

57. Georg Wittig und Walter Gauß: Über die verzögerte Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von *asymm.* Diaryl-äthylenen.

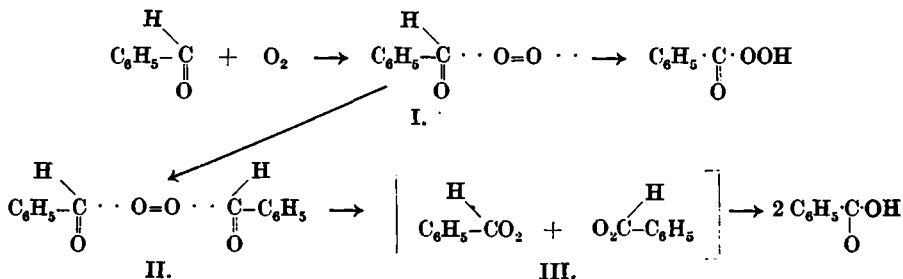
[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Freiburg i. Breisg. und Tübingen.]

(Eingegangen. am 21. Februar 1947.)

Die Hemmung der Aldehydautoxydation durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe wird bei der Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von 1.1-Diaryl-äthylenen näher untersucht. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die dabei isolierten Umwandlungsprodukte der Äthylen-Derivate nicht auf die intermediär auftretende Benzopersäure, sondern auf andere Zwischenstoffe zurückzuführen sind, die als Glieder der in einer Kettenreaktion fortschreitenden Aldehydautoxydation angenommen werden müssen. Neben einer chemischen Inhibierung ist auch mit physikalisch zu deutenden Kettenabbrüchen zu rechnen, wie sie in Gegenwart von Diphenyl-vinylbromid und Diphenylnitroäthen gefordert werden.

Wie Ch. Moureu und Ch. Dufraisse¹⁾ gefunden haben, kann die Autoxydation des Benzaldehyds und anderer Aldehyde durch geringe Mengen von Fremdstoffen wie Hydrochinon stark gehemmt werden. Später stellten G. Wittig und Mitarbeiter fest²⁾, daß auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe diesen inhibierenden Effekt auslösen. So wird die Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von ω,ω' -Tetraphenyl-polyenen verzögert, und zwar in zunehmendem Maße mit wachsender Zahl der Doppelbindungen im Polyen. Es muß sich dabei um chemisch gekoppelte Vorgänge handeln, da die für sich gegen Sauerstoff beständigen Kohlenwasserstoffe entsprechend zunehmend mitoxidiert werden. Sehr eindrucksvoll ist das an den roten Lösungen des Dibiphenyl-äthens³⁾ in Benzaldehyd zu beobachten, dessen Autoxydation sehr erheblich gehemmt wird, bis der Inhibitor zu Fluorenon oxidiert ist, wonach die gelb gewordene Lösung des Aldehyds wieder die normale Sauerstoffaufnahme zeigt.

Das folgende von Wittig und Mitarbeitern aus Vorstellungen von Moureu und Dufraisse weiter entwickelte Autoxydationsschema wird allen Beobachtungen gerecht:

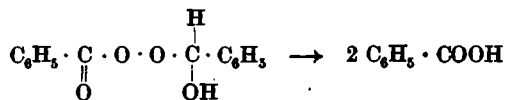


¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 174, 258 [1922].

²⁾ A. 529, 142 [1937]; 536, 266 [1938]; 542, 130 [1939]; 546, 142 [1941].

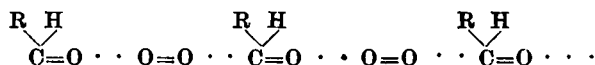
³⁾ G. Wittig und W. Lange, A. 536, 266 [1939]; G. Wittig und G. Pieper, A. 546, 142 [1941].

Danach entsteht primär aus einem angeregten Aldehydmolekül und Sauerstoff das Moladdukt I, das sich in einer Nebenreaktion zur Benzopersäure stabilisiert, die nun ihrerseits über das Benzopersäure-aldehydhydrat:

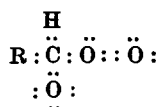


ein weiteres Molekül Benzaldehyd zu Benzoesäure oxydiert. Der in einer Reaktionskette sich abspielende Vorgang der Autoxydation läuft in dem Sinne weiter, daß das Moladdukt I vor seiner Stabilisierung zur Benzopersäure sich mit einem zweiten Aldehydmolekül zu dem nicht faßbaren peroxydischen Produkt II vereinigt, das unter hälftiger Teilung des Sauerstoffs über III in zwei Moleküle Benzoesäure zerfällt.

Die über die Reaktionskette:

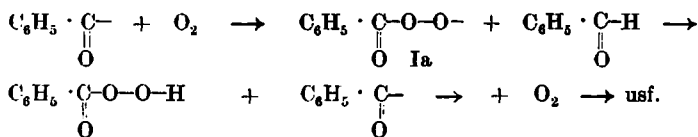


entstehenden Moleküle III, die sich zur Benzoesäure stabilisieren, sind die Energieträger der Kette, die weitere Sauerstoff- bzw. Aldehydmoleküle zur Moladdukt-Bildung anregen. Ob I radikalisch oder gemäß der Oktettformel



zu beschreiben ist, und ob III ebenfalls seinen „Erregungszustand“ freien Valenzen (Einzelelektronen) oder polaren Bindungen verdankt, läßt sich nicht entscheiden.

Es ist weiterhin mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich aus dem Moladdukt I das peroxydische Radikal Ia bildet, das wie das Triphenyl-methyl-peroxyd-Radikal⁴⁾ die Autoxydation im Sinne einer Kettenreaktion weiterführt. Danach wäre die Autoxydation des Benzaldehyds nach englischen Autoren⁵⁾ folgendermaßen zu formulieren:

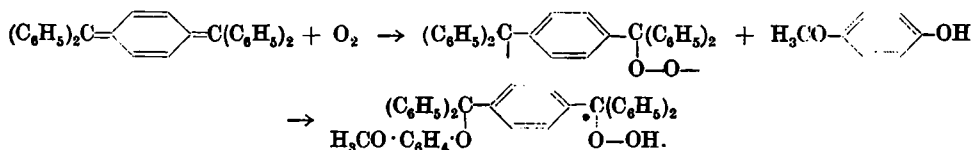


Kettenabbruch erfolgt, wenn ein Wasserstoff-Donator wie Hydrochinon das Radikal Ia in Benzopersäure verwandelt. Daß eine solche radikalische De-

⁴⁾ K. Ziegler und L. Ewald, A. 504, 162 [1933].

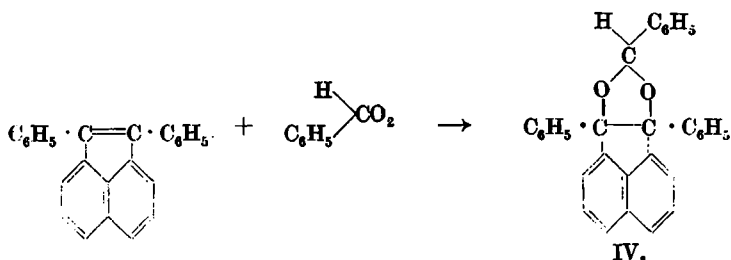
⁵⁾ Vergl. W. Jost, Naturwiss. 33, 267 [1947].

hydrierung möglich ist, wurde im Falle der Autoxydation des Tetraphenylxylens in Gegenwart von Hydrochinon-monomethyläther von G. Wittig und H. Kröhne⁶⁾ bewiesen, da hierbei über die Stufe des Peroxyradikals das wohlkristallisierte Peroxyd gefaßt wurde:



Ob auch bei der durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe inhibierten Aldehydautoxydation Peroxydradikale vom Typus Ia eine Rolle spielen, wird von uns noch geprüft^{a)}.

Für das Auftreten von III (Vorverbindung der Benzoesäure) spricht die Feststellung von G. Wittig und K. Henkel⁷⁾, wonach 9.10-Diphenyl-acenaphthylen in autoxydierendem Benzaldehyd den Zwischenstoff III' abzufangen vermag unter Bildung des Acetals IV:



Die Möglichkeit, daß IV aus 9.10-Diphenyl-acenaphthylenglykol oder Diphenyl-acenaphthylenoxyd und Benzaldehyd entstanden ist, wurde in Testversuchen ausdrücklich ausgeschlossen.

