

41. Heinrich Hock, Fritz Depke und Gerhard Knauel: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XI. Mitteil.*): Über tertiäre Hydroperoxyde.

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie Clausthal.]
(Eingegangen am 27. Dezember 1949.)

ac-1-Methyl-tetralin bildet bei der Autoxydation sehr rasch und in guter Ausbeute ein flüssiges tertiäres Hydroperoxyd. Triphenylmethan gibt im Gegensatz zu den konstitutionell begründeten Erwartungen bei der Autoxydation das schon bekannte Triphenylmethyl-hydroperoxyd nur in relativ geringer Menge.

Autoxydation von *ac*-1-Methyl-tetralin.

Ein früherer Versuch, *ac*-1-Methyl-tetralin zu autoxydieren und ein Peroxyd zu gewinnen, war wider Erwarten fehlgeschlagen¹⁾. Schon aus diesem Grunde empfahl sich die neuerliche Bearbeitung; zudem erschien es wissenschaftlich wert, im Vergleich zur Autoxydation des Tetralins das Verhalten eines Derivates mit tertiärem Kohlenstoff in Nachbarschaft zum aromatischen Ring kennenzulernen.

Das Methyl-tetralin wurde, wie schon früher beschrieben¹⁾, aus Tetralin-peroxyd hergestellt. Nebenbei wurde, in Übereinstimmung mit der Angabe von K. v. Auwers²⁾, festgestellt, daß bei der Wasserabspaltung aus 1-Methyl-tetralol-(1) überwiegend 1-Methyl-3,4-dihydro-naphthalin entsteht, gleichzeitig aber auch etwas 1-Methylen-tetralin, wie sich bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffgemisches mit Wasserstoffperoxyd ergab. Der seinerzeitige Befund von G. Schroeter³⁾, wonach bei dieser Reaktion keinerlei Methylen-Produkt entstehen soll, dürfte damit hinfällig sein.

Die Autoxydation des Methyl-tetralins kann im „Schüttelversuch“ (Schütteln des Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff im geschlossenen Gefäß) oder im „Durchleitversuch“ (Durchsaugen oder Durchpressen des Sauerstoffs, möglichst in feinverteilterm Zustand) erfolgen, und zwar bei 35–45°. Oberhalb 60° enthält das Autoxydationsprodukt bereits 3–5% sekundär gebildetes Carbinol. Am zweckmäßigsten erscheint die Belichtung mit einfachem Tageslicht, da die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung direkten Sonnenlichtes mit einer gleichzeitigen Peroxyd-Zersetzung erkauft werden muß. Belichtung mit einer Quecksilberdampf Lampe wirkte nicht beschleunigend, im Gegensatz zum Verhalten gewisser anderer Kohlenwasserstoffe. Nach etwa 100-stdg. Sauerstoff-Einwirkung reagiert das Autoxydationsprodukt mit Eisenpentacarbonyl äußerst heftig; die Titration mit Bleitetraacetat oder Jodwasserstoff ergibt Gehalte von 25–30% Hydroperoxyd.

Zur Isolierung des bei Zimmertemperatur flüssigen Peroxyds eignet sich lediglich die Hochvakuumdestillation. Nach erfolgtem Abtreiben des überschüssigen Kohlenwasserstoffes ist die Steigerung der Badtemperatur auf über 100° kaum schädlich, weil das Peroxyd bis 165° beständig ist. Dagegen verbieten sich bei der Autoxydation Temperaturen über 60°, unter welchen Bedingungen bereits, wie erwähnt, 3–5% *ac*-1-Methyl-tetralol-(1) (I) als Zer-

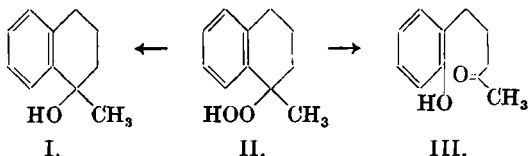
* X. Mitteil.: s. vorstehende Abhandlung.

¹⁾ H. Hock u. S. Lang, B 75, 302 [1942].

²⁾ B. 58, 151 [1925].

³⁾ B. 58, 715 [1925].

setzungsprodukt gefunden wurden, als Folge der Oxydationsbereitschaft des überschüssigen Kohlenwasserstoffs. Das genannte Carbinol entsteht auch aus dem Peroxyd durch Reduktion mit Natriumsulfit, was die Konstitution als *ac*-1-Methyl-tetralin-hydroperoxyd-(1) (II) beweist.



