

Über die Oxydation des Brenzcatechins zu Muconsäure.

Von

A. Wacek und R. Fiedler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.

(Eingelangt am 30. Juni 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Die oxydative Spaltung von Benzol ist ein Vorgang, der schon frühzeitig untersucht wurde. Bei den ältesten Versuchen wurden neben ganz niedermolekularen Abbauprodukten, wie CO_2 und Oxalsäure, etwas Phenol erhalten, daneben aber auch aliphatische Verbindungen, die wie Maleinsäure bzw. Fumarsäure noch einen größeren Teil des Kohlenstoffgerüsts enthalten. Eine oxydative Spaltung des Ringes unter Erhaltung der gesamten Kohlenstoffkette war ursprünglich nur auf biologischem Wege gelungen,¹ wobei im Harn von Hunden und Kaninchen, denen Benzol verfüttert wurde, Muconsäure nachgewiesen werden konnte. Böeseken und Mitarbeiter² waren die ersten, die die Darstellung dieser Säure durch direkte Oxydation des Benzolringes versuchten und denen, namentlich unter Verwendung von Peressigsäure, die Darstellung gelang. Sie bemühten sich auch, den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Das Benzol selbst konnte zwar auch unter diesen Bedingungen nicht oder zumindest nicht zu faßbaren Mengen von Muconsäure abgebaut werden;³ dies gelang aber, wenn eine Hydroxylgruppe im Benzolkern vorhanden war.

Im Gegensatz dazu tritt auch bei unsubstituiertem Naphthalin durch Peressigsäure glatt eine Sprengung des einen Ringes ein, wie J. Böeseken und G. Slooff³ schon einige Jahre vorher feststellen konnten. Hier tritt als Zwischenprodukt offenbar o-Naphthochinon auf, da dieses unter gleichen Bedingungen quantitativ zu Alloxim-o-carbonsäure

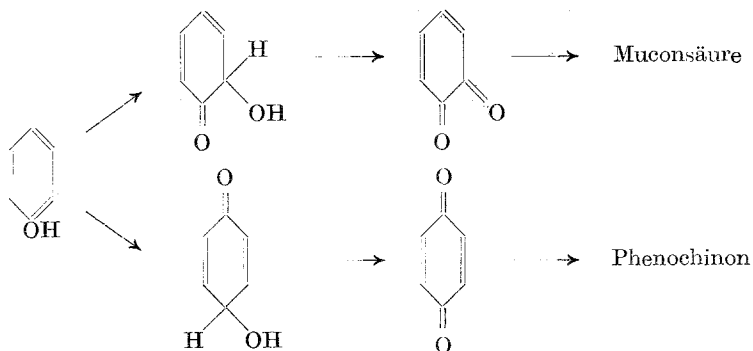
¹ M. Jaffé, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **62**, 58 (1909).

² J. Böeseken und R. Engelberts, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **34**, 1292 (1931); J. Böeseken, ebenda **35**, 750 (1932).

³ J. Böeseken und G. Slooff, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**, 100 (1930).

abgebaut wird.⁴ Da sich o-Benzochinon durch Peressigsäure zu Muconsäure oxydieren ließ,⁵ vermuteten *J. Böeseken* und *R. Engelberts* auch für den Fall des Phenols, daß der Weg zur Muconsäure über das o-Chinon führe.

Aus Phenol erhielten sie ungefähr zu gleichen Teilen Muconsäure und Phenochinon, wobei sie zirka 80% des Phenols in den Spaltstücken wiederfanden. Sie nahmen zuerst an, daß das Phenol teils zu Brenzcatechin, teils zu Hydrochinon oxydiert wird. Aus dem ersten entstünde Muconsäure, aus dem letzteren Chinon, das mit noch vorhandenem Phenol zu Phenochinon zusammentritt. Dieses ist gegen weitere Angriffe (ebenso wie Chinhydron) viel resistenter und wird daher als solches gefunden. Erst bei intensiver Einwirkung wird daraus Fumarsäure gebildet. Es müßte also aus Brenzcatechin eine viel bessere Ausbeute an Muconsäure erzielbar sein als aus Phenol. Als die Autoren dies überprüften, wurde aber eine viel schlechtere erhalten, da ein Großteil des Brenzcatechins bis zu CO₂ abgebaut wurde. Sie schlossen daraus, daß als Zwischenprodukt bei der Phenoloxydation kein Brenzcatechin auftritt und ziehen folgenden Reaktionsverlauf in Betracht:



Ein weiterer Grund, von der Annahme der Dioxy-Zwischenverbindung abzugehen, war das Ausbleiben der Chinhydronbildung bei der Oxydation des Phenols, die nach der Meinung *Böesekens* nach einer teilweise erfolgten p-Oxydation auftreten müßte. Wahrscheinlich verläuft aber die Oxydation von Hydrochinon zu Chinon so viel rascher als die Oxydation von Phenol zu Hydrochinon, daß praktisch niemals eine zur Bildung von Chinhydron ausreichende Menge Hydrochinon vorhanden ist, diese vielmehr sofort in Chinon übergeht. Anders natürlich, wenn man von Hydrochinon

⁴ *J. Böeseken*, *Lichtenbelt* und *van Marlen*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **30**, 146 (1911). — *J. Böeseken* und *G. Stoff*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **49**, 91 (1930).

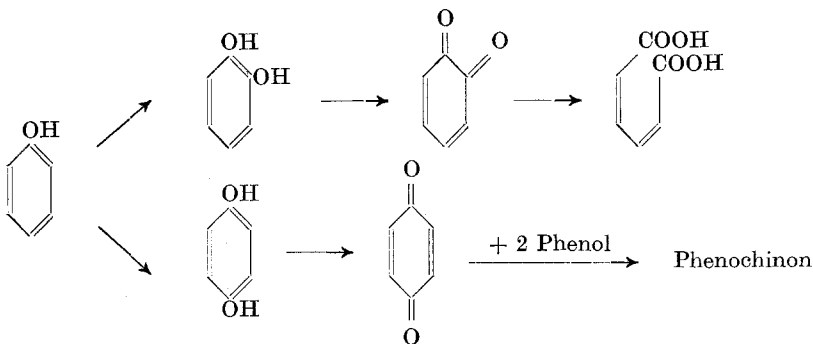
⁵ *J. Böeseken* und *G. Stoff*, *Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc.* **32**, 1043 (1929).

ausgeht, denn dann bildet sich durch die erste entstandene Menge p-Chinon sogleich auch Chinhydron.