Für die Bildung des Moladduktes I (Vorverbindung der Benzopersäure) spricht, daß autoxydierender Aldehyd Oxydationen auszulösen vermag, die mit Benzopersäure nicht möglich sind. So werden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die im Benzaldehyd vom Sauerstoff mitoxidiert werden, in indifferenten Lösungsmitteln weder von Sauerstoff noch von Benzopersäure angegriffen.

Damit kann man nun auch verstehen, warum eine kleine Zahl von Inhibitormolekülen genügt, um die Oxydation vieler Aldehydmoleküle zu unterbinden. Wenn nämlich das Moladdukt I an das als Inhibitor wirkende Fremdmolekül statt an Benzaldehyd Sauerstoff abgibt, dann wird damit eine Kette sich sonst oxydierender Aldehydmoleküle abgerissen.

Wenn mit diesen Versuchen verständlich gemacht ist, daß die Hemmung der Aldehydautoxydation und die Oxydation des Inhibitors chemisch gekoppelte Vorgänge sind, so ist es doch nicht statthaft, dieses Schema verallgemein-

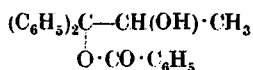
⁶⁾ A. 529, 155 [1937].

^{a)} Anm. b. d. Korrektur: In den demnächst in „Liebigs Annalen“ erscheinenden Arbeiten von G. Wittig u. G. Pieper über „Gehemmte Autoxydation“ wird die Oxydation der als Inhibitoren wirkenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu Ketonen auf die Bildung von Benzoylperoxydradikalen zurückgeführt.

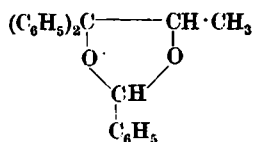
⁷⁾ A. 542, 130 [1939].

nernd auf alle Prozesse verzögerter Autoxydation zu übertragen. Gewisse Verbindungen können die Autoxydation hemmen, ohne nachweislich verändert zu werden. Offenbar liegt dann eine rein physikalische Inhibierung vor, die so zu deuten ist, daß die „negativen Katalysatoren“ lediglich desaktivierend wirken, d. h. die Energie der angeregten Aldehydmoleküle oder ihrer Moladdukte abfangen.

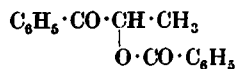
Eine derartige Doppelrolle scheint *asymm.* Diaryl-äthylenen zuzukommen, deren Verhalten im folgenden beschrieben sei. Besonders eingehend wurde das 1.1-Diphenyl-propen-(1) untersucht. Wenn man seine Lösung in Benzaldehyd im Molverhältnis 1 : 10 an der Luft stehen läßt, so erkennt man schon an der Abscheidung der Benzoesäure, daß der Aldehyd in Gegenwart des ungesättigten Kohlenwasserstoffs sehr viel langsamer mit Luftsauerstoff reagiert als unter gleichen Bedingungen für sich allein. Nach mehrmonatlichem Stehenlassen entfernte man den noch vorhandenen Aldehyd durch Wasserdampfdestillation und trennte die Benzoesäure mit Natriumcarbonatlösung ab. Aus dem Rückstand löste man mit Methanol die öligen Anteile heraus und gewann als feste Verbindung das Benzoat des Diphenyl-propenglykols (V), das beim Verseifen mit alkoholischer Lauge das freie Glykol und Benzoesäure liefert. Aus Diphenyl-propenoxyd und Benzoesäure läßt sich das gleiche Präparat gewinnen (Misch-Schmp.). Die fraktionierte Destillation der öligen Anteile lieferte neben Benzophenon das cyclische Benzaldehyd-acetal des Diphenyl-propenglykols (VI), das wie das vergleichsweise aus Glykol, Benzaldehyd und Chlorwasserstoff-Gas gewonnene Produkt ein hochviscoses Öl bildet. Beide liefern bei der Spaltung mit Säure Benzaldehyd, der



V.



VI.



VII.

durch sein Phenylhydrazon charakterisiert wurde, und 1.1-Diphenyl-aceton, das aus dem freiwerdenden Glykol durch Pinakolinumlagerung entstanden ist. Schließlich fand man noch bei der Aufarbeitung in geringer Menge das Benzoat des Methyl-benzoyl-carbinols (VII), dessen Struktur durch die Mischprobe mit dem bereits bekannten Vergleichspräparat bewiesen wurde.

Abgesehen von der letztgenannten Verbindung, deren Entstehen schwer zu deuten ist, kann man die anderen Produkte auf primär gebildetes Diphenyl-propenoxyd zurückführen. Dieses könnte dann mit Benzoesäure das Benzoat V, mit Benzaldehyd das cyclische Acetal VI und mit Benzopersäure Benzophenon liefern. Es wurde daher das Verhalten des aus Diphenyl-propen und Benzopersäure hergestellten Diphenyl-propenoxyds gegen sich autoxydierenden Benzaldehyd geprüft. In der Tat erhielt man auch hierbei die drei genannten Verbindungen.

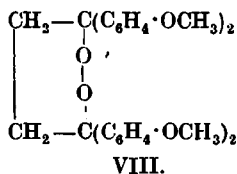
Damit ist nun unentschieden, ob die Reaktionsprodukte des Diphenylpropens unter Mitwirkung der Moladdukte I und III oder der unabhängig von einer Kettenreaktion sich bildenden Benzopersäure entstanden sind. Es bleibt damit auch die Frage noch ungeklärt, ob das Diphenylpropen die Rolle eines chemischen oder physikalischen Inhibitors bei der gehemmten Aldehydautoxydation übernimmt.

Analog sind die Verhältnisse bei der durch 1.1-Diphenyl-äthen verzögerten Oxydation des Benzaldehyds zu beurteilen. Auch hier isolierte man neben Benzophenon das zugehörige Monobenzoat des Diphenyl-äthylenglykols und das cyclische Benzaldehydacetal, die über das Diphenyl-äthylenoxyd entstanden sein können.

Im Anschluß daran prüfte man das Verhalten der drei isomeren 1.1-Dianisyl-äthene gegenüber autoxydierendem Benzaldehyd. Die wie beim Diphenylpropen durchgeführte Aufarbeitung des Oxydationsgemisches mit Di-*o*-anisyl-äthen lieferte zunächst das 1.1-Di-*o*-anisyl-äthylenglykol-monobenzoat, wie durch eine Verseifung mit alkoholischem Kali bewiesen wurde. Das dabei entstandene Dianisyl-äthylenglykol gab mit dem aus Glykolsäureäthylester und *o*-Anisyl-magnesiumbromid hergestellten Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung. Weiterhin fand man das Di-*o*-anisyl-keton, das über sein Oxim abgetrennt werden konnte.

Aus dem entsprechenden Ansatz mit Di-*m*-anisyl-äthen ließ sich nur das Di-*m*-anisyl-keton herauspräparieren.

Anders als das Orthoisomere verhält sich das Di-*p*-anisyl-äthen. Es liefert als Hauptprodukt das Di-*p*-anisyl-keton. Daneben wurde in geringer Menge eine bei 206 bis 207° unter Gasentwicklung schmelzende Verbindung gefunden, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löst. Die Elementaranalyse spricht für das Di-*p*-anisyl-äthylenoxyd, aber die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, daß der Verbindung die doppelte Molekülgröße zukommt. Alle Beobachtungen zusammen mit der Feststellung, daß beim Erhitzen bis zum Zersetzungspunkt Di-*p*-anisyl-keton gebildet wird, sprechen für das Vorliegen des Peroxyds VIII⁸⁾.