Die zur Isolierung anderer Peroxyde mitunter angewandte Methode der Lauge-Extraktion führt hier nicht zum Ziel. Methyltetralin-peroxyd löst sich kaum in Lauge, wird aber durch diese stark zersetzt, was insofern überrascht, als bei einem tertiären Hydroperoxyd naturgemäß keine Ketonisierung erfolgen kann. So ist das ebenfalls tertiäre und vergleichbare Isopropylbenzohydroperoxyd⁴⁾ durchaus alkalibeständig. Die große Alkaliempfindlichkeit des Cyclohexen-hydroperoxyds⁵⁾ und die etwas geringere des *p*-Menthen-(3)-hydroperoxyds-(1)⁶⁾ hängen mit ihrer rein olefinischen Doppelbindung zusammen. Da, wie gesagt, mit Natronlauge jede Salzbildung ausbleibt, erschien es denkbar, daß vielleicht infolge der Größe des Natriumatoms eine sterische Hinderung vorlag, jedoch war auch mit dem kleineren Lithium kein Salz erhältlich. Die Laugezersetzung liefert etwa 50 % *ac*-1-Methyl-tetralol-(1) und 50 % laugelösliche Harze, die nicht näher untersucht wurden.

Verdünnte Säure spaltet unter Ringöffnung, wie schon früher an anderen Hydroperoxyden eingehend dargelegt⁷⁾. Das Spaltprodukt wird von Natronlauge, nicht aber von Natriumcarbonat-Lösung, aufgenommen und liefert ein Semicarbazon. Es enthält also, wie zu erwarten, eine phenolische Hydroxyl- und eine Carbonyl-Gruppe. Daraus folgt, daß es sich bei dem Spaltprodukt um das bisher unbekannte 5-[*o*-Oxy-phenyl]-pentanon-(2) (III) handelt.

Ein Vergleich zwischen der Autoxydation von Tetralin⁸⁾ und seinem Methyl-Derivat zeigt insbesondere folgendes: Die Überführung des reagierenden sekundären Kohlenstoffatoms in ein tertiäres bewirkt eine erhebliche Steigerung der Wasserstoffbeweglichkeit und erlaubt daher, die Reaktionstemperatur um rd. 40° herabzusetzen, bei mindestens gleicher Reaktionsgeschwindigkeit. Man kann hieraus ganz roh abschätzen, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeiten etwa wie 1 : 10 verhalten. Der Schmelzpunkt des Peroxyds sinkt erheblich, seine thermische Beständigkeit steigt, dagegen tritt starke Alkaliempfindlichkeit auf.

Bei diesen Versuchsreihen zeigte sich erneut, daß die Reinheit des Ausgangsmaterials für den Verlauf der Autoxydation ausschlaggebend ist. Hieraus erklärt sich auch, daß bei den eingangs erwähnten früheren Versuchen die Autoxydation ausblieb. Die Anwesen-

⁴⁾ H. Hock u. S. Lang, B. 77–79, 261 [1944–1946].

⁵⁾ H. Hock u. K. Gänicke, B. 71, 1431 [1938].

⁶⁾ H. Hock u. S. Lang, B. 75, 307 [1942].

⁷⁾ H. Hock u. S. Lang, B. 77–79, 258 [1944–1946].

⁸⁾ H. Hock u. W. Susemihl, B. 66, 61 [1933].