Um der störenden Oxydation in p-Stellung auszuweichen, wählten *Böeseken* und Mitarbeiter⁶ p-substituierte Phenole als Ausgangsprodukt. Doch Versuche mit p-Kresol und p-Chlorphenol ergaben nur unbedeutende Ausbeuten an β -substituierter Muconsäure.

A. v. Wacek und *A. v. Bezard*⁷ fanden vor einiger Zeit, daß bei der Behandlung von Salicylaldehyd mit Peressigsäure Muconsäure entsteht. In diesem Fall waren als Zwischenprodukte Brenzcatechin bzw. dessen Formylester aufgetreten. Nur bei sorgfältiger Ausschaltung von Feuchtigkeitsspuren konnte der sehr leicht verseifbare Ester in guter Ausbeute erhalten werden, wobei dann die Bildung der Muconsäure ganz unterdrückt wird. Hier war also gerade die Entstehung von Brenzcatechin für die Bildung von Muconsäure maßgebend, was dem Befund *Böesekens* widerspricht. Wir untersuchten daher neuerlich den Abbau von Brenzcatechin.

Schon bei den ersten Versuchen stellte es sich heraus, daß die Ausbeuten an Muconsäure aus Brenzcatechin nicht nur größer waren als sie von *Böeseken* angegeben wurden, sondern auch die durch Phenol-oxydation erhaltenen übertrafen. Somit schien es also doch möglich, daß die Oxydation des Phenols, wie ursprünglich angenommen, über die Dioxyverbindung als Zwischenprodukt zwischen Phenol und o-Chinon verläuft.



Brenzcatechin unterliegt nicht merklich der Oxydation in p-Stellung, da die oxydative Aufspaltung des Ringes rascher verläuft als der Angriff in dieser Stellung. Für die Herstellung der Muconsäure hat es den Vorteil, daß es für die Oxydation nur zwei Mole Peressigsäure verbraucht, während Phenol deren drei benötigt.

Eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute kann durch Zusatz von Katalysatoren erzielt werden, wozu sich die Acetate der Elemente

⁶ *J. Böeseken* und *C. F. Metz*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 345 (1935).

⁷ *A. v. Wacek* und *A. v. Bézard*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 845 (1941).

der Eisengruppe, besonders Kobaltacetat, eignen. Es konnte dadurch die Ausbeute von 45 bis 50% d. Th. leicht auf 70%, in manchen Fällen auf über 80% gesteigert werden. Die Versuchsbedingungen müssen allerdings sehr genau eingehalten werden, da die Reaktion gegen geringfügige Abänderungen sehr empfindlich ist.

Auch bei der Oxydation von Phenol läßt sich durch Katalysatorzusatz die Ausbeute an Muconsäure erhöhen, doch ist hier der Unterschied viel geringer (von 36% d. Th. auf 45%).

Der Widerspruch mit den Ergebnissen *Böesekens* bei der Oxydation von Brenzcatechin läßt sich vermutlich darauf zurückführen, daß seine Oxydationsansätze nicht mit äquivalenten Mengen von Peressigsäure durchgeführt wurden.

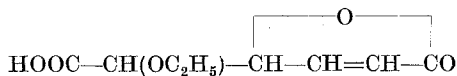
Bei einem ersten Versuch (s. Fußnote 2, S. 752) mit Brenzcatechin wurden 37% Peressigsäure (10%ige) zu wenig verwendet, bei den Versuchen II und III wurde ein bedeutender Überschuß (bis zur fünffachen Menge) an sehr konz. Peressigsäurelösung (78- und 70%ig) angewandt. Die geringe Ausbeute bei Versuch I (7,4%) ist daher leicht verständlich. Bei den Versuchen II und III müßte nach unserer Erfahrung ein Peroxyd erhalten werden und die von *Böeseken* erzielten 20% Muconsäure entstanden wahrscheinlich durch dessen Zersetzung mit Eisessig.

Das Peroxyd.

Wird die Oxydation von Brenzcatechin mit konz. Peressigsäure im Überschuß durchgeführt, so besteht der sich bildende Niederschlag nicht mehr nur aus Muconsäure, sondern dieser ist eine Substanz mit Peroxydeigenschaften beigemengt, bis bei weiterer Steigerung von Menge und Konzentration der Peressigsäure überhaupt keine Muconsäure, sondern nur mehr die zweite Substanz anfällt. Die nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln mikroanalytisch durchführbare Verbrennung ergab Werte, die auf die Bruttoformel $C_8H_8O_6$ stimmten. Bei jodometrischer Bestimmung in wäßriger Lösung wurden viel zu tiefe Werte für einen aktiven Sauerstoff im Molekül erhalten, annähernd die erwarteten, aber auch noch zu tiefen, bei Verwendung von reinem Aceton unter Vermeidung von Hydrolyse. Die Erklärung für diese Tatsache hat sich nach der Konstitutionsaufklärung des Peroxyds ergeben, worauf später zurückgekommen wird.