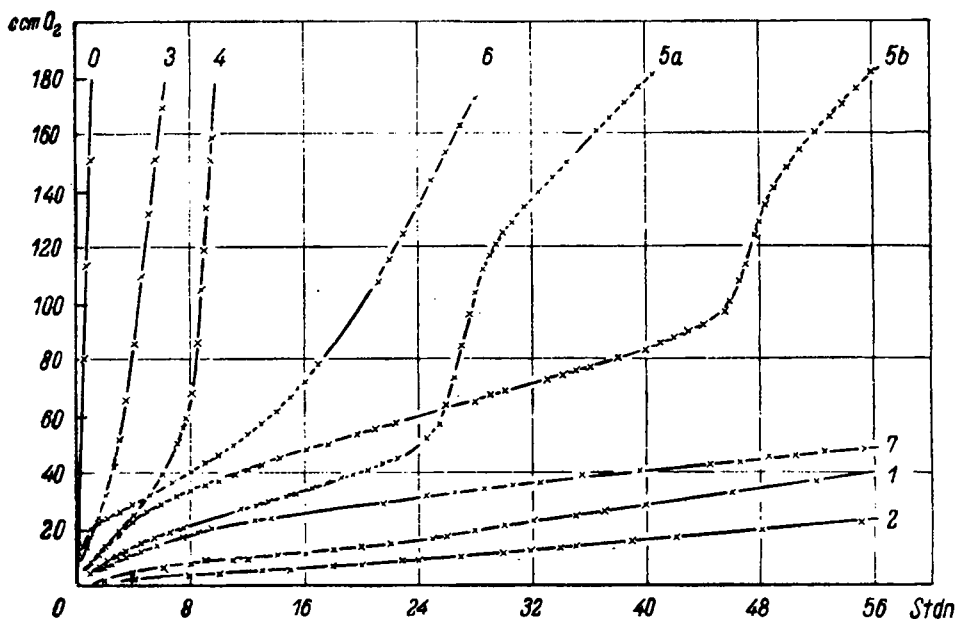
Die unterschiedliche Reaktionsweise der isomeren Dianisyl-äthene gegenüber sich oxydierendem Benzaldehyd kommt im wesentlichen zutreffend auch im Verhalten gegenüber Benzopersäure zum Ausdruck. Das Ortho-Derivat liefert mit Benzopersäure neben dem Glykolbenzoat das Di-*o*-anisyl-keton. Außerdem ließ sich das *o,o'*-Dimethoxybenzil über sein Dioxim isolieren. Das Metaisomere bildete wie mit autoxydierendem Benzaldehyd nur ölige Produkte, die das Dianisylketon enthielten. Das Di-*p*-anisyl-äthen schließlich wurde auch von Benzopersäure zum größten Teil in das Di-*p*-anisyl-keton verwandelt.

Die Gesamtheit der bisher gemachten Beobachtungen läßt daher keine Entscheidung zu, ob die Benzopersäure oder die als Kettenglieder auftretenden Gebilde I und III in dem Autoxydationsgemisch für die anfallenden Umwandlungsprodukte der Inhibitoren verantwortlich zu machen sind. Damit bleibt die Frage noch offen, ob die untersuchten Diaryl-äthylene die Autoxydation des Aldehyds chemisch oder physikalisch hemmen.

⁸⁾ Vergl. das analoge Peroxyd: G. Wittig und O. v. Lupin, B. 61, 1630 [1928].

Die letztgenannte Möglichkeit trifft sicher bei dem abschließend untersuchten 1.1-Diphenyl-vinylbromid und 1.1-Diphenyl-nitroäthen zu, da beide Verbindungen trotz ihrer besonders ausgeprägten inhibierenden Eigenschaften zum größeren Prozentsatz unverändert aus ihren Aldehydlösungen, die 1—2 Jahre der Luftwirkung ausgesetzt waren, zurückzugewinnen waren.

Die Inhibitoreffekte der *asymm.* Diaryl-äthylene wurden in der Weise vergleichend bestimmt, daß man die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds allein und in Gegenwart der Fremdstoffe messend verfolgte. Man arbeitete mit der von G. Wittig und G. Pieper⁹⁾ ausführlich beschriebenen Apparatur in einem elektrisch beleuchteten thermokonstanten Raum bei 20°. In jeweils 15 cm Benzaldehyd wurden 0.001 Mol des Inhibitors gelöst, und in geeigneten Zeitabständen wurde das stets unter einem Druck von 760 Torr gehaltene Volumen Sauerstoff abgelesen. Die aufgenommenen Kurven sind in der Abbild. 1 wiedergegeben.



Abbild. 1. Sauerstoffaufnahme von Benzaldehyd und von Benzaldehyd in Gegenwart von Inhibitoren.

- 0 = 15 cm Benzaldehyd allein. 1 = 0 + 0.001 Mol 1.1-Diphenyl-äthen.
 2 = 0 + 0.001 Mol 1.1-Diphenyl-propen. 3 = 0 + 0.001 Mol 1.1-Di-*o*-anisyl-äthen.
 4 = 0 + 0.001 Mol 1.1-Di-*m*-anisyl-äthen. 5a = 0 + 0.001 Mol 1.1-Di-*p*-anisyl-äthen.
 5b = 0 + 0.002 Mol 1.1-Di-*p*-anisyl-äthen. 6 = 0 + 0.001 Mol 1.1-Diphenyl-vinylbromid.
 7 = 0 + 0.001 Mol 1.1-Diphenyl-nitroäthen.

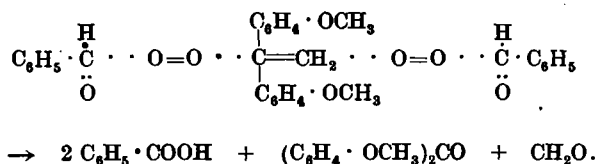
Aus den die Sauerstoffaufnahme wiedergebenden Kurvenscharen folgt, daß alle Diaryl-äthylene die Autoxydation mehr oder weniger stark hemmen. Ordnet man die untersuchten Verbindungen mit abnehmendem Inhibierungsvermögen, so entsteht die folgende Reihe: Diphenyl-propen > Diphenyl-äthen >

⁹⁾ A. 546, 164 [1941].

Diphenyl-nitro-äthen > Di-*p*-anisyl-äthen > Diphenyl-vinylbromid > Di-*m*-anisyl-äthen > Di-*o*-anisyl-äthen.

Während die ersten drei Glieder der Reihe recht gute Inhibitoren sind, zeigen die isomeren Dianisyl-äthylene schwächere Effekte. Das ist insofern unerwartet, als die Einführung von Methoxygruppen entsprechend dem bekannten inhibierenden Verhalten des Hydrochinondimethyläthers die hemmende Wirkung verstärken sollte. Daß die Äthylengruppe für den Effekt verantwortlich zu machen ist, folgt daraus, daß die den Dianisyl-äthenen entsprechenden Ketone, das Di-*m*- und Di-*p*-anisyl-keton, praktisch keine verzögernden Eigenschaften haben; ihre Kurven der Sauerstoffaufnahme decken sich fast ganz und weichen von der Kurve des reinen Benzaldehyds nur geringfügig ab.

Speziell beim Di-*p*-anisyl-äthen wurde noch die Sauerstoffaufnahme bei Anwesenheit der doppelten Inhibitormenge (Kurve 5b) gemessen. Die dabei erhaltene Kurve weist den gleichen eigentümlichen Verlauf auf wie die aus dem Ansatz mit der normalen Inhibitormenge hervorgegangene (5a). In beiden Fällen zeigen die Kurven, nachdem Sauerstoff lange mit konstanter Geschwindigkeit aufgenommen war, einen deutlichen Knick, und zwar für 0.002 Mol nach ungefähr der doppelten Zeit (46 Stdn.) wie für 0.001 Mol (25 Stdn.). Da im Wendepunkt der Kurve 5b doppelt soviel Sauerstoff verbraucht ist als im Wendepunkt der Kurve 5a, liegt es nahe, diese Erscheinung auf das Inhibitorverhältnis 2 : 1 zurückzuführen. Das Auftreten der beiden Knickpunkte ist so zu deuten, daß in diesen Punkten das Äthylen völlig zum Keton oxydiert ist, das nun keine verzögernde Wirkung mehr auslöst, wie es der weitere Verlauf der Kurven erkennen läßt. Damit in Übereinstimmung steht der bereits oben erwähnte Befund, daß das Di-*p*-anisyl-äthen in autoxydierendem Benzaldehyd nahezu ausschließlich in das Di-*p*-anisyl-keton übergeht. Auf Grund der Tatsache, daß die Inhibierung mit der Oxydation des Inhibitors konform verläuft, und daß mit 0.001 Mol Inhibitor 0.002 Mol Sauerstoff, bzw. mit 0.002 Mol Inhibitor 0.004 Mol Sauerstoff verbraucht werden, läßt sich der ganze Prozeß durch das folgende Schema wiedergeben:



