

methylperoxyd 10.9 g (etwa 60% d. Th.). Sdp.<sub>0.01</sub> 33–34°. Leicht bewegliche, nach Terpentin und Pfefferminz riechende Flüssigkeit.

26.65 mg Sbst.: 70.05 mg CO<sub>2</sub>, 26.58 mg H<sub>2</sub>O. — 0.2627 g Sbst. in 12.51 g Benzol: Δ = 0.590°.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.67, H 10.96, Mol.-Gew. 184.

Gef. „ 71.69, „ 11.16, „ 178.

$d_4^{20}$  0.9197,  $n_D^{20}$  1.45896.

Gef. für Menthen-methylperoxyd  $M_D$  54.736.

Menthen<sup>34)</sup> + CH<sub>2</sub>-Gruppe (46.033 + 4.618)  $M_D$  50.651.

Gef. für O<sub>2</sub>  $M_D$  4.085.

#### 41. Heinrich Hock und Shon Lang: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, V. Mittel.: Über sekundäre Vorgänge bei der Peroxyd-Reduktion zu Alkoholen\*).

[Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 15. Januar 1942.)

Wie von H. Hock und Mitarbb.<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, lassen sich die aus Kohlenwasserstoffen durch Autoxydation erhaltenen Peroxyde durch Reduktion in ungesättigte Alkohole überführen. Verwendet man hierzu eine Lösung von Kaliumjodid in Eisessig, so ergibt sich aus der Ermittlung des abgeschiedenen Jods gleichzeitig die Menge aktiven Sauerstoffs im Peroxyd, die z. B. für reinstes Tetralin-peroxyd lediglich mit 85% d. Th. ermittelt werden konnte. Auch von anderer Seite<sup>2)</sup> ist für analoge Fälle auf diese Unstimmigkeit hingewiesen worden. Hock und Schrader<sup>3)</sup> schließen daraus, daß ein Teil des gebildeten Jods für Nebenreaktionen verbraucht wird, und empfehlen daher für die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs die Reduktion einer Peroxyd-Lösung in Nylol mittels Zinnchlorür-Lösung im Kohlendioxidstrom und Bestimmung des Zinnchlorürüberschusses mit Eisenchloridlösung. Diese Folgerung konnte nun bei der Untersuchung von Menthen-(3)-hydroperoxyd-(2)<sup>4)</sup> in auffallender Weise bestätigt werden, indem offenbar ein Teil des abgeschiedenen Jods an die Doppelbindung des ungesättigten Alkohols angelagert wird. Dies erfolgt hier in solchem Umfang, daß sich so der entsprechende reine Alkohol kaum gewinnen lassen dürfte, indem das Reaktionsprodukt erhebliche Mengen Jod enthält und als Destillationsrückstand in geringer Menge ein Jodid liefert, das aber nicht näher untersucht worden ist.

Die Reduktion der Peroxyde zur Darstellung der Alkohole war im Falle des Tetralin-peroxyds bzw. seiner methylalkoholischen Lösung durch langsame Zugabe von stark verdünnter wäßr. Natriumbisulfid-Lösung (Peroxyd im Überschuß) unter mäßiger Kühlung mit fast quantitativer Ausbeute von

<sup>34)</sup> Gef. Wert der Molrefraktion für *inakt.*-Menthen-(3), s. o.

\* Die Veröffentlichung bildet einen Teil der Dissertat. von Shon Lang.

<sup>1)</sup> H. Hock u. W. Susemihl, B. **66**, 66 [1933]; Brennstoffchemie **14**, 106 [1933]; H. Hock u. O. Schrader, Naturwiss. **24**, 159 [1936]; H. Hock u. K. Gänicke, B. **71**, 1430 [1938]; H. Hock u. A. Neuwirth, B. **72**, 1563 [1939].