Die Zersetzung des Peroxyds mit Wasser. Bei Versetzen der alkoholischen Lösung des Peroxyds mit Wasser scheidet sich ein voluminöser, kristalliner Niederschlag ab, der sich bald unter schwacher Blasenbildung zersetzt. Es bildet sich eine klare Lösung. Das reine Peroxyd ist in Wasser unlöslich, doch zersetzt es sich sehr rasch in der Wärme, langsam in der Kälte, wobei schwache CO_2 -Entwicklung auftritt. Das von der klaren Lösung, die nur mehr geringe Peroxydreaktion gibt, abdestillierte Wasser reagiert sauer und enthält Essigsäure. Der hinterbleibende,

Produkt. Die CH-Bestimmung ergab die Bruttoformel $C_8H_{10}O_5$, es ist der eine Wasserstoff durch C_2H_5 ersetzt und die Strukturformel vermutlich folgende:



Die Äthoxylbestimmung, Titration mit Lauge sowie die Hydrierung bestätigten diese Annahme. Durch Oxydation mit Permanganat wurde Oxalsäure erhalten. Die hydrierte Äthoxylverbindung zeigte im Gegensatz zur nichthydrierten ebenfalls keine reduzierenden Eigenschaften mehr. Der endgültige Beweis der angenommenen Struktur wurde durch Behandlung der hydrierten Äthoxylverbindung mit flüssigem Ammoniak erbracht. Dabei entsteht die Verbindung $C_8H_{18}O_5N_2$, das erwartete Ammonsalz des α -Äthoxy- β -oxy-adipinsäure- ε -amids:



Ein analog hergestelltes Methoxylprodukt zeigte gleiche Eigenschaften wie die Äthoxylactonsäure, die Methoxylbestimmung ergab den erwarteten Wert.

Hydrierung des Peroxyds. Die Entstehung dieser Oxy- bzw. Methoxy- und Äthoxylactonsäure aus dem Peroxyd war vorerst unverständlich und es mußten noch andere Spaltungsreaktionen¹⁰ zur Aufklärung von dessen Konstitution untersucht werden. Die Hydrierung ergab als einziges Produkt Adipinsäure. Dabei wurden auf 1 Mol (200) genau 3 Mole Wasserstoff aufgenommen. 2 Mole wurden für die Hydrierung der Doppelbindungen, das dritte für die Spaltung der Peroxydbindung verbraucht, als noch ungeklärter Rest ($C_8H_8O_6 - C_6H_5O_4$ [Muconylrest]) verblieb also $C_2H_3O_2-$ bzw. CH_3COO- und es war anzunehmen, daß dieser Rest als Essigsäure abgespalten, sich der Beobachtung entzogen hatte, da die Hydrierung in Eisessig durchgeführt wurde. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen, wurde das in Äther gelöste Peroxyd mit primären Aminen (Anilin und Phenylhydrazin) in Ätherlösung behandelt.

Einwirkung von Anilin und Phenylhydrazin. Sowohl bei Anilin als auch bei Phenylhydrazin wurde Muconsäure (bei Überschuß des Phenylhydrazins hauptsächlich dessen Salz) erhalten. Bei Anilineinwirkung entstanden außerdem noch Azobenzol und Acetanilid. Mit Phenylhydrazin entstand neben verharzten, zähen Produkten Acetylphenylhydrazin. Damit war auch der Acetylrest in der Formel des Peroxyds und damit dessen Konstitution sichergestellt. Es handelt sich um ein Diacylperoxyd, und zwar um das Muconyl-Acetyl-Peroxyd.

¹⁰ H. Gelissen und P. H. Hermans, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 662 (1926).

Sämtliche Reaktionen des Peroxyds lassen sich mit dieser Formulierung erklären und stehen im besten Einklang mit der bisher an Peroxyden beobachteten Spaltung (s. Spaltungsschema, Tabelle 1).

1. Bei Hydrierung,¹¹ Einwirkung von Aminen¹² oder Substanzen, die gegen Dehydrierung empfindlich sind¹³ sowie von Jodiden¹⁴ erfolgt Spaltung innerhalb der —OO—Brücke.

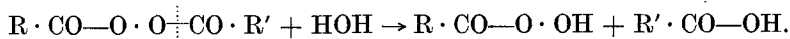
Bei der Hydrierung wird die Muconsäure natürlich zur Adipinsäure, bei der Einwirkung von Anilin und Phenylhydrazin wird der Acetylrest im Acetanilid bzw. Acetylphenylhydrazin gefunden.

Bei der Einwirkung von NaJ in Aceton bilden sich die Alkalisalze beider Säuren, die unlöslich ausfallen:



Diese Reaktion findet als reine Ionenreaktion nur in Abwesenheit von Wasser statt, wobei also keine Hydrolyse und somit keine Bildung von Hydropersäure stattfindet.

2. Bei Einwirkung von Wasser¹⁵ (oder Alkohol,¹⁶ teilweise auch von Aminen) reagieren die Diacylperoxyde wie gemischte Anhydride einer Persäure und einer Säure, es tritt also Hydrolyse (bzw. Alkoholyse und Aminolyse) ein:



Im vorliegenden Falle entsteht als das eine Spaltstück Perhydromuconsäure bzw. mit Alkohol der Ester dieser Säure. Diese Verbindungen sind infolge der Doppelbindungen instabil und die Peroxycarbonsäuregruppe lagert sich sofort an die entferntere Doppelbindung an, wie dies auch von der Carboxylgruppe bei β, γ - oder γ, δ -ungesättigten Säuren bekannt ist. Es entsteht eine Oxy- bzw. eine Alkoxy lactonsäure. Teilweise tritt mit Anilin in Ätherlösung auch eine Spaltung in Perhydromuconsäure und Acetanilid ein, wobei durch die Persäure überschüssiges Anilin teilweise zu Azobenzol oxydiert wird.

3. Diacylperoxyde spalten, in Substanz oder in inerten Lösungs-

¹¹ R. Willstätter und E. Hauenstein, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1479 (1908); **42**, 1839 (1909).

¹² S. Gambarjan, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 400 (1909); **58**, 1775 (1925).

