

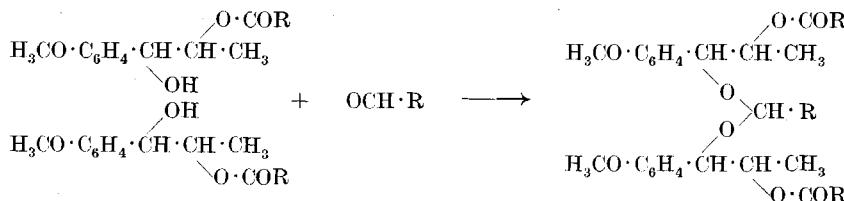
**37. Leo Schulz und Wilhelm Treibs: Über die Autoxydation olefinischer Verbindungen, III. Mittel.\*): Acetalisierung als Teilreaktion der Oxydation mittels Sauerstoffs bei Gegenwart von Aldehyden.**

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

(Eingegangen am 15. Januar 1947.)

Bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf Anethol und analoge aromatisch-olefinische Verbindungen findet außer den bereits früher beschriebenen Abwandlungen noch Acetalisierung statt, indem sich durch Spaltung entstandene Aldehyde mit den gebildeten Glykolmonoestern zu Acetalen umsetzen. Zugesetzter Benzaldehyd findet sich im Autoxydationsprodukt zugleich als Säure- und als Acetalkomponente.

In einer vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> war es uns gelungen, die Autoxydationsprodukte aromatisch-olefinischer Verbindungen vom Typ des Anethols weitgehend zu entwirren, wobei lediglich die zu höhermolekularen Verbindungen führenden Teilreaktionen noch nicht restlos geklärt werden konnten. Spaltende Hydrierung dieses früher als „dimere Autoxydationsprodukte“ bezeichneten Gemischs hatte teilweise zu Dihydroanethol geführt, weshalb zunächst das Vorliegen von Ätherbindungen zwischen Anetholmolekülen angenommen wurde. Nachdem bei sorgfältiger Wiederholung dieser Hydrierung (s. die Beschreibung der Versuche) daneben Anisalkohol festgestellt werden konnte, lag die Vermutung nahe, daß der höhermolekulare Autoxydationsanteil mindestens teilweise derart entstanden sei, daß sich der durch autoxydative Spaltung aus Anethol gebildete Anisaldehyd mit dem aus dem Primär-oxyd entstandenen Glykolmonoester zum Acetal umgesetzt habe, und daß der Anisalkohol der Hydrierung aus diesem acetalisierten Aldehyd stamme.



Das Vorhandensein von Acetalen konnte zweifelsfrei folgendermaßen bewiesen werden: Nachdem sämtliche flüchtige Produkte der Autoxydation von Anethol in Benzaldehyd erschöpfend in sodaalkalischer Suspension mit Wasserdampf entfernt waren, verseiften wir die Ester des nicht flüchtigen Anteils mit alkoholischer Natronlauge, wobei gleichzeitig das Acyloin gespalten wurde, und entfernten dann die flüchtigen Spaltprodukte durch erneute,

\* ) II. Mittel.: W. Treibs u. L. Schulz, B. 80, 214 [1947].

<sup>1)</sup> L. Schulz u. W. Treibs, B. 77, 377 [1944].

schöpfende Wasserdampfdestillation aus alkalischer Lösung. Als nunmehr der verbliebene nicht flüchtige, alkaliunlösliche Verseifungsanteil mittels 1-proz. Schwefelsäure und Wasserdampf gespalten wurde, konnten Anisaldehyd, Benzaldehyd und Acetaldehyd analytisch festgestellt werden. Und zwar wurden durch Autoxydation des unverdünnten Anethols Anisaldehyd und Acetaldehyd annähernd zu gleichen molaren Anteilen erhalten, wogegen bei Zusatz der 9-fachen Benzaldehydmenge fast ausschließlich Benzaldehyd als Reaktionspartner der Acetalisierung vorlag.

Die zur Acetalisierung führende Teilreaktion entspricht also der obigen Gleichung, wobei R entweder  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot$  oder  $\text{CH}_3\cdot$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$  ist. Wie bereits in der I. Mitteil.<sup>1)</sup>, wenn auch noch ohne genauere Kenntnis der Abwandlung, gezeigt wurde, kann die Acetalisierung durch Zusatz indifferenter Verdünnungsmittel weitgehend zurückgedrängt werden. Abzüglich der Acetalmenge verbleibt nunmehr in den Autoxydationsprodukten des Anethols nur noch ein äußerst geringer Anteil von 5 bis 6.5% ungeklärter höhermolekularer Stoffe.

Die Tafel gibt die bereits in der I. Mitteil. angeführten Ausbeuten vervollständigt wieder.