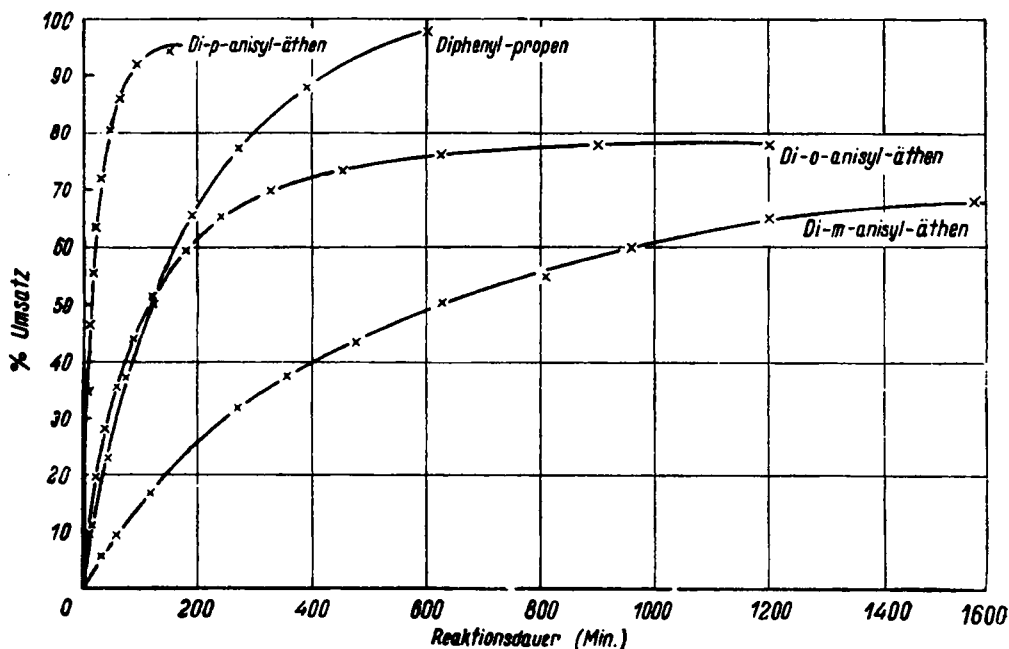
Danach würde eine chemisch bedingte Oxydationshemmung vorliegen, die so zustande kommt, daß sich das Dianisyl-äthylen in die Reaktionskette eingliedert und durch die Moladdukte (I) unter hälftiger Teilung der Sauerstoffmoleküle zu Dianisylketon und Formaldehyd (neben Benzoesäure) aufgespalten wird¹⁰). Die hier skizzierte Umsetzung ist mit einer Mischpolymeri-

¹⁰) Vergl. den von H. Staudinger, B. 58, 1075 [1925] beobachteten Zerfall von Diphenyl-äthylen-peroxyd in Benzophenon und Formaldehyd.

sation zu vergleichen; nur wird hier die Reaktionskette nicht zu einem Makromolekül „eingefroren“, sondern sie zerfällt unter Sprengung der O-O-Bindungen in die Oxydationsprodukte des Benzaldehyds und Inhibitors.

Für eine auf gekoppelte Reaktionen zurückzuführende, also chemische Inhibierung der Aldehydoxydation sprechen fernerhin die abschließenden Versuche. Wenn die drei isomeren Dianisyl-äthylene nur physikalisch wirkten, also dadurch, daß sie die kettenträgenden Energiespitzen abtragen, und wenn für ihre Zerstörung im autoxydierenden Aldehyd nur die nicht kettenbildende Benzopersäure verantwortlich zu machen wäre, dann sollte bei der Umsetzung der Inhibitoren mit Benzopersäure das Orthoisomere am raschesten oxydiert werden, weniger schnell das Metaisomere und am langsamsten die Paraverbindung. Die Abbild. 1 zeigt nämlich, daß in Gegenwart des Di-*o*-anisyl-äthylens bereits nach 4 Stunden keine Inhibierung mehr erfolgt, und daß die Ansätze mit dem Meta- und Paraisomeren erst nach 8 bzw. nach 26 Stunden den Sauerstoff mit der Geschwindigkeit aufnehmen, mit der ihn reiner Benzaldehyd absorbiert.

Messungen von H. Meerwein¹¹⁾ wurden z. Tl. wiederholt, z. Tl. durch eigene Versuche ergänzt und zu den Kurven in der Abbild. 2 zusammengestellt.



Abbild. 2. Oxydation der Inhibitoren mit Benzopersäure.

Entsprechend dem Meerweinschen Befund nahm das Diphenyl-propen genau ein Atom Sauerstoff unter Bildung des Diphenyl-propenoxyds auf.

¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 113, 9 [1926].

Im Diagramm ist das dadurch zum Ausdruck gebracht, daß man die Umsetzung als 100-proz. bezeichnete, während man bei den Dianisyl-äthylenen, die mehr als ein Atom Sauerstoff verbrauchen, erst die Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff als eine zu 100% verlaufende Reaktion ansprach. Das Di-*p*-anisyl-äthen setzt sich mit zwei Sauerstoffatomen um. Es ist unwahrscheinlich, daß sich dabei erst das Oxyd bildet, das dann in einer diesen Vorgang überlagernden Reaktion weiter oxydiert wird, da sich das Oxyd nicht fassen läßt. Komplizierter liegen die Verhältnisse bei den beiden anderen Dianisyl-äthylenen. Dem Sauerstoffverbrauch von 78% beim Di-*o*-anisyl-äthen und 68% beim Metaisomerer zufolge entstehen neben dem zugehörigen Keton das Äthylenoxyd bzw. dessen Umwandlungsprodukte wie das Benzoat des Dianisyl-äthylenglykols. Schließlich ist zu erwähnen, daß das Diphenyl-vinylbromid und Diphenyl-nitroäthen von Benzopersäure in Chloroform nicht angegriffen werden. Diese Widerstandsfähigkeit erinnert an das ähnliche Verhalten der beiden Verbindungen in autoxydierendem Benzaldehyd.

Bedeutungsvoll ist nun das Ergebnis, daß die drei Dianisyl-äthylene hinsichtlich ihrer Oxydationsgeschwindigkeit unter der Einwirkung von Benzopersäure die folgende Reihe bilden:

Paraverbindung > Orthoverbindung > Metaverbindung.

Vergleicht man diese Reihe mit der der drei Dianisyl-äthylene auf S. 369, so sieht man, daß beide völlig verschieden sind. Das Diphenyl-propen steht in seiner Angreifbarkeit durch Benzopersäure zwischen dem Di-*p*- und Di-*o*-anisyl-äthen. Demgegenüber ist seine Inhibitorwirkung sehr gut, während die flankierenden Dianisyl-äthylene die Aldehydoxydation relativ schwach verzögern. Aus der Gesamtheit der vergleichenden Betrachtungen folgt mit Wahrscheinlichkeit, daß nicht durch die Benzopersäure bei der Autoxydation des Benzaldehyds die Inhibitormoleküle zerstört werden, sondern durch die als Kettenglieder fungierenden Zwischenstoffe I und III. In dem Maße wie die Inhibitorkonzentrationen sich vermindern, steigt die Autoxydationsgeschwindigkeit des Aldehyds an. Während hier also chemisch gekoppelte Vorgänge die Verzögerung bedingen, sind dort, wo der Inhibitor nicht verbraucht wird, also beim Diphenyl-nitroäthen und Diphenyl-vinylbromid physikalisch zu deutende Kettenabbrüche wahrscheinlich.

Beschreibung der Versuche.

A) Darstellung der Inhibitoren.

1.1-Diphenyl-äthen: Aus dem Diphenyl-methyl-carbinol erhalten durch kurzes Aufkochen der Lösung in Eisessig unter Zugabe von einem Tropfen konz. Schwefelsäure. Sdp.₁₀ 133.5—134.5°, nach zweimaliger Vakuumdestillation unter Stickstoff.

1.1-Diphenyl-propen-(1): Eine Lösung von Diphenyl-äthyl-carbinol in Eisessig wurde nach Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure kurz aufgekocht. Das nach Wasserzugabe ausgeschiedene Diphenyl-propen wurde auf Ton getrocknet, dreimal im Vakuum destilliert (Sdp.₁₁ 146.5—147°) und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 49.5—50.5°¹²⁾.