heit von Fremdstoffen kann sehr verschieden wirken. Einmal ist katalytische Beschleunigung möglich, andere Fremdstoffe können stark hemmen. Die Hemmung kann auf sehr unterschiedlichen Gründen beruhen. Einmal kann der Fremdstoff schneller Sauerstoff aufnehmen, alsdann ist die Inhibitorwirkung zeitlich begrenzt, bis der verunreinigende Stoff aufgezehrt ist, sofern nicht seine Oxydationsprodukte wieder Einfluß auf den Reaktionsablauf nehmen. Ein Beispiel hierfür bildet der Zusatz von 1-Methyl-3,4-dihydronaphthalin, das die Induktionsperiode stark verlängert. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, daß der Fremdstoff das entstehende Peroxyd sofort zersetzt. So wurde im vorliegenden Fall beobachtet, daß nach der Hydrierung des Methyl-dihydronaphthalins zum Tetralin-Derivat in diesem verbleibende Spuren von Natriumamylat eine Gewinnung, ja selbst den Nachweis von Peroxyd vollkommen verhinderten, obwohl Sauerstoff in der üblichen Menge aufgenommen wurde. In Auswirkung der großen Alkaliempfindlichkeit des Peroxyds entstanden lediglich seine Zersetzungsprodukte. Schließlich wäre auch noch eine sterische oder energetische Blockierung des beweglichen Wasserstoffatoms, das die Peroxydbildung ermöglicht, in Betracht zu ziehen. Ein solcher Fall (vergl. auch unter „Triphenylmethan“) scheint vorzuliegen, wenn in dem Methyltetralin noch etwas α -Tetralon enthalten ist. Hier ist die starke Inhibierung bei mangelnder Belichtung besonders auffallend.

Autoxydation von Triphenylmethan.

Das gleichfalls tertiäre Hydroperoxyd des Triphenylmethans (Tritan) wurde schon von H. Wieland⁹⁾ aus Triphenyl-chlor-methan und Wasserstoffperoxyd hergestellt und beschrieben und kürzlich von R. Criegee¹⁰⁾ auch aus Triphenylcarbinol und hochprozentigem Wasserstoffperoxyd erhalten. Untersuchungen über die Autoxydationsfähigkeit des Kohlenwasserstoffs standen hingegen noch aus.

Zufolge des hohen Schmelzpunktes des Tritans (94°) sowie der Eigenschaften des Peroxyds⁹⁾ waren bei der Autoxydation des reinen geschmolzenen Stoffes lediglich die Sekundärprodukte des zunächst entstandenen Hydroperoxyds zu erwarten, aus denen allerdings auf die gebildete Peroxydmenge (und damit auf die Reaktionsfähigkeit) geschlossen werden konnte. Rasch zunehmende Dunkelfärbung und starker Phenolgeruch zeigten den baldigen Eintritt der Autoxydation an. Gleichzeitig bewies die sehr schwache und kaum an Stärke zunehmende Reaktion mit Eisen(II)sulfat-rhodanid, daß jeweils nur Spuren des Peroxyds selbst vorhanden waren. Die gefundenen Sekundärprodukte, Phenol, Benzophenon und Ditrityl-peroxyd, waren mit den von Wieland für die thermische Zersetzung angegebenen identisch. Die mengenmäßige Ausbeute von 6,4% blieb hinter den aus der Konstitution des Kohlenwasserstoffs abgeleiteten Erwartungen zurück.

Um das Hydroperoxyd auch in Substanz zu erhalten, wurde alsdann die bei 79° schmelzende Molekülverbindung des Tritans mit Benzol bei mäßigerer Temperatur autoxydiert. Zufolge der langen Dauer entstanden jedoch auch in diesem Falle nur die Sekundärprodukte, entsprechend 4,2% Hydroperoxyd. Diese weichen aber überraschenderweise in ihrer Zusammensetzung von denen aus geschmolzenem Tritan ab und enthalten außer den oben angegebenen Verbindungen noch etwas Diphenyl und Benzoesäure. Man könnte annehmen, daß bei der hohen Reaktionstemperatur ein kleiner Teil des Hydroperoxyds

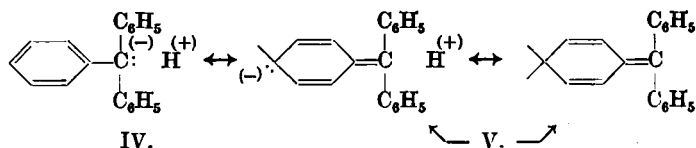
⁹⁾ B. 64, 1205 [1931].

¹⁰⁾ A. 560, 140 [1948].

ohne vorherige Umlagerung sofort zwei Phenyl-Reste abspaltet, die sich zu Diphenyl vereinigen, und der Molekül-Rest sich zur Benzoesäure umlagert. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, daß bei reinem, geschmolzenem Tritan, trotz höherer Temperatur, kein solcher Vorgang beobachtet wird. Es ist also anzunehmen, daß das anwesende Benzol eine maßgebliche Rolle dabei spielt.