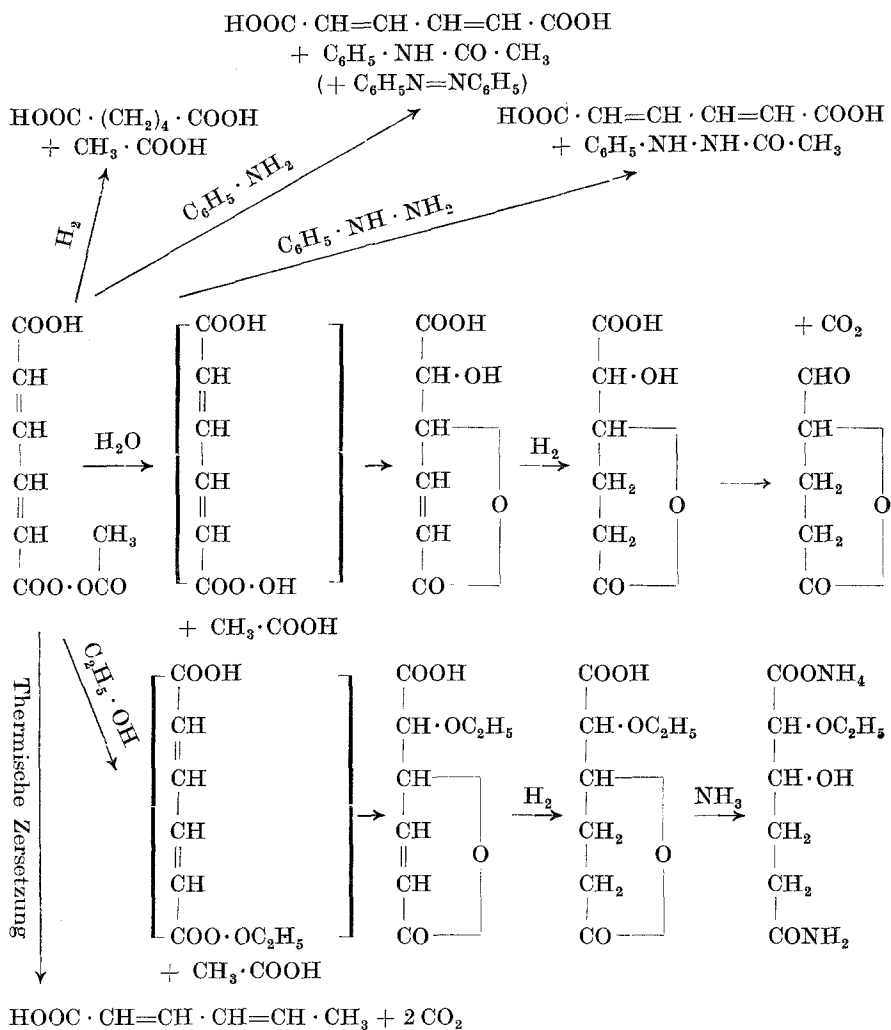
¹³ H. Wieland, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2353 (1921).

¹⁴ H. Gelissen und P. H. Hermans, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 63 (1926).

¹⁵ J. Böeseken und H. Gelissen, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**, 456 (1925).

¹⁶ H. Gelissen und P. H. Hermans, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, I.—VIII. Mitt. (1925).

Tabelle 1. Übersicht über die Reaktionen des Peroxyds.



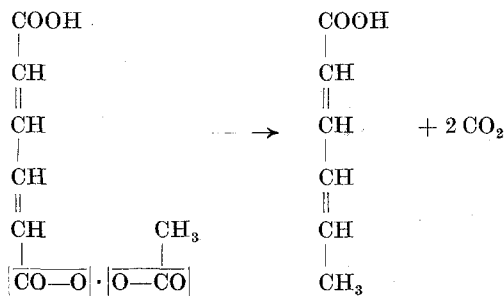
mitteln über den Zersetzungspunkt erhitzt, 2 Mole CO_2 ab, wobei die beiden Reste zusammentreten.^{17, 18, 19}

Bei dem Muconyl-Acetyl-Peroxyd war in diesem Fall Sorbinsäure zu erwarten:

¹⁷ P. C. Freer und F. G. Novy, J. Amer. chem. Soc. **27**, 161 (1902).

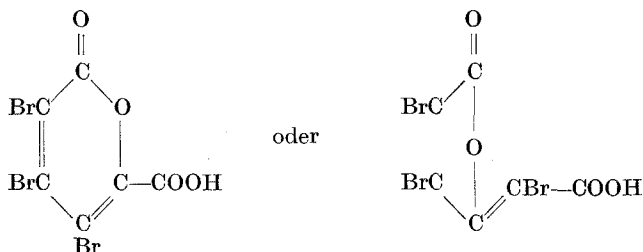
¹⁸ F. Fichter, Helv. chim. Acta **1**, 146 (1918).

¹⁹ H. Gelissen und P. H. Hermans, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 285 (1925).



Bei Erhitzen des Peroxyds in siedendem Benzol, Toluol oder Xylol wurde neben größeren Mengen verharzter Produkte auch Sorbinsäure gefunden.

Die unter 2 erwähnte Lactonbildung ist bei einigen substituierten Muconsäuren beobachtet worden. So wird z. B. bei der oxydativen Sprengung von o-Nitrokresol mit rauchender Schwefelsäure¹⁸ eine Lactonsäure erhalten und auch bei der Allozimt-o-carbonsäure, die aus Naphthalin,³ Naphthochinon⁴ und Naphtholen¹⁹ durch Oxydation mit Peressigsäure entsteht und die als substituierte Muconsäure aufgefaßt werden kann, bildet sich das Lacton schon durch Erhitzen. In letzter Zeit fanden *P. Karrer* und *L. Schneider*,²² daß bei Oxydation von Tetrabrom-o-benzochinon mit Perphthalsäure Tribrommuconsäurelacton entsteht.

