autoxydationsversuch tatsächlich etwa $6.8 + 9.8 = 16.6$ g Sauerstoff absorbiert worden. Durch Titration und Ausschütteln mittels Natriumcarbonat-Lösung wurden 45 g Benzoesäure ermittelt, entsprechend einem Sauerstoffverbrauch von 5.9 g. Im Destillat des erschöpfend mit Wasserdampf behandelten Autoxydationsproduktes waren neben Benzaldehyd noch 11.5 g unverändertes Cyclohexen vorhanden, während ein mit Wasserdampf nicht flüchtiger, etwas zäher Rückstand von 81.2 g verblieb. Demnach hatten $51.2 - (9.8 + 11.5) = 29.9$ g Cyclohexen unter Aufnahme von $16.6 - 5.9 = 10.7$ g Sauerstoff (entspr. 1.8 Atomen je Mol.) 81.2 g Autoxydationsprodukt (entspr. 218 g je Mol) gebildet.

Untersuchung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Rückstands.

Akt. Wasserstoff (Zerewitinoff): 0.2317 g gaben 19.4 cem Methan (0°, 760 Torr).

EZ.: 0.200 g verbr. 1.03 cem " KOH.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. Äquiv.-Gew. 220. Gef. Äquiv.-Gew. a) aus akt. Wasserstoff 267,

b) aus der EZ. 195.

Durch Hydroxylamin-Titration wurde das Vorhandensein eines geringen Ketonanteiles nachgewiesen.

Verseifung: Aus 10 g des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Autoxydationsanteils wurden durch Verseifung mit heißer alkohol. Kalilauge 5.3 g Benzoesäure (Misch-Schmp.) und 3.2 g *cis*-Cyclohexandiol-(1.2) (Schmp. und Misch-Schmp. 104°) gewonnen.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ (116.2) Ber. C 62.02 H 10.42 Gef. C 62.35 H 10.27.