#### Tafel.

Ausbeuten an bei der Autoxydation von 1 Mol. Anethol entstehenden Stoffen. (a = bei der Autoxydation ohne Lösungsmittel und Aldehydzusatz bei 140°; b = bei der Autoxydation in d. 10-fach. Benzaldehydmenge in Äquivalenten je Mol. Ausgangsanethol).

	a	b
Anisaldehyd	0.030	0.230
<i>p</i> -Methoxy-phenylaceton	0.024	0.000
Anissäure frei	0.042	0.012
<i>p</i> -Methoxy-phenylacetoin	0.046	0.370
Anetholglykol (frei und verestert)	0.140	0.085
Anetholglykolacetal	0.190	0.095
Anissäure verestert	0.320	0.030
Phenol	0.064	0.020
Undefinierte hochmolekulare Produkte	0.050	0.065
Summa	0.906 Mol.	0.907 Mol.
Arbeitsverlust	0.094 "	0.093 "
Benzoesäure	—	0.320 "

Aus der Aufstellung ergibt sich, daß von den beiden Hauptreaktionen 1. die oxydative Spaltung der Doppelbindung zu 41.7 (a) bzw. 27% (b), 2. die Umsetzung des Primäroxyds mit entstandenen oder zugesetzten Aldehyden zu Glykolestern samt Folgereaktionen (Zerfall zu Keton und Säure, Oxydation zum Acyloinester sowie Acetalisierung) zu 37.0 (a) bzw. 52.7% (b) stattgefunden haben.

Aus der Tafel geht ferner eindeutig hervor, daß in großem Überschuß zugesetzter Benzaldehyd nicht, wie in der I. Mitteil. vermutet wurde, die Spaltung an der Doppelbindung in aldehydische Bruchstücke katalytisch fördert, sondern daß er vielmehr statt dieser Bruchstücke selbst als Säure- bzw. Acetal-

komponente eintritt, weshalb erheblich größere Mengen der Spaltaldehyde unverändert verbleiben als bei der Anetholautoxydation ohne Benzaldehydzusatz.

In einer demnächst erscheinenden Arbeit werden wir über andere Verbindungen berichten, die eine ähnliche beschleunigende Wirkung auf die Autoxydation von Olefinen wie die Aldehyde ausüben.

#### Beschreibung der Versuche.

Hydrierung der hochsiedenden Autoxydationsanteile: 6.6 g des hochsiedenden Rückstandes aus der Autoxydation von Anethol wurden mit 10-proz. alkohol. Natronlauge verseift und erschöpfend mit Wasserdampf behandelt. Das in Lauge unlösliche Gemisch von Anetholglykol und seinem Acetal wurde bei 180° im Autoklaven mittels eines Nickel-Kupfer-Katalysators bei 50 Atm. hydriert. Das Reduktionsprodukt siedete von 100—130°/10Torr (3.7 g; nicht flüchtiger Rückstand 0.57 g) und enthielt, nach Zerewitinoff bestimmt, 31.5% Anisalkohol (1 g Sbst. = 51 ccm Methan), der durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig zu Anisaldehyd (Semicarbazone vom Schmp. 203.5—205°, Misch-Schmp. bei gleicher Temp.) und durch weitere Oxydation des aus dem Semicarbazone regenerierten, charakteristisch riechenden Aldehyds zur Anissäure (Schmp. 180—182°; Misch-Schmp. bei der gleichen Temp.) identifiziert wurde. Das vom Semicarbazone mit Wasserdampf abgetriebene, indifferente Öl war nach Geruch und Konstanten ( $d_{20}^{20}$  0.948;  $n_D^{20}$  1.5050) Dihydroanethol.

### 38. Margot Goehring: Ramanspektroskopische Untersuchungen an Derivaten der Sulfoxylsäure und der Thioschwefligen Säure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 2. Juli 1946.)

Es werden die Raman-Spektren von Estern und von Säureamiden der Sulfoxylsäure und der Thioschwefligen Säure mitgeteilt. Mit den beobachteten Spektren sind für die Sulfoxylsäure-Derivate die Formeln  $RO \cdot S \cdot OR$  bzw.  $R_2N \cdot S \cdot NR_2$  gut zu vereinbaren. Für die Abkömmlinge der Thioschwefligen Säure sind die symmetrischen Formeln  $RO \cdot S \cdot S \cdot OR$  bzw.  $R_2N \cdot S \cdot S \cdot NR_2$  am wahrscheinlichsten.

In älteren Arbeiten haben wir die Reaktionsweise der Thioschwefligen Säure und der Sulfoxylsäure ausführlich diskutiert<sup>1)</sup>. Im Zusammenhang damit ist es natürlich interessant, etwas über die Konstitution dieser Stoffe zu erfahren. Dabei muß man sich vorläufig damit begnügen, die Derivate, insbesondere die Säureamide und die Ester, zu untersuchen.

Für die Derivate der Thioschwefligen Säure,  $H_2S_2O_2$ , sind verschiedene Konstitutionsformeln diskutiert worden. Bei den Säureamiden  $S_2(NR_2)_2$ , die aus Dischwefeldichlorid und sekundären Aminen,  $R_2NH$ , durch Kondensation unter Chlorwasserstoff-Abspaltung entstehen, folgt aus der Darstellungsweise, daß die zentrale  $S_2$ -Gruppe nur mit Stickstoff und nicht mit organischen Resten R verbunden ist, wenn man nicht eine ungewöhnliche Umlagerung

<sup>1)</sup> Vergl. u. a. H. Stamm u. M. Goehring, Chemie 58, 52 [1945].