¹²⁾ Vergl. P. Schorigin, B. 41, 2720 [1908].

1.1-Diphenyl-vinylbromid: Nach G. Wittig und R. Kethur¹³⁾ aus Diphenyl-äthen und Brom in Eisessig. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol Schmp. 49.5—50°.

1.1-Diphenyl-2-nitro-äthen: Aus Diphenyl-nitromethyl-carbinol¹⁴⁾ durch Wasserabspaltung mittels Acetylchlorids. Schmp. nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther 88—88.5°.

1.1-Di-*o*-anisyl-äthen: Aus dem Di-*o*-anisyl-methyl-carbinol durch Wasserabspaltung in Eisessig mit konz. Schwefelsäure¹⁵⁾. Schmp. nach dreimaliger Umkrystallisation aus Methanol 90.5—92°.

1.1-Di-*m*-anisyl-äthen: 1) *m,m'*-Dioxy-benzophenon [(verbesserte Vorschrift¹⁶⁾): Eine Lösung von 30 g *m,m'*-Diamino-benzophenon¹⁷⁾ in 300 ccm konz. Schwefelsäure wird bei 0° mit einer in der Wärme bereiteten und dann abgekühlten Lösung von 30 g Natriumnitrit in 300 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Unter Eis-Kochsalz-Kühlung und Rühren läßt man langsam 1.5 l 89-proz. Phosphorsäure zutropfen und einen Tag im Eisschrank stehen. Dann trägt man 30 g Harnstoff ein, gießt vorsichtig in 5 l heißes Wasser, kocht einmal auf und saugt das abgeschiedene Diphenol ab. Nach einmaltigem Umkrystallisieren aus Wasser ist es genügend rein zur weiteren Verarbeitung. Schmp. 164—166.5°; Ausb. 18 g.

2) *m,m'*-Dimethoxy-benzophenon: Aus *m,m'*-Dioxy-benzophenon durch Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali¹⁸⁾. Sdp.₁₀ 215.5—217.5°.

$C_{15}H_{14}O_3$ (242.2) Ber. C 74.35 H 5.83 Gef. C 74.26 H 5.91.

3) Di-*m*-anisyl-methyl-carbinol¹⁹⁾: Zu einer Lösung von 2.4 g *m,m'*-Dimethoxy-benzophenon (0.01 Mol) in 10 ccm absol. Äther gab man unter Stickstoff und Eiskühlung langsam 13 ccm einer äther. Lösung von Methylolithium, von der 104 ccm 0.1 Mol enthielten. Nach einer halben Stunde zersetzte man die Mischung mit Wasser, trocknete die äther. Schieht mit Natriumsulfat und verjagte den Äther. Das erhaltene Carbinol wurde im Hochvak. destilliert; Sdp._{0.1} 162—164°. Nach dem Reinigen aus verd. Methanol und Cyclohexan schmolz es bei 47.5—49.5°.

$C_{18}H_{18}O_3$ (258.7) Ber. C 74.39 H 7.03 Gef. C 74.39 H 7.16.

p-Nitro-benzoat des Dianisyl-methyl-carbinols: Eine aus 0.005 Mol Dimethoxybenzophenon und 0.005 Mol Methylolithium hergestellte Suspension des Lithiumalkoholates des Carbinols wurde mit einer äther. Lösung von 0.005 Mol (0.9 g) *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Nach Zugabe von Wasser wurde das ausgefallene Nitrobenzoat aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. 117—118°.

$C_{23}H_{21}O_6N$ (407.2) Ber. N 3.44 Gef. N 3.40.

Einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes schied sich wieder *p*-Nitro-benzoesäure aus. Nach dem Extrahieren mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Umkrystallisieren aus Wasser schmolz sie bei 239—240°.

4) 1.1-Di-*m*-anisyl-äthen: Durch zweimaliges Destillieren des Dianisyl-methyl-carbinols unter Stickstoff bei 10 Torr erhält man das bei 190° siedende Äthylen in nahezu quantitativer Ausbeute.

$C_{18}H_{16}O_2$ (240.2) Ber. C 79.97 H 6.72 Gef. C 79.96 H 6.83.

1.1-Di-*p*-anisyl-äthen: Aus Di-*p*-anisyl-keton und Methylmagnesiumjodid nach P. Pfeiffer und R. Wizinger²⁰⁾. Schmp. nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthanol 143—144°.

¹³⁾ B. 69, 2085 [1936].

¹⁴⁾ R. Anschütz u. E. Romig, A. 233, 333 [1886].

¹⁵⁾ E. Bergmann und A. Bondi, B. 64, 1473 [1931].

¹⁶⁾ Nach der Methode von J. Schoutissen, Journ. Amer. chem. Soc. 55 4532 [1933].

¹⁷⁾ A. v. Baeyer, A. 354, 193 [1907].

¹⁸⁾ M. Valette, Bull. Soc. chim. France [4] 47, 294 [1930].

¹⁹⁾ Vergl. G. H. Coleman, W. H. Holst und R. D. Maxwell, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2311 [1936].

²⁰⁾ A. 461, 144 [1928].

B) Darstellung der Vergleichspräparate.

Cyclisches Benzaldehydacetal des 1.1-Diphenyl-äthan-diols-(1.2): Zu einer Mischung von 5 g 1.1-Diphenyl-äthan-diol-(1.2) vom Schmp. 123—123.5° und 10 ccm frisch dest. Benzaldehyd fügte man 0.5 ccm Benzaldehyd, der 28 mg Chlorwasserstoff enthielt. Das Glykol löste sich innerhalb eines Tages unter Wasserabspaltung. Die Lösung ließ man unter Zugabe von 5 g gegläutem Natriumsulfat weitere 24 Stdn. stehen. Dann wurde sie in überschüss. Natriumcarbonatlösung gegossen und mit Wasserdampf der gesamte Benzaldehyd abgeblasen. Der in Äther aufgenommene Rückstand lieferte nach dem Trocknen über Calciumchlorid bei der fraktionierten Destillation im Hochvak. 6.4 g cyclisches Acetal als hochviscoses Öl vom Sdp._{0.01} 160—162°.

$C_{21}H_{18}O_2$ (302.2) Ber. C 83.42 H 6.00 Gef. C 83.23 H 6.07.

Zerewitinoff-Probe negativ. Nach dem Lösen in konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser Geruch nach Benzaldehyd.

Der gleiche Ansatz mit Diphenyl-äthenglykol und Benzaldehyd liefert bei höherer Chlorwasserstoff-Konzentration durch Pinakolin-Umlagerung als Hauptprodukt Diphenylacetaldehyd.

Cyclisches Benzaldehydacetal des 1.1-Diphenyl-propan-diols-(1.2): Zu einer Mischung von 2.3 g 1.1-Diphenyl-propan-diol-(1.2) vom Schmp. 96.5—97° und 2 ccm Benzaldehyd gab man 1 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigten Benzaldehyd. Das Glykol ging sofort unter Wasserabscheidung in Lösung. Nach längerem Stehenlassen schüttelte man die äther. Lösung mit Natriumcarbonat-, dann mit Natriumhydrogensulfatlösung und trocknete über Natriumsulfat. Das zähflüssige Acetal siedet bei 156—158°/0.001 Torr. Ausb. 2.3 g. Zerewitinoff-Probe negativ.

$C_{22}H_{20}O_2$ (316.2) Ber. C 83.49 H 6.37 Gef. C 83.77 H 6.45.

Benzoessäureester des 1.1-Diphenyl-propan-diols-(1.2): Man erhitzte ein Gemisch von 2.1 g 1.1-Diphenyl-propen-oxyd (0.01 Mol) vom Sdp.₁₁ 150—153° und 1.3 g Benzoessäure (0.011 Mol) im Ölbad eine Stde. auf 120°, zum Schluß auf 180° und ließ dann erkalten. Nach dem Durchschütteln der äther. Lösung mit Natriumcarbonatlösung und Trocknen über Natriumsulfat gewann man 1.5 g Rohprodukt, das aus Alkohol 1.35 g des Benzoats vom Schmp. 189—189.5° lieferte.