Das Hydroperoxyd $C_{19}H_{18}O_2$ wurde schließlich, wenn auch in geringen Ausbeuten (0.7 bzw. 1.35%), durch Autoxydation des Tritans in entsprechenden Lösungen bei 50–60° erhalten. Es wurde über die Pyridin-Anlagerungsverbindung isoliert und erwies sich, soweit untersucht, als identisch mit dem Präparat von Wieland. Da unter sonst gleichen Bedingungen die Ausbeuten in Benzol als Lösungsmittel nur etwa halb so groß waren wie in Chloroform, ist anzunehmen, daß Benzol, das ja außerdem eine Anlagerungsverbindung bildet, auch als Lösungsmittel eine Solvathülle um das Tritan legt, welche die Sauerstoffaufnahme erschwert.

Es hat sich also gezeigt, daß auch Tritan autoxydabel ist, trotzdem die Autoxydation mengenmäßig erheblich hinter den Erwartungen auf Grund seiner Konstitution zurückbleibt. Es könnte scheinen, als ob die Einführung einer dritten Phenylgruppe die Sauerstoffaufnahme nicht mehr besonders stark fördere. Vielleicht ist aber die Mesomerie $IV \longleftrightarrow V$, die für negativ *p*-substituierte Tritane erwiesen ist, auch beim unsubstituierten Tritan schon so ausgeprägt, daß das freie Elektronenpaar am Zentralkohlenstoff, das für die Sauerstoffanlagerung Vorbedingung ist, nur noch bei einem geringeren Teil der Moleküle wirklich frei ist. Dadurch ginge die Reaktionsfähigkeit, die zufolge der Dissoziation $RH \rightarrow R + H$ besteht, für den vorliegenden Fall verloren, unbeschadet des sonstigen reaktiven Verhaltens des Tritans.



Beschreibung der Versuche.

ac-1-Methyl-tetralin.

Reinigung des Kohlenwasserstoffs: 35 g Methyltetralin¹⁾ wurden in 100 ccm Petroläther gelöst und mit 25 ccm 50-proz. Schwefelsäure geschüttelt, die Lösungen getrennt und dreimal mit je 50 ccm Wasser gewaschen, dann mit 30 ccm gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und noch zweimal mit je 30 ccm Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und i. Hochvak. destilliert; Ausb. 32.5 g = 93% d. Theorie.

Autoxydation: Getrockneter Sauerstoff wurde durch feine Capillaren in die im Wasserbad (42–45°) befindliche Substanz (18 g) eingeleitet. Gewichtszunahme nach 100 Stdn. 1.1 g = 6% Sauerstoffaufnahme; die Dichte stieg von 0.972 auf 1.015.

Bestimmung des aktiver Sauerstoffs nach Richmond und Glover¹¹⁾: 321 mg Autoxydationsprodukt wurden in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 10 ccm 20-proz. Essigsäure und 1 g Kaliumjodid 2 Stdn. unter häufigem Umschütteln stehengelassen. Zur Rücktitration wurden 10.1 ccm n_{10} $Na_2S_2O_3$ verbraucht = 89 mg bzw. 27.7% Peroxyd.

¹¹⁾ Amer. chem. Journ. **29**, 184 [1903]; vergl. Houben, „Die Methoden der organ. Chemie“, III. Aufl., Bd. 3, S. 391 (Leipzig 1930).

Bei nur 30° Badtemperatur entstehen weniger Sekundärprodukte, was die Isolierung des Peroxyds erleichtert. Es wurden so erhalten: 81.8% unverändertes Methyltetralin, 17.1% *ac*-1-Methyl-tetralin-hydroperoxyd-(1) und 1.1% *ac*-1-Methyl-tetralol-(1) als Zersetzungsprodukt.

ac-1-Methyl-tetralin-hydroperoxyd-(1) ist ein zähes, schleimiges Öl, roh blaß-gelb, ganz rein farblos. Glas wird nicht benetzt, die Schleimhäute werden stark gereizt; gegen Lackmus reagiert es schwach sauer. Sdp._{0.1} 99–100°.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) Ber. C 74.2 H 7.8 Gef. C 74.8 H 7.9.

d_4^{20} 1.1114, n_D^{20} 1.55848. Gef. M_D für $C_{11}H_{14}O_2$ 51.33
für $C_{11}H_{14}$ 47.51

M_D –O–O– 3.82.

Das Brechungsinkrement der O₂-Gruppe liegt somit im Bereich der schon früher wiederholt erhaltenen Werte⁸⁾.