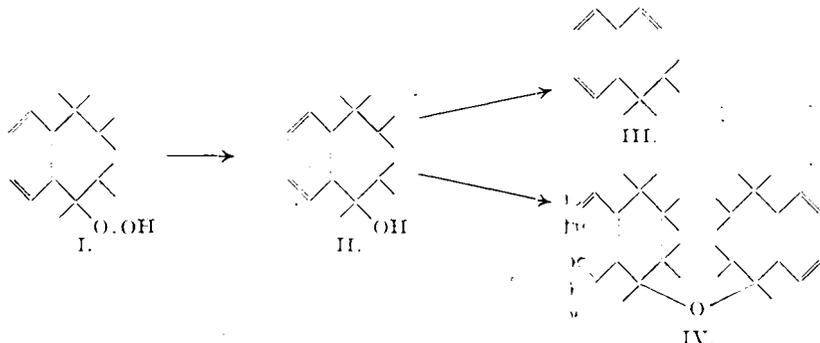
<sup>2)</sup> Windaus<sup>1)</sup> u. Brunken, A. **460**, 225 [1928].

<sup>3)</sup> Brennstoffchemie **18**, 7 [1937].

<sup>4)</sup> Siehe die vorangehende IV. Mitteilung.

Hock und Susemihl durchgeführt worden. Da jedoch die Anwendung dieses Verfahrens auf die Darstellung von Cyclohexen-(1)-ol-(3) aus Cyclohexen-peroxyd kein einheitliches Produkt lieferte, haben Hock und Schrader statt dessen Natriumsulfit verwendet und so den ungesättigten Alkohol in 85-proz. Ausbeute erhalten.

Eine nähere Untersuchung der Reduktion der Peroxyde mit Natriumbisulfit bzw. -sulfit erbrachte noch einige wissenswerte Aufschlüsse. Während letzteres in jedem Falle in glatter Reaktion zu den entsprechenden Alkoholen führt, treten bei der Reduktion mit Bisulfit, je nach den gewählten Bedingungen und der Natur des Peroxyds, Sekundär-Reaktionen hinzu, indem der gebildete Alkohol zufolge des sauren Charakters des Bisulfits bzw. des entstandenen Bisulfats zum Teil Wasser abspaltet unter Bildung der entsprechenden Diene bzw. Äther. Läßt man z. B. die methylalkoholische



Tetralin-peroxyd-Lösung (I), umgekehrt wie oben, z. B. wäbr. Bisulfit-Lösung hinzufließen (Bisulfit im Überschuß), so entstehen neben 35%  $\alpha$ -Tetralol (II) etwa 30% 1.2-Dihydro-naphthalin (III) und etwa 5% des festen, bisher noch unbekanntem  $\alpha$ -Ditetralyläthers, (C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>O, (IV), Schmp. 84—85°. Die Ätherbildung unter dem Einfluß von wäbr. Bisulfit ist z. B. auch vom Anisalkohol bekannt<sup>5)</sup>. In höherer Ausbeute läßt sich der Tetralyläther gewinnen, wenn man eine ätherische Tetralol-Lösung mit festem Bisulfit und unter Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat längere Zeit schüttelt. Neben etwa 10% 1.2-Dialin und 20% unverändertem Tetralol konnten 70% an rohem bzw. 55% an reinem Äther erhalten werden, der seinerseits beim Erhitzen auf 180° unter weiterer Wasserabgabe 2 Mol. Dialin liefert. Auch die üblichen wasserabspaltenden Mittel ergeben durchweg Dialin, das untergeordnet bereits beim Destillieren des Tetralols unter gewöhnlichem Druck entsteht und dessen Bildung als bevorzugte Reaktion zu gelten hat. Ebensowenig führt die Behandlung des Tetralols mit wenig 65-proz. Schwefelsäure zum Äther, sondern gleichfalls zum Dialin.

Schließlich hat die Einwirkung von wäbr. Natriumbisulfit auf Menthen-(3)-hydroperoxyd-(2), in Methylalkohol gelöst, gezeigt, daß in jedem Falle etwa hälftige Mengen Menthen-(3)-ol-(2) und Dien erhalten werden, ob man nun im Verlaufe der Reaktion das Peroxyd oder das Bisulfit im Überschuß hält.

Somit war es lediglich beim Tetralin-peroxyd, falls dasselbe im Überschuß gehalten wird, möglich, mittels Bisulfits eine glatte Reduktion zum

<sup>5)</sup> E. Späth, Monatsh. Chem. **34**, 2000 [1913].