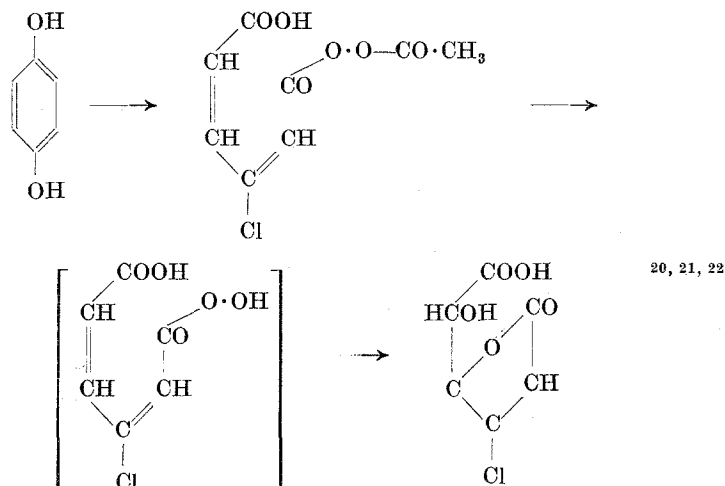


Während aber bei der Muconsäure selbst das Lacton nur schwierig zugänglich ist, bildet sich dieses bei der Persäure äußerst leicht.

Die intermediäre Bildung einer Monohydropersäure ist sicherlich auch der Grund für die Entstehung einer Oxy lactonsäure bei der Oxydation von p-Chlorphenol mit Peressigsäure, die *J. Böseken* und *C. F. Metz*⁶ beobachtet haben. Bei primärer Bildung von Chlormuconsäure wäre das Auftreten der α -ständigen Hydroxylgruppe unverständlich (S. 179).

Auf Grund der Aufklärung der Konstitution des Peroxyds kann man sich jetzt auch ein Bild vom Reaktionsverlauf bei der Oxydation des Brenzcatechins zu Muconsäure machen.

Die beiden Reaktionen — Oxydation mit molaren Mengen verd. Peressigsäure zu Muconsäure und mit konz., überschüssiger zum Per-



oxyd — verlaufen in der ersten Stufe ganz gleich. Kurz nach Zugabe der Peressigsäure setzt unter Dunkelfärbung der Lösung lebhaftere Reaktion ein, die durch Kühlung gemäßig werden muß. Während aber die Abscheidung des Peroxyds oft schon nach 20 Min. beginnt und in 3 bis 4 Stunden beendet ist, kristallisiert Muconsäure, auch wenn nach Abklingen der Reaktion intensiv gekühlt wird, erst nach einigen Stunden aus und die Kristallisation ist erst nach einigen Tagen beendet. Offenbar ist der Bildung der Muconsäure noch ein nicht faßbares Zwischenprodukt vorgelagert. Vermutlich entsteht aus dem Brenzcatechin über das o-Chinon das (hypothetische und bisher unbekannte) Muconsäureanhydrid oder ein gemischtes Muconsäure-Essigsäureanhydrid. Diese Anhydride gehen mit einem Überschuß von Peressigsäure in das Peroxyd über (S. 180).

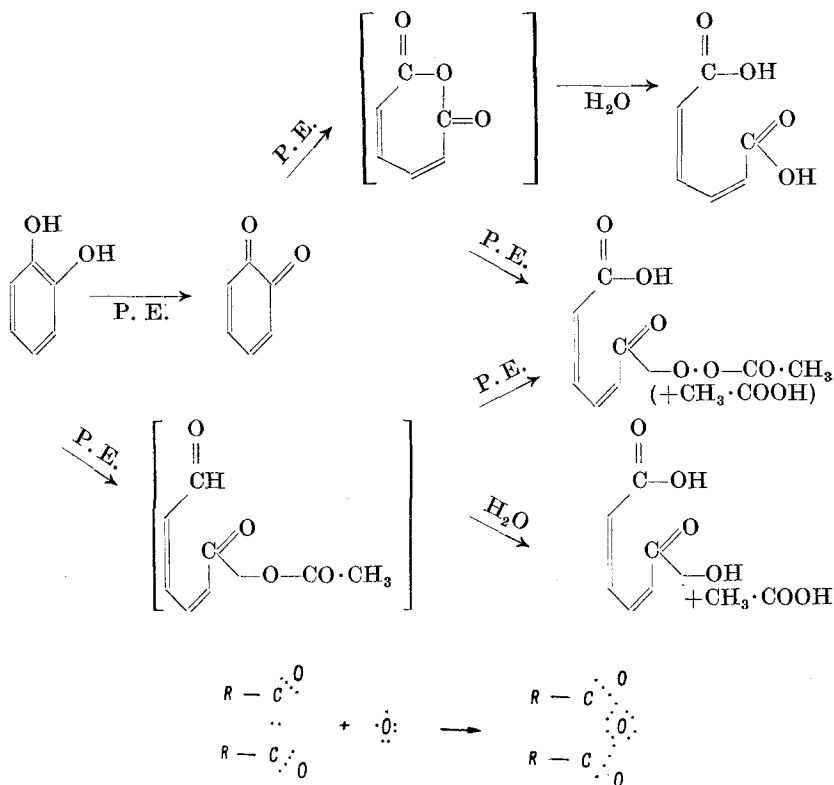
Das zur Hydrolyse des Anhydrids benötigte Wasser wird aus der umgebenden Atmosphäre bezogen, so daß die Abscheidung der Muconsäure im Gegensatz zur rasch einsetzenden Peroxydabscheidung nach Maßgabe dieser Wasseranziehung erst nach einigen Tagen vollendet ist.

P. Karrer und L. Schneider²² konnten bei der Oxydation von Naphthochinon ein Anhydrid fassen, das bei der Bildung von Alloxim-o-carbonsäure entsteht. Sie vermuten eine Aufnahme des zwischen den beiden CO-Gruppen befindlichen Elektronenpaares in die Elektronenschale des Anhydrid-Sauerstoffatoms (siehe die Elektronenformeln, S. 180).

²⁰ H. Pauly, R. Gilmour und G. Will, Liebigs Ann. Chem. **403**, 119 (1914); **416**, 1 (1916).

²¹ J. Böeseken, M. Lockmann v. Königsfeld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 313 (1935).

²² P. Karrer und L. Schneider, Helv. chim. Acta **30**, 859 (1947).