Reduktion: 200 mg in Äther gelöstes Peroxyd werden mit 400 mg Natriumsulfit (in 2 ccm Wasser) 2 Stdn. bei 10° geschüttelt, dann 30 Min. auf 80° erwärmt und das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert. Ausb. 100 mg; Schmp. 87°, Misch-Schmp. mit *ac*-1-Methyl-tetralol-(1) 87°.

Laugespaltung: 6 g Peroxyd in 10 ccm Benzol werden mit 20 ccm 20-proz. Natronlauge vermischt, wobei sofortige Braunfärbung auftritt. Nach 2½ Stdn. zeigt das Gemisch nur noch schwache Peroxydreaktion, die nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad gänzlich verschwindet. Die ätherlöslichen Anteile werden getrocknet und die Lösung über Aktivkohle gereinigt. Krystalle aus Essigester vom Schmp. 87°; Misch-Schmp. mit Methyl-tetralol 87°. Ausb. 1.9 g = 35% d.Th.; aus der wäßr. Phase erhält man beim Ansäuern Harze.

2 g Peroxyd in 2 ccm Methanol wurden mit 7-proz. Lithiumhydroxyd-Lösung unter Kühlung geschüttelt. Nach 2 Stdn. wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbad auf 50° erwärmt. Ausb. 0.9 g = 50% d.Th. an Methyl-tetralol (Identifizierung wie vorstehend); der Rest ist ebenfalls Harz.

Säurespaltung: 1.5 g Peroxyd in Methanol wurden mit 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure im Wasserbad 1 Stde. erwärmt; nach Abkühlung wurde in Äther aufgenommen, die Säure-Reste wurden mit Bariumcarbonat-Aufschlammung entfernt. Das Spaltprodukt kristallisierte kaum; mit Semicarbazid wurde eine Verbindung $C_{12}H_{17}O_2N_3$ erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 145° schmolz. Dieses Semicarbazon wurde mit 20-proz. Schwefelsäure gespalten und das nun reine freie Keton aus eiskaltem Äther kristallisiert; Schmp. 53°. In den gebräuchl. organ. Lösungsmitteln und in Lauge ist es leicht löslich; aus dieser fällt es beim Ansäuern unverändert aus; Ausb. 30–35% d.Th. an 5-[*o*-Oxy-phenyl]-pentanon-(2).

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) Ber. C 74.20 H 7.80 Gef. C 73.38 H 7.74.

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Amylather, 83.0 mg Sbst.).

Ber. für 1 OH 12.2 ccm CH₄ (0°, 760 Torr) Gef. 12.2 ccm CH₄ (0°, 760 Torr).

Thermische Zersetzung: 1.5 g Peroxyd wurden bei 3 Torr im Heizbad erhitzt; dabei machte sich von 140° ab Zersetzung bemerkbar, die von 165° an unter Gasentwicklung (Druckanstieg) und Wasserabspaltung sehr lebhaft verlief. Aus dem trüben wasserhaltigen Destillat schieden sich nach 15 Stdn. Krystalle ab, die nach Umkrystallisieren aus Benzin bei 88.5° schmolzen; der Misch-Schmp. mit Methyl-tetralol zeigte keine Erniedrigung. Ausb. 110 mg, entspr. 7.5% d.Th.; nach dem Trocknen hatte das Destillat n_D^{20} 1.57665 (Methyl-dihydronaphthalin: n_D^{20} 1.57676). Ausb. 0.4 g = 33% d.Theorie.

348 mg verbr. 376 mg Brom, entspr. 97.2% der für eine Doppelbindung berechneten Menge.

Oxydation des isomeren Olefingemisches¹²⁾: 7 g Gemisch, enthaltend Methyl-dihydronaphthalin und Methylentetralin, wurden mit 5.5 ccm 10-proz. Wasserstoffperoxyd und 0.2 g Eisen(II)-sulfat vermischt und bei Raumtemperatur geschüttelt.

¹²⁾ Houben, „Die Methoden der organ. Chemie“, III. Aufl., Bd. 2, S. 155 (Leipzig 1925).