Alkohol zu erzielen, während in den übrigen Fällen Natriumsulfit verwendet werden mußte, das unter den näher angegebenen Bedingungen gute Ausbeuten liefert.

### Beschreibung der Versuche.

Reduktion von Tetralin-peroxyd mit wäbr. Natriumsulfit-Lösung.

21 g festes Tetralin-peroxyd werden mit einer Lösung aus 50 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  in 250 ccm Wasser (Mol.-Verhältnis 1:1.5) längere Zeit stark geschüttelt, wobei das Peroxyd zu  $\alpha$ -Tetralol reduziert und ölig wird, und das Reaktionsgemisch ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers liefert die Destillation im Vak., außer einem kleinen Vorlauf (Sdp.<sub>0,3</sub> 89—93°, 0.5 g), ein einheitliches Destillat, Sdp.<sub>0,3</sub> 93—96°. Ausb. an  $\alpha$ -Tetralol 16.9 g (etwa 90% d. Th.). Dieses ließ sich in 1.2-Dihydronaphthalin und letzteres in das Dibromid<sup>6)</sup>, Schmp. 72—73°, überführen.

Reaktion des Tetralin-peroxyds mit wäbr. Natriumbisulfit-Lösung (Peroxyd zum Bisulfit).

21 g Tetralin-peroxyd in 15 ccm Methanol werden zu einer Lösung von 16 g Natriumbisulfit in 150 ccm Wasser (Mol.-Verhältnis 1:1.2) unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise zugefügt, bei einer Temp. von nicht über 10°. Dann wird mit 25 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  abgestumpft, ausgeäthert und getrocknet, der Äther nebst etwas Methylalkohol verdampft und der Rückstand im Vak. destilliert.:

Fraktion I: Sdp.<sub>0,7</sub> 56—60°, 5 g 1.2-Dialin, (30% d. theoret. Ausb.),

Fraktion II: Sdp.<sub>0,7</sub> 89—96°, 0.7 g (unreine Zwischenfrakt.),

Fraktion III: Sdp.<sub>0,7</sub> 96—100°, 6.6 g  $\alpha$ -Tetralol, (35% d. theoret. Ausb.).

Der Rückstand von 2.5 g scheidet im Laufe von 2 Wochen Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Ausb. 0.9 g Reinstanz. Lange, nadelartige farblose Prismen, Schmp. 84—85° (aus 96-proz. Alkohol), leichtlöslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

20.33 mg Sbst.: 64.51 mg  $\text{CO}_2$ , 14.8 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0675 g Sbst. in 10 g Benzol:  $\Delta = 0.120^\circ$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ . Ber. C 86.28, H 7.97, Mol.-Gew. 278.

Gef. „ 86.27, „ 8.14, „ 281.

Der erhaltene, bisher noch unbekannte  $\alpha$ -Ditetralyläther,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_2\text{O}$ , läßt sich durch Wasserabspaltung bei 180° in 1.2-Dialin überführen und so identifizieren.

Darstellung des  $\alpha$ -Ditetralyläthers aus  $\alpha$ -Tetralol.

Zu 15 g Tetralol (0.1 Mol) in 50 ccm Äther werden 21 g fein gepulvertes Natriumbisulfit (0.2 Mol) und 14 g wasserfreies Natriumsulfat gegeben und auf der Maschine 4 Stdn. geschüttelt. Die äther. Lösung wird abfiltriert und der Rückstand mit Äther gewaschen, alsdann mit Natriumbicarbonat-Lösung geschüttelt und getrocknet. Das nach dem Vertreiben des Äthers zurückgebliebene Öl wird im Vak. destilliert, wobei zunächst etwa 1.3 g 1.2-Dialin (10% d. Th. vom angew. Tetralol) und dann 3 g unangegriffenes Tetralol (20%) übergehen. Der Rückstand von 9.5 g, der bei 0.4 mm und einer Ölbadtemp. von 120° noch nicht überdestillierte, krystallisierte bei der Impfung sofort aus. Ausb. an rohem Äther etwa 70% d. Th. Aus 96-proz.

<sup>6)</sup> F. Strauß und L. Lemmel, B. 46, 237 [1913].