Dieser experimentelle Befund unterstützt ebenfalls die Annahme eines intermediär entstehenden Muconsäure- bzw. Muconsäure-Essigsäureanhydrids bei der Oxydation des Brenzcatechins.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Muconsäure.

11 g Brenzcatechin ($\frac{1}{10}$ Mol) wurden mit 152 g einer 10%igen Lösung von Peressigsäure²³ in Eisessig oxydiert. Diese Lösung enthält $\frac{2}{10}$ Mol Peressigsäure. Nach Berechnung der zur Verdünnung der konzentrierteren Vorratslösung der Peressigsäure notwendigen Menge Eisessigs wurde in dieser das Brenzcatechin gelöst und die Peressigsäure auf einmal unter Rühren und Kühlen zugefügt. Die Temp. muß auf 0 bis 10° gehalten werden. Die Lösung färbt sich sofort dunkelbraun. Nach 10 Min. wurde 0,1 ccm einer $\frac{1}{10}$ molaren Kobaltacetat-Eisessiglösung zugefügt. Niederschlagsbildung tritt im allgemeinen nach einigen

²³ Hergestellt nach J. d'Ans und W. Frey, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1848 (1912).

Stunden ein, sie ist nach 4 bis 5 Tagen beendet. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Eisessig gewaschen. Nach einigem Stehen fällt meist noch eine zweite Menge aus der Mutterlauge aus, und einen weiteren Anteil von Muconsäure kann man nach Absaugen des zweiten Niederschlages noch dadurch gewinnen, daß man die Lösung bei 40° im Vak. eindampft und den klebrigen, etwas verharzten Rest entweder mit Aceton oder Essigester oder mit konz. HCl anreibt und nochmals absaugt. Eine durchschnittliche Ausbeute von 65 bis 70% d. Th. kann aus den beiden ersten Niederschlägen unschwer gewonnen werden. Durch restlose Aufarbeitung der Mutterlauge wurde eine beste Gesamtausbeute von zirka 85% erreicht.

Die besten Resultate wurden mit einer 10- bis 15%igen Peressigsäure erhalten, die in einem Überschuß von zirka 15% der theoretischen Menge zugefügt wird (20 bis 25 g Überschuß einer 10%igen Peressigsäurelösung auf 11 g Brenzcatechin). Bei höheren Konzentrationen und einem größeren Überschuß an Peressigsäure erhält man peroxydhaltige Muconsäure.

Als Katalysatoren eignen sich die Elemente der Eisengruppe Kobalt, Nickel und Eisen in Form ihrer Acetate, am besten Kobaltacetat.

Das geeignetste Lösungsmittel ist Eisessig, doch kann man auch Äther, Aceton und Chloroform verwenden. Versuche, bei denen die Peressigsäurelösung tropfenweise zugesetzt wurde, um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, ergaben sehr schlechte Ausbeuten.

Die erhaltene Muconsäure zeigt einen Schmp. von 159 bis 165° und stellt, wie schon *Chr. Grundmann*²⁴ angibt, eine Mischung von cis-cis-Muconsäure (Schmp. 187°) und trans-trans-Muconsäure (Schmp. 305°) dar. Sie kann durch Bestrahlung mit einer Quarzlampe leicht in reine trans-trans-Muconsäure umgelagert werden. Im Dunkeln durchgeführte Oxydationen ergaben Muconsäure vom Schmp. 187°.

Darstellung des Muconyl-acetyl-peroxyds.

11 g Brenzcatechin ($\frac{1}{10}$ Mol) werden in einem Weithalskolben mit 43 g 70%iger Peressigsäure ($\frac{1}{10}$ Mol) unter Eiskühlung versetzt. Während der Reaktion soll die Temp. 20° nicht übersteigen. Die Lösung färbt sich rasch dunkelbraun. Nach 8 bis 10 Min. wird 0,1 ccm einer $\frac{1}{10}$ molaren Kobaltacetat-Eisessiglösung zugesetzt. Die Abscheidung des feinkristallinen Niederschlages beginnt nach 20 bis 40 Min., gleichzeitig tritt langsame Aufhellung der Lösung ein. Nach 5 Stunden ist im allgemeinen die Reaktion beendet und nach raschem Absaugen und Waschen mit sehr wenig kalter Peressigsäurelösung erhält man ein weißes Pulver in einer Ausbeute von 50 bis 64%. Läßt man die Lösung unter

²⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1755 (1936).

gleicher Kühlung, so scheiden sich noch geringe Mengen an Peroxyd ab (Gesamtausbeute 60 bis 66% d. Th.). Bleibt die Mutterlauge mehrere Tage stehen, bildet sich neuerlich ein Niederschlag, der dann aber aus Fumarsäure besteht.

Die angegebenen Mengen und Konzentrationen der Peressigsäure sind genau einzuhalten. Ansätze von mehr als einem Drittel Mol Brenzcatechin können nur mit einer zusätzlichen Innenkühlung und sehr vorsichtig verarbeitet werden, da die Reaktion schwer zu mäßigen ist.

Eigenschaften des Peroxyds. Das Peroxyd löst sich sehr leicht in Dioxan, fast ebenso leicht in Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Essigsäureäthylester, etwas weniger leicht in Äther. Schwer löslich ist es in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Petroläther. Es kann bei mäßiger Temp. (nicht über 60°) aus Alkohol umkristallisiert werden, wobei es aus sehr konz. Lösung in farblosen Nadeln ausfällt, am besten durch Zugabe eines gleichen Volumens Petroläther. Beim Erhitzen über 100° verpufft es unter Bildung eines weißen Rauches, dabei tritt acroleinartiger Geruch auf. Ebenso verpufft es bei Befeuchtung mit konz. Schwefelsäure oder mit Anilin, mit Phenylhydrazin oft sogar unter Aufflammen. Durch Schlag kann es zur Detonation gebracht werden. Durch Wasserzusatz läßt es sich aus alkohol. Lösung als kristalliner, voluminöser Niederschlag ausfällen, der sich aber bald unter leichter Blasenbildung zersetzt. Ein dreimal aus Benzol bei möglichst tiefer Temperatur sehr vorsichtig umkristallisiertes Produkt ergab:

$C_8H_8O_6$. Ber. C 47,98, H 4,02. Gef. C 47,63, H 4,31.