1.1-Di-*o*-anisyl-äthandiol: Man stellte aus 33 g *o*-Brom-anisol (0.175 Mol) vom Sdp.₆ 88—92° und 4.2 g Magnesiumspänen in 120 ccm absol. Äther eine Grignard-Lösung her, die nach Beendigung der Hauptreaktion noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Dann gab man unter Eiskühlung und Schütteln 5.2 g Glykolsäureäthylester (0.05 Mol) vom Sdp.₁₁ 52—53° in 10 ccm Äther hinzu und hielt die Mischung noch 1 Stde. im Sieden. Nach dem Zersetzen mit Eis und verd. Salzsäure wurde das abgeschiedene Glykol abgesaugt und mit Äther gewaschen; Ausb. 2.1 g vom Schmp. 120—120.5°. Nach dem Aufbereiten der äther. Lösung und dem Umkrystallisieren des Glykols aus Cyclohexan erhielt man insgesamt 4.4 g Reinprodukt vom Schmp. 120.5—121°.

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.62 Gef. C 70.04 H 6.49.

Benzaldehydacetal des 1.1-Di-*o*-anisyl-äthandiols: Eine Mischung von 2.7 g Di-*o*-anisyl-glykol, 2 ccm Benzaldehyd und 1 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Aldehyd lieferte nach mehrtägigem Stehen und nach der oben beschriebenen Aufbereitung 2.2 g Rohacetal, das nach dem Umkrystallisieren aus Cyclohexan bei 119 bis 120.5° schmolz. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Di-*o*-anisyl-glykol zeigte eine Erniedrigung von 15°.

$C_{23}H_{22}O_4$ (362.4) Ber. C 76.20 H 6.12 Gef. C 76.18 H 6.23.

1.1-Di-*o*-anisyl-äthenoxyd: Darstellung über 1.1-Di-*o*-anisyl-äthylen-chlorhydrin mit Natriumalkoholat²¹⁾. Die Verbindung läßt sich nur aus ammoniakhaltigem

²¹⁾ Vergl. W. Gauß, Dissertat. Tübingen, 1945, S. 78—81.

Alkohol umkrystallisieren, da sie sonst in den Di-*o*-anisyl-acetaldehyd umgewandelt wird. Schmp. 158—159°.

$C_{16}H_{16}O_3$ (256.3) Ber. C 74.97 H 6.30 Gef. C 74.83 H 6.38.

1.1-Di-*p*-anisyl-äthandiol: Eine aus 131 g *p*-Brom-anisol (0.7 Mol) vom Sdp.₁₃ 95—96° und 16.8 g Magnesiumspänen in 400 ccm absol. Äther bereitete Grignard-Lösung hielt man noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad im Sieden und ließ dann unter Eiskühlung und Umschütteln eine Lösung von 20.8 g Glykolsäureäthylester (0.2 Mol) in 50 ccm Äther zutropfen. Nach 1-stdg. Kochen zersetzte man mit Eis und Ammoniumchloridlösung, vertrieb das Anisol mit Wasserdampf und krystallisierte den Rückstand aus Cyclohexan um. Ausb. 11.1 g; Schmp. 108° nach vorherigem Erweichen. Halochromie in konz. Schwefelsäure kirschrot.

$C_{18}H_{18}O_4$ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.62 Gef. C 70.13 H 6.64.

Versuche zur Darstellung des cyclischen Benzaldehydacetals scheiterten, da das Glykol in Ggw. von Chlorwasserstoff neben wenig Di-*p*-anisyl-keton vom Schmp. 145 bis 146° (Mischprobe) den Di-*p*-anisyl-acetaldehyd vom Schmp. 102.5—103.5° lieferte.

C) Autoxydationsansätze.

1. Qualitative Untersuchung der Reaktionsprodukte.

1.1-Diphenyl-äthen in Benzaldehyd: Eine Lösung von 15 g Diphenyl-äthen (0.08 Mol) in 100 ccm Benzaldehyd „Merck“ (1 Mol) ließ man in einem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas 8 Monate an der Luft stehen. Die Menge der nach dieser Zeit ausgefallenen Benzoesäure betrug voluminmäßig etwa ein Viertel des gelben Autoxydationsgemisches.

Zur Entfernung des noch vorhandenen Benzaldehyds destillierte man das Gemisch mit Wasserdampf, bis feste Benzoesäure überging, nahm den Rückstand in Äther auf, entfernte die noch verbliebene Benzoesäure mit Natriumcarbonatlösung und trocknete mit Natriumsulfat. Nach dem Verjagen des Äthers erhielt man als Rückstand 19.1 g gelbbraunes, dickflüssiges Öl, das nach Zusatz von Methanol über Nacht im Eisschrank Krystalle von 1.1-Diphenyl-äthandiol-monobenzoat ausschied. Auf Ton getrocknet: 1.7 g vom Schmp. 149—155°; aus Cyclohexan Schmp. 156—156.5°²²⁾.

$C_{21}H_{18}O_3$ (318.4) Ber. C 79.24 H 5.71 Gef. C 79.48 H 5.75.

Zum Konstitutionsbeweis wurden 0.1 g in einer Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Methanol 1 Stde. gekocht und neben Benzoesäure (Misch-Schmp.) 0.04 g 1.1-Diphenyl-äthandiol vom Schmp. 123—123.5° gewonnen (Mischprobe mit Vergleichspräparat).

Das Filtrat vom rohen Monobenzoat wurde eingedampft und fraktioniert. 1. Fraktion: 3.1 g vom Sdp._{0.1} 70—140°, 2. Fraktion: 1.8 g vom Sdp._{0.5} 140—185°, 3. Fraktion: 10.4 g vom Sdp._{0.5} 185—201°, Rückstand: 1.4 g braunes Harz, das nicht untersucht wurde.

1. Fraktion: Man löste das Öl in Äther, nahm mit Natriumcarbonatlösung die Benzoesäure (0.2 g) heraus und erhielt nach dem Vertreiben des Äthers 2.9 g eines gelben Öles, das beim Impfen mit Benzophenon vollständig erstarrte. Schmp. nach Abpressen auf Ton 48—49° (Misch-Schmp.).

2. Fraktion: Enthielt neben wenig Benzoesäure etwa 1 g Benzophenon, das durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Tritanol charakterisiert wurde.

3. Fraktion: Das gelbe, zähflüssige Öl schied nach einigen Tagen Krystalle aus. Zur Vervollständigung der Abscheidung vermischte man es mit dem doppelten Volumen Cyclohexan und ließ über Nacht im Eisschrank stehen. Es wurde 1.0 g Diphenyl-äthandiol-monobenzoat erhalten, das nach dem Umkrystallisieren bei 156.5—157° schmolz. Aus den Mutterlaugen schied sich 0.4 g Diphenyl-äthandiol aus; Schmp. 122.5—123.5 (Mischprobe mit Vergleichspräparat).

²²⁾ Vergl. K. Bodendorf, Dissertat. Königsberg [1928].

Man verdünnte die Mutterlaugen mit Äther, schüttelte sie zur Entfernung des bei der Destillation entstandenen Benzaldehyds und Diphenylacetaldehyds mit Natriumhydrogensulfatlauge und schließlich mit Natriumcarbonatlösung durch. Nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels digerierte man das Öl (7.0 g) mit Petroläther, der alles bis auf 0.05 g einer krystallinen Substanz löste. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen die weißen Nadeln bei 179—179.5°. Auf ihre Konstitutionsaufklärung mußte wegen Substanzmangels verzichtet werden.

Der Petroläther-Rückstand lieferte nach der fraktionierten Destillation im Hochvak. 5 g cyclisches Benzaldehydacetal des 1.1-Diphenyl-äthandiols vom Sdp._{0.01} 167 bis 169°. Das hochviscose Öl wird wie das Vergleichspräparat um 100° leicht beweglich.

$C_{21}H_{18}O_2$ (302.4) Ber. C 83.42 H 6.00 Gef. C 82.99 H 6.02.

Beim Lösen in konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser wird Benzaldehyd in Freiheit gesetzt.

Es wurden also aus 15 g 1.1-Diphenyl-äthen gewonnen: 0.4 g Diphenyl-äthandiol, 2.7 g seines Monobenzoates, 5 g seines Benzaldehydacetals und 3.9 g Benzophenon.