Nach 15 Min. erfolgte ein plötzlicher Temperaturanstieg auf 40°. Nach Abkühlung in fließendem Wasser wurde die Reaktion durch allmähliche Erwärmung im Wasserbad auf 60° in 20 Min. zu Ende geführt. Der ätherlösliche Anteil wurde destilliert. Frakt. I (Sdp._{0.1} 50–58°) ergab 5.5 g unveränderten Kohlenwasserstoff; aus Frakt. II (Sdp._{0.1} 70 bis 74°) wurden 0.4 g eines Ketons erhalten. Der Rückstand betrug etwa 0.5 g. Das Keton wurde in sein Semicarbazon übergeführt, dessen Schmp. (214–216°) mit α -Tetralon-semicarbazon keine Erniedrigung zeigte. Ausb. an α -Tetralon 5.6% d. Th. (aus dem Methylentetralin entstanden). Vom wäßr. Anteil wurde etwa der fünfte Teil i. Vak. abdestilliert und mit Fuchsin-schwefliger Säure versetzt. Die entstandene Violettfärbung vertiefte sich nach Zusatz von konz. Salzsäure: Nachweis von Formaldehyd.

Triphenylmethan (Tritan).

Molekülverbindung Tritan-Benzol (1:1). Tritan wurde zweimal aus 100 g siedendem Benzol umkrystallisiert; die Molekülverbindung schmolz scharf bei 79°. 27 g (= 20.45 g Tritan) wurden im Schwefelsäurebad geschmolzen und dann bei 85–90° in bekannter Weise getrockneter Sauerstoff eingeleitet. Die Schmelze wurde gelblich, dann rötlich; dabei trat Phenolgeruch auf, der jedoch nicht rein war. Mit Eisenpentacarbonyl wurde keine Reaktion erhalten, dagegen eine geringe mit Jodwasserstoff sowie mit Eisen(II)-rhodanid¹³). Nach 90 Stdn. wurde die erstarrte Schmelze in etwa 100 ccm Äther aufgenommen, wobei ein geringer Rückstand hinterblieb. Bei diesem handelte es sich um 50 mg Ditritylperoxyd (in Äther unlösl., Schmp. 182°, verpufft in der Flamme, Analyse). Die Ätherlösung wurde mit 2 n NaOH ausgeschüttelt. Die Trübung beim Ansäuern des alkalisch-wäßr. Auszuges wurde in Äther aufgenommen. Nach dessen Abdampfen hinterblieb ein rötlicher, im Kältebad erstarrender, stark phenolisch riechender Rückstand. Da die Verbrennung zu hohe Sauerstoffwerte gab, wurde noch mit 2 n Na₂CO₃ ausgezogen. Hieraus wurden 50 mg Benzoesäure isoliert (Schmp. 120–121°, Analyse). Es blieben 260 mg Phenol zurück. Von der äther. Lösung der Schmelze wurde dann der Äther abgedunstet. Der typische Geruch des krystallinen Rückstandes wies auf beigemengtes Diphenyl hin. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol und Einengen auf 10 ccm wurde das meiste unveränderte Tritan entfernt. Aus dem braungefärbten Rest wurden 480 mg Benzophenon (Schmp. 47–48°, Misch.-Schmp. mit vorhandenem Benzophenon ohne Erniedrigung, Analyse) als Oxim (Schmp. 143°) isoliert. Der noch verbliebene Rückstand wurde aus 5 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert und nach Entfernung von noch etwas Tritan 80 mg einer in unregelmäßigen Blättchen krystallisierenden, schwach gefärbten Substanz vom Schmp. 68–70° erhalten, die bei der sehr geringen Löslichkeit von Tritan in kaltem Alkohol und nach dem Schmp. als Diphenyl anzusprechen ist; Misch.-Schmp. mit vorhandenem Diphenyl 66–69°.

Demnach lassen sich aus den isolierten Stoffen folgende Maximalmengen an Tritan-hydroperoxyd errechnen:

50 mg Ditritylperoxyd	}	entspr.	55 mg Hydroperoxyd
260 mg Phenol		entspr.	760 mg Hydroperoxyd
480 mg Benzophenon			
50 mg Benzoesäure	}	entspr.	140 mg Hydroperoxyd
80 mg Diphenyl			
			955 mg Hydroperoxyd.

Diese 955 mg Hydroperoxyd entsprechen 845 mg = 4.2% autoxydiertem Tritan.