Titration des Peroxyds mit Lauge. Bei der Titration verbrauchte das Peroxyd 2 Mole Lauge.

0,16352 g, 0,02392 g Subst.:

$C_8H_8O_6$. Ber. für 2 Mole: 20 ccm. Gef. 19,54, 20,66 ccm.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffes. Die Titration muß, wie aus den Ausführungen im theoretischen Teil hervorgeht, in Aceton durchgeführt werden.

Zu der in Aceton gelösten Einwaage wird Natriumjodidlösung in geringem Überschuß zugefügt und das sofort ausgeschiedene Jod ohne Rücksicht auf den entstehenden Niederschlag von Natriummucronat und Natriumacetat titriert.

$C_8H_8O_6$. Ber. 8% akt. Sauerstoff. Gef. 7,54, 7,61% Sauerstoff.

Hydrierung des Peroxyds. Die Hydrierung des Peroxyds wurde unter Verwendung von Palladiumkatalysator (auf Bariumsulfat) und über Chromsäure destilliertem Eisessig vorgenommen. Es wurden etwas mehr als 3 Mole Wasserstoff aufgenommen. Die nach Aufarbeitung verbleibende weiße Kristallmasse wurde aus Essigsäureäthylester umkristallisiert und durch Mischschmp. als Adipinsäure identifiziert.

Zersetzung des Peroxyds mit Wasser.

Darstellung der 1-Oxy-Δ-3,4-γ-lacton-1,4-hexendicarbonsäure. Das Peroxyd wird mit ungefähr der zehnfachen Menge Wasser versetzt und bei

einer Temp. von 30° bis zur vollständigen Lösung gerührt (Dauer zirka 8 Stunden). Dabei tritt unter geringer CO₂-Entwicklung die Umsetzung mit Wasser ein. Die klare, gelbliche Lösung wurde im Vak. am Wasserbad eingengt. Das Destillat reagierte stark sauer und ergab Essigsäurereaktion. Der zähe, gelbe Rückstand begann im Exsikkator nach einiger Zeit zu kristallisieren, worauf er mit Essigsäureäthylester angerieben wurde und dann durchkristallisierte. Nach Absaugen beträgt die Rohausbeute zirka 65% d. Th. Durch wiederholtes Umkristallisieren konnten zwei Substanzen daraus gewonnen werden, eine von dem scharfen und gleichbleibendem Schmp. von 154°, eine zweite vom Schmp. 120°, die aber möglicherweise noch ein Gemisch darstellt. Beide hatten aber die gleichen analytischen Werte und auch dasselbe Äquivalentgewicht. Vermutlich handelt es sich um eine der möglichen cis-trans-Isomeren.

C₆H₆O₅. Ber. C 45,57, H 3,82. Gef. C 45,64, H 3,76.

Die Substanz gibt Silberspiegelreaktion mit ammoniakal. Silbernitratlösung nach *Tollens*. Kaliumcarbonathaltige Kaliumpermanganatlösung wird sofort entfärbt. Auf Natronlaugenzusatz färbt sich die Substanzlösung braun. *Fehlingsche* Lösung wird in der Hitze reduziert. Die *Legalsche* Probe war positiv, die mit Nitroprussitnatrium und Natronlauge versetzte Substanz war tiefrot und färbte sich auf Essigsäurezusatz intensiv rotviolett.

Die Titration in der Kälte ergab ein Äquivalentgewicht von 158, nach einstündigem Kochen mit vorgelegter Lauge ein Äquivalentgewicht von 79.

Hydrierung. Bei der Hydrierung in Eisessiglösung mit Palladiumkatalysator (auf Bariumsulfat) nahm die Substanz 1 Mol Wasserstoff auf. Die nach Aufarbeitung verbleibende, weiße, kristalline Masse, aus Essigsäureäthylester umkristallisiert, bildet farblose Kristalle vom Schmp. 140°. Sie entfärbt Kaliumpermanganatlösung auch nach längerer Zeit nicht mehr und besitzt keine reduzierende Eigenschaften. Die *Legalsche* Probe war negativ.

C₆H₈O₅. Ber. C 44,98, H 5,03. Gef. C 44,90, H 5,03.

Oxydation mit Bleitetraacetat. 1,6 g C₆H₈O₅ ($\frac{1}{100}$ Mol) wurden in 15 cem Eisessig gelöst und unter Rühren portionenweise mit 4,43 g ($\frac{1}{100}$ Mol) gereinigtem und trockenem Pb(CH₃COO)₄ versetzt. Die Temp. wurde im Wasserbad auf 50° gehalten, während 1 Stunde alles Acetat eingetragen und darauf eine weitere Stunde gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung verblieb ein dicklicher Sirup, der fast farblos war und nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. In Eisessiglösung wurde ein p-Nitrophenylhydrazon hergestellt, das sich aber nicht umkristallisieren ließ und durch mehrfaches Umfällen auf alkohol. Lösung mit Wasser gereinigt wurde. Orangefarbenes Pulver vom Schmp. 158 bis 159° (Zers.).

C₁₁H₁₁O₄N₃. Ber. C 52,99, H 4,45. Gef. C 52,56, H 4,56.

Darstellung des Äthoxylproduktes.