1.1-Diphenyl-propen-(1) in Benzaldehyd: Eine aus 10 g Diphenyl-propen (0.05 Mol) und 50 ccm Benzaldehyd „Merck“ (0.5 Mol) bestehende Mischung war beim Stehen an der Luft nach 20 Monaten nahezu vollständig erstarrt. Zur Entfernung des noch vorhandenen Benzaldehyds wurde sie mit Wasserdampf behandelt, bis feste Benzoesäure überging. Aus dem in Äther aufgenommenen Rückstand löste man mit Natriumhydrogencarbonat die Benzoesäure heraus, trocknete und verjagte den Äther. Rückstand 15.8 g. Daraus gewann man nach der beim Diphenyl-äthen beschriebenen Aufbereitung über fraktionierte Krystallisationen und Destillationen²³⁾ 3.4 g 1.1-Diphenyl-propandiol-monobenzoat, 0.2 g Benzoat des Methyl-benzoyl-carbinols, 2.5 g Benzaldehydacetal des Diphenyl-propandiols und 2 g Benzophenon.

Zur Konstitution des 1.1-Diphenyl-propandiol-benzoates: Die zur Analyse 5 mal aus Methanol umkrystallisierte Verbindung schmolz bei 190—191°.

$C_{22}H_{20}O_3$ (332.4) Ber. C 79.47 H 6.07 Gef. C 79.13 H 6.12 Mol.-Gew. 323 (Rast).

Verseifung mit methanol. Kaliumhydroxyd lieferte neben Benzoesäure das Diphenyl-propandiol (Misch-Schmp.). Das Monobenzoat gab mit dem aus Diphenyl-propen-oxyl und Benzoesäure hergestellten Präparat (S. 373) keine Schmelzpunktserniedrigung.

Zur Konstitutionsermittlung des Methyl-benzoyl-carbinol-benzoates: Dieser Ester fiel aus der Cyclohexanolösung der 3. bei der Hochvakuumdestillation gewonnenen Fraktion in feinen weißen Nadelchen aus. Schmp. nach mehrmaligem Umlösen aus Cyclohexan 109—109.5°. Die Mischprobe mit dem Vergleichspräparat²⁴⁾ zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

$C_{16}H_{14}O_3$ (254.3) Ber. C 75.56 H 5.55 Gef. C 75.60 H 5.63.

Zur Konstitution des cyclischen Benzaldehydacetals des Diphenyl-propandiols: Die nach dem Absaugen des Methyl-benzoyl-carbinol-benzoates erhaltene Cyclohexanolösung unterwarf man nach dem Verjagen des Lösungsmittels einer zweimaligen Hochvakuumdestillation. Das zähflüssige Öl siedete bei 170—171°/0.01 Torr.

$C_{22}H_{20}O_2$ (316.4) Ber. C 83.49 H 6.37 Gef. C 83.19 H 6.54 Mol.-Gew. 283 (Rast).

Eine Probe des Acetals wurde in einem Destillierkölbchen in wenig konz. Schwefelsäure gelöst, die schmutzig braunrote Lösung mit Wasser versetzt und solange destilliert, bis das Destillat nicht mehr nach Benzaldehyd roch. Zum Destillat fügte man einige Tropfen Phenylhydrazin und Eisessig, wobei das Benzaldehyd-phenylhydrazon ausfiel. Schmp. aus Alkohol 152—154° (Mischprobe). Der nicht erstarrte Destillationsrückstand wurde im Einschlußrohr 5 Stdn. in 25-proz. Schwefelsäure auf 150° erhitzt. Auf diese Weise wurde die Pinakolinumlagerung des Diphenyl-propandiols zum

²³⁾ Näheres s. W. Gauß, Dissertat. Tübingen, 1945, S. 38—43.

²⁴⁾ K. v. Auwers u. Mitarbb. A. 526, 169 [1936].

Diphenyl-aceton zu Ende geführt. Das aus stark gekühltem Alkohol umgelöste Keton schmolz bei 55–58° und gab mit dem vergleichsweise hergestellten Präparat vom Schmp. 60.5–61.5° keine Schmelzpunktserniedrigung.

1.1-Diphenyl-propenoxyd in Benzaldehyd: I) Eine Mischung von 5 g Diphenyl-propenoxyd und 25 ccm Benzaldehyd „Merck“ ließ man in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas 9 Monate an der Luft stehen. Nach dieser Zeit war der Aldehyd fast vollständig in Benzoesäure übergegangen. Das Autoxydationsgemisch wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumcarbonat-Lösung wiederholt durchgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen und Abkühlen schieden sich 1.5 g Benzoeat des Diphenyl-propandiols ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 188 bis 189.5° schmolz (Mischprobe).

Aus dem vom Äther befreiten Rückstand trieb man mit Wasserdampf ölige Bestandteile (Benzaldehyd) ab und destillierte ihn bei 0.001 Torr. 1. Fraktion: 0.5 g vom Sdp._{0.001} 108–165°, 2. Fraktion: 4.2 g vom Sdp._{0.001} 165–186°.

In der ersten Fraktion ließ sich Benzophenon mittels Phenyllithium über das Tritanol nachweisen. Die zweite Fraktion lieferte nach nochmaliger Destillation im Hochvakuum das cyclische Benzaldehydacetal des Diphenyl-propandiols vom Sdp._{0.001} 152–154°. Ausb. 4 g.

$C_{22}H_{20}O_2$ (316.4) Ber. C 83.49, H 6.37 Gef. C 83.30 H 6.34.

II) Aus 5 g 1.1-Diphenyl-propenoxyd, 25 ccm Benzaldehyd und 2 g Benzoesäure gewann man nach achtmonatigem Stehen unter Sauerstoffausschluß 2.1 g Benzoeat des Diphenyl-propandiols, 2.2 g Benzaldehydacetal des Diphenyl-propandiols und 0.4 g Diphenyl-aceton.

1.1-Diphenyl-vinylbromid in Benzaldehyd: Eine Lösung von 20 g Diphenyl-vinylbromid (0.08 Mol) in 200 ccm Benzaldehyd (2 Mol) ließ man 20 Monate an der Luft stehen. Nach dieser Zeit war noch keine Benzoesäure ausgefallen. 100 g der Lösung wurden durch Vakuumdestillation vom Benzaldehyd befreit (Sdp.₁₀ 60–62°). Zur Entfernung der Benzoesäure wurde der Rückstand in Äther mit Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der Rückstand (10.3 g) mit einem Kryställchen der Ausgangsverbindung fast vollständig zum Erstarren gebracht. Beim Vorreiben mit Methanol wurden 6.1 g Diphenyl-vinylbromid vom Schmp. 48.5 bis 49.5° zurückgehalten. Aus dem Filtrat fiel 0.1 g einer flockigen Verbindung aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 213–214° schmolz. Sie enthielt weder Halogen noch aktiven Wasserstoff und gab mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie.

4.71 mg Sbst.: 14.30 mg CO₂, 2.36 mg H₂O. Gef. C 82.80, H 5.60.

2.4 mg Sbst. in 26.5 mg Campher: $\Delta = 9.5^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 382.

Daraus folgt eine Summenformel von $C_{28-29}H_{22-24}O_3$ für die Verbindung, deren Konstitution wegen Substanzmangels nicht aufgeklärt werden konnte.

1.1-Diphenyl-2-nitro-äthen in Benzaldehyd: Eine Lösung von 10 g Diphenyl-nitro-äthen (0.044 Mol) in 100 ccm Benzaldehyd „Merck“ (1 Mol) ließ man 15 Monate an der Luft stehen. Nach dieser Zeit war volumenmäßig etwa ein Drittel der Flüssigkeit erstarrt. Nach der Entfernung des Aldehyds mit Wasserdampf und dem Extrahieren der äther. Lösung mit Natriumcarbonatlösung verblieben 10 g einer rotbraunen Krystallmasse vom Schmp. um 72°. Durch Behandeln mit Petroläther ließen sich 5.8 g Diphenyl-nitro-äthen vom Schmp. 88° wiedergewinnen. Im Rückstand ließ sich Benzophenon nachweisen, das mittels Phenylmagnesiumbromids in Tritanol verwandelt war.

1.1-Di-*o*-anisyl-äthen in Benzaldehyd: Eine Mischung von 5 g Di-*o*-anisyl-äthen (0.02 Mol) und 50 ccm Benzaldehyd „Merck“ (0.5 Mol) hatte sich nach fast drei Jahren in eine dunkelbraune, krystalline Masse verwandelt. Ihre äther. Lösung wurde mit Natriumhydrogensulfatlauge und Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt und das nicht gelöste Öl (6.6 g) in wenig gekühltem Methanol stehen gelassen. Es schieden sich 1.9 g Benzoeat des Di-*o*-anisyl-äthandiols aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 151.5–152° schmolz.