Tritan in Benzol: 27 g Tritan-Benzol (= 20.45 g Tritan) wurden in 100 ccm Benzol bei 50–60° Badtemp. 80 Stdn. mit Sauerstoff durchströmt. Der eingeleitete Sauerstoff mußte dabei etwas vorgewärmt werden, da sich sonst die Einleitungs-capillare sehr rasch durch ausgeschiedenes Tritan verstopft. Die Lösung blieb fast farblos, reagierte sehr schwach, aber deutlich mit Pentacarbonyl, Jodwasserstoff und Eisen(II)-Salz. Das Benzol wurde i. Vak. abgesaugt und der Rückstand in Äther aufgenommen, wobei 20 mg Ditritylperoxyd ungelöst zurückblieben. Eine Titration aus der Hälfte der Lösung

¹³) Vergl. vorstehende X. Mitteilung, S. 235.

(5.2 ccm n_{10} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 69.67 mg Hydroperoxyd) ergab eine Gesamtmenge von 139.4 mg Hydroperoxyd. Aus der anderen Hälfte wurden nach den Angaben von Wieland über die Anlagerungsverbindung an Pyridiniumchlorid 60 mg Hydroperoxyd vom Schmp. 81° (Analyse: ber. C 82.61 H 5.79 gef. C 82.95 H 6.05) isoliert. Gesamtausbeute an autoxydiertem Tritan 0.7%.

Geschmolzenes Tritan: Tritan wurde zweimal aus siedendem Alkohol umkristallisiert. 20 g wurden im Schwefelsäurebad von $95-103^\circ$ 50 Stdn. mit Sauerstoff durchströmt. Reiner Phenolgeruch, Reaktion gegen Peroxyd-Reagenzien wie vorstehend. Bei der Aufarbeitung (s.o.) wurden erhalten:

390 mg Phenol	} entspr.	1.225 g Hydroperoxyd
810 mg Benzophenon		
60 mg Ditritylperoxyd	entspr.	0.065 g Hydroperoxyd
		1.290 g Hydroperoxyd.

Die Ausbeute an autoxydiertem Tritan errechnet sich mithin zu 6.45%.

Tritan in Chloroform: 20 g aus Alkohol umkristallisierten Tritans wurden in 40 g Chloroform bei $50-60^\circ$ Badtemperatur 80 Stdn. mit Sauerstoff durchströmt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde in Äther aufgenommen und wie oben verfahren. Die Peroxydreaktionen, insbesondere mit Pentacarbonyl, erschienen merkbar positiver als in Benzol. Es wurden neben 15 mg Ditritylperoxyd erhalten 115 mg Tritan-hydroperoxyd bzw. titriert 127 mg (9.2 ccm n_{10} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ für die halbe Lösung). Mithin Gesamtausb. 1.35% d. Theorie.

Ergebnisse der Autoxydation von Tritan.

	Badtemp.	Dauer	% autoxydiert
Tritan-Benzol (1:1)	$85-90^\circ$	90 Stdn.	4.2
Tritan in Benzol	$50-60^\circ$	80 Stdn.	0.7
Tritan rein	$95-100^\circ$	50 Stdn.	6.45
Tritan in Chloroform	$50-60^\circ$	80 Stdn.	1.35

42. Wolfgang Grassmann und Ernst Schulte-Uebbing: Die Synthese einiger Peptide nach dem Phthalyl-Verfahren.

[Aus der Forschungsstelle für Eiweiß und Leder in der Max-Planck-Gesellschaft, Regensburg.]

(Eingegangen am 11. Januar 1950.)

Es wird die Synthese einiger Peptide beschrieben, bei welcher die Aminogruppe einer Aminosäure durch den Phthalsäurerest geschützt wird, der nach erfolgter Synthese mittels Hydrazins wieder abgespalten wird.

Bei den neueren Verfahren der Peptidsynthese ist es üblich, die Aminogruppe einer Aminosäure durch Einführung einer sauren Gruppe zu schützen, dann deren Carboxygruppe in das Chlorid oder Azid überzuführen, so daß sie mit einer zweiten Aminosäure oder deren Ester gekuppelt werden kann, und schließlich den eingeführten Säurerest wieder abzuspalten. Während die Verknüpfung von Aminosäuren in Form ihrer Benzoylverbindungen schon von Th. Curtius durchgeführt worden ist, haben erstmals M. Bergmann und L. Zervas¹⁾ im Rest der Benzylkohlenensäure eine Gruppe gefunden, deren

¹⁾ B. 65. 1192 [1932].