5 g gereinigtes Peroxyd werden in 60 cem Äthanol unter gelinder Erwärmung aufgelöst. Das nach einiger Zeit auskristallisierende Peroxyd durch vorsichtiges Erwärmen neuerlich gelöst und die Lösung einige Tage

bei Zimmertemp. belassen. Die anfänglich farblose Lösung wird leicht gelblich und die sich abscheidenden feinen Nadeln werden nach 4 bis 5 Tagen abgesaugt. Aus der Mutterlauge können bei stufenweisem Einengen im Vak. weitere Mengen gewonnen werden. Insgesamt wurden 1,86 g (40%) erhalten. Die Substanz ließ sich aus Wasser gut umkristallisieren, der Schmp. beträgt 169 bis 170° (beginnende Zers.). Sie zeigt reduzierende Eigenschaften, gibt mit ammoniakal. Silbernitratlösung versetzt Silberspiegel, reduziert in der Hitze *Fehlingsche* Lösung und die *Legalsche* Probe ist positiv. Permanganatlösung wurde rasch entfärbt.

$C_8H_{10}O_5$. Ber. C 51,61, H 5,38, OC_2H_5 24,19, Ä.-G. 186.

Gef. C 51,80, H 5,52, OC_2H_5 24,05, Ä.-G. 187.

Hydrierung. Bei der Hydrierung nimmt die Substanz 1 Mol Wasserstoff auf, das gewonnene Produkt zeigte keine ungesättigten Eigenschaften mehr und hatte einen Schmp. von 146°.

Die hydrierte Äthoxylactonsäure wurde mit flüssigem Ammoniak im Bombenrohr behandelt. Der Rückstand bildete eine viskose Masse, die mit Alkohol versetzt kristallisierte. Aus Alkohol vorsichtig umkristallisiert, zersetzt sich die Substanz unter starker Gasentwicklung bei 142°.

$C_8H_{18}O_5N_2$. Ber. C 43,22, H 8,16, N 12,61, OC_2H_5 20,27.

Gef. C 43,95, 43,80, H 8,03, 7,98, N 12,70, 12,70, OC_2H_5 19,98.

Darstellung des Methoxyproduktes.

In gleicher Weise wie das Äthoxyprodukt kann man mit Methanol auch das Methoxyprodukt erhalten. Schmp. 157°.

$C_7H_8O_5$. Ber. OCH_3 18,02. Gef. OCH_3 18,10.

Zersetzung des Peroxyds durch Amine.

a) *Reaktion mit Anilin.* 1,5 g Peroxyd wurden in 20 ccm Äther gelöst und mit einer konz. Ätherlösung von 1,4 g frisch destilliertem Anilin (5 ccm) versetzt. Die Lösung färbte sich langsam braun und an der Glaswand schied sich ein feinkristalliner Niederschlag ab. Nach einigen Stunden wurde abfiltriert (1,06 g) und aus Alkohol bzw. Essigsäureäthylester umkristallisiert. Schmp. 156°. Die Substanz erwies sich als Muconsäure.

$C_6H_6O_4$. Ber. C 50,68, H 4,25. Gef. C 50,49, H 4,37.

Aus dem Filtrat wurde der Äther durch Stehen an der Luft abgedunstet, der Rest, eine dunkle, ölige Flüssigkeit, erstarrte im Eiskasten und wurde auf einem Tonteller abgepreßt. Das bräunliche Produkt wurde mehrmals mit Petroläther extrahiert und aus der Lösung ein orangefarbenes Öl erhalten, das zu Blättchen erstarrte und, zweimal aus Alkohol umkristallisiert, sich als Azobenzol erwies. Der Extraktionsrückstand konnte durch langes Behandeln mit Petroläther im Soxhlet

und nachfolgende Sublimation vollkommen rein erhalten werden. Schmp. 114°. Der Mischschmp. mit Acetanilid ergab keine Depression.

C_8H_9ON . Ber. C 71,03, H 6,76, N 10,37.

Gef. C 70,95, H 6,76, N 10,59.

b) *Reaktion mit Phenylhydrazin*. 1,5 g Peroxyd wurden in 25 ccm Äther gelöst und eine Lösung von 1 g frisch destilliertem Phenylhydrazin in 5 ccm Äther zugefügt. Die Lösung färbte sich intensiv gelb, begann nach kurzer Zeit zu sieden und schied einen lichten, kristallinen Niederschlag ab, der aus Essigsäureäthylester dreimal umkristallisiert wurde, sich dabei in zwei Verbindungen schied. Die eine bildete leicht lösliche, zu Drusen zusammengesetzte, gelbliche Kristalle, die andere war schwerlöslich und feinkristallin und konnte fast farblos erhalten werden. Die erste zeigte einen Schmp. von 108°, gab Stickstoffreaktion und die *Legalsche* Probe. Sie erwies sich als das Diphenylhydrazinsalz der Muconsäure (Mischschmp.).

$C_{18}H_{22}O_4N_4$. Ber. C 60,33, H 6,14 Gef. C 60,25, H 6,18.

Die zweite Substanz enthielt keinen Stickstoff, ließ sich aus Wasser, Alkohol und auch aus Essigsäureäthylester umkristallisieren, hatte den Schmp. 155° und erwies sich als Muconsäure. Aus dem Filtrat wurde der Äther abgedunstet, das dunkle, zähe Öl sonderte einen kristallinen Niederschlag ab, der mit Essigsäureäthylester angerieben, gewaschen und aus diesem umkristallisiert wurde. Diese Substanz enthielt Stickstoff und gab positive *Legalsche* Probe. Der Schmp. betrug 128°. Mischschmp. mit Acetylphenylhydrazin ergab keine Depression.

$C_8H_{10}ON_2$. Ber. C 64,00, H 6,66, N 18,66.

Gef. C 63,95, H 6,68, N 18,63.

Thermische Zersetzung des Peroxyds.

2 g Peroxyd wurden in 50 ccm Benzol 1½ Stunden am Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt, die Benzollösung von einem braunen Harz abgegossen, das Benzol im Vak. abgedunstet. Es verblieb ein mit feinen Kristallnadeln durchsetztes Öl, das mit Essigsäureäthylester angerührt, nach Stehen im Eiskasten abfiltriert wurde. Der Niederschlag wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 131°. Der Mischschmp. mit reiner Sorbinsäure zeigte keine Depression. Durch Erhitzen in Toluol oder Xylol wird das gleiche Resultat erhalten.