$C_{23}H_{22}O_2$ (378.4) Ber. C 72.98 H 5.86 Gef. C 73.07 H 6.00.

Eine Probe davon lieferte beim Verseifen mit methanol. Kaliumhydroxyd neben Benzoesäure das Di-*o*-anisyl-äthandiol, das nach dem Umkrystallisieren aus Cyclohexan bei 121—121.5° schmolz. Die Mischprobe mit dem Vergleichspräparat (S. 373) zeigte keine Schmelzpunktsniedrigung.

Da sich aus der Mutterlauge vom Monobenzoat keine festen Bestandteile mehr herausarbeiten ließen, wurde sie mit 3.5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 7 g Kaliumhydroxyd 10 Stdn. gekocht und dann ausgeäthert. Die wäbr. Schicht schied nach dem Ansäuern 1.6 g *o,o'*-Dimethoxy-benzophenon-oxim aus, das nach dem Umlösen aus Alkohol bei 195.5—196° schmolz und den Schmelzpunkt eines Vergleichspräparates nicht erniedrigte.

1.1-Di-*p*-anisyl-äthen in Benzaldehyd: Eine Mischung von 5 g Di-*p*-anisyl-äthen (0.02 Mol) und 100 ccm Benzaldehyd „Merck“ (1 Mol) wurde an der Luft 1 Jahr sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war der Aldehyd fast völlig in braungelb gefärbte Benzoesäure verwandelt. Nach der Wasserdampfdestillation wurde die äther. Lösung mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt und das Lösungsmittel verjagt. Beim Aufnehmen des Rückstandes in heißem Alkohol blieben etwa 0.2 g eines hellgrauen Pulvers ungelöst, von dem abgesaugt wurde. Die Mutterlauge schied beim Einengen 2.8 g *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 145.5—146° schmolz (Mischprobe).

Das hellgraue Pulver wurde durch Umfällen aus Essigester+Petroläther gereinigt. Farblose Kryställchen, die bei 206—207° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen. Das Zersetzungsprodukt im Röhrchen schmilzt dann bei 134—136°.

$C_{22}H_{22}O_6$ (512.6) Ber. C 74.97 H 6.30 Gef. C 74.74 H 6.25 Mol.-Gew. 485 (Rast).

Das Peroxyd (vergl. VIII, S. 367) löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief ziegelroter Halochromie, die nach einiger Zeit in Weinrot übergeht. Um die Konstitution des Zersetzungsproduktes zu ermitteln, wurde das Peroxyd 5 Min. auf 210° erhitzt und die erhaltene Verbindung aus Methanol umkrystallisiert: Schmp. 143—144°; mit *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon keine Schmelzpunktsniedrigung.

II. Zur Messung der Sauerstoffabsorption.

Die Sauerstoffaufnahme durch Benzaldehyd allein und in Gegenwart der Inhibitoren wurde mittels der von Wittig und Pieper²⁵⁾ beschriebenen Apparatur und Methodik messend verfolgt. Es kamen jeweilig 15 ccm reiner Benzaldehyd „Schering“ (in Ampullen) zur Untersuchung. Die Sauerstoffabsorption während einer Vorperiode von 3 Min. wurde vernachlässigt²⁶⁾.

D) Oxydationen mit Benzopersäure.

I. Kinetische Messungen.

Die für die Umsetzungen mit den *asymm.* Diaryl-äthylenen verwandte Benzopersäure in Chloroformlösung wurde nach der Vorschrift der „Org. Syntheses“²⁷⁾ hergestellt. Man arbeitete stets bei 0°. Den Selbstzerfall der Benzopersäure-Lösungen konnte man vernachlässigen, da er innerhalb der gemessenen Umsetzungszeiten praktisch gleich null war.

0.005 Mol der ungesättigten Verbindung wurden mit einer 0.01 Mol Benzopersäure enthaltenden Chloroformlösung in einem Meßkolben auf 100 ccm gelöst. Nur im Falle des Diphenyl-propens verwandte man 0.01 Mol, da dieses zu seiner Oxydation nur 1 Atom Sauerstoff benötigt, während die übrigen Äthylen-Derivate 1½ bis 2 Sauerstoffatom-Äqui-

²⁵⁾ A. 546, 164 [1941].

²⁶⁾ Die ausführlichen Meßdaten der Sauerstoffaufnahme, die den in der Abbild. 1 gebrachten Kurven zugrunde liegen, findet man in der Dissertation von W. Gauß, Tübingen 1945, S. 57—60. ²⁷⁾ Coll. Vol. I, 422.

valente verbrauchen. Man ließ die Lösungen verschlossen in Eis stehen, entnahm von Zeit zu Zeit 5 ccm und ließ diese in eine angesäuerte Kaliumjodidlösung fließen. Nach 10 Min. kräftigen Schüttelns titrierte man das ausgeschiedene Jod mit 0.1 *n* Thiosulfat²⁸⁾.

11. Qualitative Untersuchung der Reaktionsprodukte²⁹⁾.

1.1-Diphenyl-propen: Nach R. Lagrave³⁰⁾ bildet sich aus Diphenyl-propen und Benzopersäure in Chloroform in nahezu theoret. Ausbeute das Diphenyl-propenoxyd. Aus dem beim Fraktionieren des Rohproduktes verbliebenen geringfügigen Rückstand ließ sich durch Behandlung mit Methanol etwas Benzoat des Diphenyl-propandiols isolieren.

1.1-Di-*o*-anisyl-äthen: Eine Lösung von 3.0 g Di-*o*-anisyl-äthen (0.0125 Mol) und 0.025 Mol Benzopersäure in 250 ccm Chloroform ließ man 16 Stdn. in Eis stehen. Dann schüttelte man zur Entfernung der Säuren mit Natronlauge durch und verjagte nach dem Trocknen über Natriumsulfat das Lösungsmittel. Nach dem Verreiben mit Petroläther und Aufnehmen des Öles (3.8 g) in Methanol gewann man 0.7 g Benzoat des Dianisyl-äthandiols, das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 151 bis 151.5° schmolz. Die Mischprobe mit dem in autoxydierendem Benzaldehyd gebildeten Präparat (S. 376) erniedrigte den Schmelzpunkt nicht.

Die Mutterlauge wurde mit 2.1 g Hydroxylaminhydrochlorid und 5.6 g Kaliumhydroxyd 3 Stdn. gekocht und mit Äther behandelt. Nach dem Ansäuern der wäßr. Schicht krystallisierten 0.2 g *o,o'*-Dimethoxy-benzil-dioxim aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 263—264° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmolz (tieferer Zersetzungspunkt bei langsamem Anheizen des Bades³¹⁾).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$ (300.3) Ber. C 63.98 H 5.37 N 9.34 Gef. C 64.12 H 5.47 N 9.24.

Eine Probe des ursprünglichen Öles (das mit Petroläther verrieben war) löste man in konz. Schwefelsäure (braunrote Farbe) und fällte mit Wasser aus. Aus wenig Methanol + Wasser feine Nadelchen vom Schmp. 101—102°. Die Mischprobe mit *o,o'*-Dimethoxybenzophenon, das man durch Oxydation des Di-*o*-anisyl-äthens gewonnen hatte, ergab keine Erniedrigung.

1.1-Di-*p*-anisyl-äthen: Eine Lösung von 2.4 g Di-*p*-anisyl-äthen (0.01 Mol) und 0.02 Mol Benzopersäure in 115 ccm Chloroform ließ man drei Tage in Eis stehen. Bei der Aufarbeitung in der beim Orthoisomeren beschriebenen Weise gewann man 2.1 g *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 143—143.5° schmolz (Mischprobe).

²⁸⁾ Über die erhaltenen Titrationsergebnisse, die den Kurven der Abbild. 2 zugrunde liegen, s. Dissertation W. Gauß, Tübingen 1945, S. 62—64.

²⁹⁾ Vergl. H. Meerwein, Journ. prakt. Chem. [2] 113, 9 [1926].

³⁰⁾ Ann. chim. [10] 8, 387 [1927].

³¹⁾ Vergl. A. Schönberg und O. Krämer, B. 55, 1185 [1922].