Alkohol: Schmp. 84—85°. Ausb. 7.6 g (55% d. Th.). Der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen  $\alpha$ -Ditetralyläther (Schmp. 84—85°) ergab keine Erniedrigung.

Wasserabspaltung aus  $\alpha$ -Tetralol mit Oxalsäure, Kaliumbisulfat, konz. Schwefelsäure oder wenig 65-proz. Schwefelsäure.

15 g  $\alpha$ -Tetralol (0.1 Mol) wurden jeweils mit 25 g krystallisierter Oxalsäure (0.2 Mol), 27 g Kaliumbisulfat (0.2 Mol), 20 g konz. Schwefelsäure, 0.2 ccm 65-proz. Schwefelsäure unter Rückfluß 2 Stdn. auf 120—130° erhitzt, das Gemisch in 100 ccm Wasser gegeben und der ölige Anteil in Äther aufgenommen. Aus der mit Natriumcarbonat-Lösung gewaschenen und getrockneten Ätherlösung wird nach dem Vertreiben des Äthers das 1,2-Dialin im Vak. destilliert. Ausb. etwa 70—80% d. Theorie. Identifizierung durch Überführung in sein Dibromid, Schmp. 72—73°. Aus dem Rückstand (2—3.5 g) konnte kein Ditetralyläther isoliert werden.

Reduktion des Cyclohexen-peroxyds mit wäbr. Natriumsulfit-Lösung<sup>7)</sup>.

In eine gut gekühlte, ständig durchgerührte, etwa 20-proz. (bezogen auf  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) wäbr. Natriumsulfit-Lösung wird langsam Cyclohexen-peroxyd eingetropft (1 Mol. Peroxyd: 1.5 Mol. Sulfit) und bei Zimmertemperatur noch mehrere Stunden gerührt. Zuletzt wird dabei kurze Zeit auf etwa 50° erwärmt, abgekühlt, ausgeäthert, getrocknet und bei 12 mm destilliert. Ausb. an Cyclohexenol 85% d. Theorie.

Reduktion von *inakt.* Menthen-(3)-hydroperoxyd-(2) mit Natriumsulfit.

17 g *inakt.* Menthen-(3)-hydroperoxyd-(2) (0.1 Mol) in 20 ccm Methylalkohol werden in ein durchgerührtes Gemisch von 38 g fein gepulvertem Natriumsulfit (0.15 Mol) und 40 ccm Wasser langsam eingetropft (Temp. nicht über 30°). Nach 2-stdg. Rühren wird unter Rückfluß und Rühren 2 Stdn. auf 75° erhitzt, abgekühlt, mit 40 ccm Wasser versetzt, das Öl in Benzol aufgenommen und nach dem Trocknen das Benzol im Vak. entfernt. Das weingelbe Öl liefert bei der Vak.-Destillation, außer einem kleinen Vorlauf (0.4 g, Sdp.<sub>0.6</sub> 60—64°), ein farbloses, einheitliches Produkt vom Sdp.<sub>0.6</sub> 64°: Menthen-(3)-ol-(2). Ausb. 13.7 g (90% d. Th.).

Reaktion von *inakt.* Menthen-(3)-hydroperoxyd-(2) mit wäbr. Natriumbisulfit-Lösung.

8.5 g *inakt.* Menthen-(3)-hydroperoxyd-(2) in 10 ccm Methylalkohol werden zu 8 g Natriumbisulfit in 80 ccm Wasser (Mol.-Verhältnis 1:1.5) unter Schütteln bei 0—5° in kleinen Anteilen gegeben. Nach 1-stdg. Schütteln wird das ölige Produkt in Äther aufgenommen, mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers hinterbleibt ein dunkelgelbes Öl, das zuerst im Wasserstrahl- und dann im Hochvak. destilliert wird.

Fraktion I: Sdp.<sub>9</sub> 64—68°, 2.4 g gelbes Öl,

Fraktion II: Sdp.<sub>0.8</sub> 60—66°, 2.7 g hellgelbes Öl.

Fraktion I dürfte dem 1,3-Dien entsprechen, Fraktion II ist unreines Menthenol.

<sup>7)</sup> Vergl. H. Hock und O. Schrader, Naturwiss. 24, 159 [1936].