

40. Heinrich Hock, Shon Lang† und Gerhard Knauel: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, X. Mitteil.*): Über Peroxyde von Benzol-Derivaten.

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

Aus den Sekundärprodukten der bei der Autoxydation von Inden und 4-Methyl-1,2-dihydro-naphthalin primär gebildeten Peroxyde wird deren Konstitution als Endoperoxyde erschlossen und der gesamte Reaktionsablauf der Autoxydation konjugiert-ungesättigter Systeme diskutiert. Aus Fluoren wird durch Autoxydation je nach der Temperatur Fluorenhydroperoxyd oder Fluorenon gebildet.

Inden.

Über die Autoxydation des Indens wurde von H. Hock und S. Lang bereits früher berichtet¹⁾ und festgestellt, daß aus dem primären, unbeständigen Peroxyd durch Umlagerung Oxochroman als stabiles Endprodukt gebildet wird. Aus Schmelzpunkt und Analyse war auf das 2-Oxo-chroman (Dihydro-cumarin) bzw. die zugehörige Melilotsäure geschlossen worden. Nach eingehenden und erweiterten Untersuchungen, die noch in Gemeinschaft mit S. Lang²⁾ durchgeführt und bereits Anfang 1945 abgeschlossen waren, liegt jedoch ein bisher noch unbekanntes Isomeres vor, und zwar 3-Oxo-isochroman³⁾. Die Bildung von Homophthalsäure bei der Oxydation mit Permanganat zeigt nämlich, daß unser Oxochroman kein 2-Oxo-chroman sein kann und sonach der Ringsauerstoff nicht am Benzolkern sitzt. Da aber dieser Befund die Stellung der Ketogruppe noch offen läßt, haben wir das 3-Oxo-isochroman aus β-Indanon mittels Caroscher Säure, wobei sich in eindeutiger Reaktion die Ringerweiterung zum Lacton⁴⁾ vollzieht, erstmals hergestellt und seine Identität mit dem Endprodukt der Inden-Autoxydation an den Schmelzpunkten (83°) sowie am Misch-Schmelzpunkt nachgewiesen. Beide Präparate riechen bei Zimmertemperatur schwach nach Cumarin, wesentlich stärker in der Wärme, besonders in wässriger Lösung.

Auf die Möglichkeit der Entstehung dieses isomeren Oxochromans, also der Sauerstoffaufnahme des Indens in 2-Stellung, wurde übrigens schon früher¹⁾ hingewiesen. Weitere Untersuchungen an autoxydierten Lösungen mit gewissen Gehalten an unzersetztem, noch nicht in Oxochroman umgewandeltem Peroxyd ergaben insbesondere, daß sich dieses gegen Eisenpentacarbonyl anders verhält wie hydroperoxydhaltige Autoxydationsprodukte, mit denen alsbald eine heftige Reaktion unter Braunfärbung erfolgt. Ebenso wie bei dem im folgenden beschriebenen Peroxyd aus 4-Methyl-1,2-dialin ergibt Penta-

*) IX. Mitteil.: B. 77–79, 257 [1944–1946].

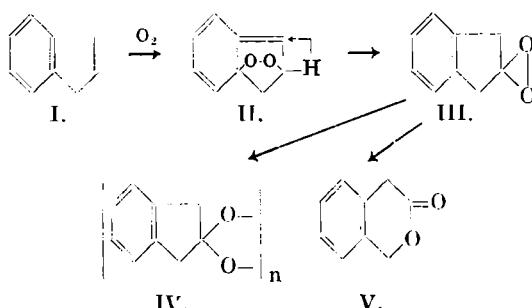
¹⁾ B. 77–79, 259 [1944–1946].

²⁾ S. Lang aus Kwantung (China) kam bei einem Fliegerangriff am 7. April 1945 ums Leben.

³⁾ Von den 3 möglichen Isochromonen wurde das 1-Oxo-isochroman schon vor einiger Zeit von R. Wegler u. W. Frank (B. 70, 1279 [1937]) hergestellt; das 4-Oxo-isochroman ist offenbar noch unbekannt.

⁴⁾ J. Houben, Die Methoden d. Org. Chemie, 3. Aufl., Leipzig 1925, Bd. II, S. 58.

carbonyl bei etwa 30° nach 5–10 Min. eine olivgrüne Färbung, die zuweilen ins Bräunliche hinüberspielt. In Verbindung mit der Tatsache, daß das Inden (I) nicht an der Methylengruppe, sondern in 2-Stellung, an einer Methingruppe, reagiert, wurde daher die frühere Formulierung als Hydroperoxyd aufgegeben. Die Sauerstoffaufnahme muß vielmehr in Form einer 1,4-Addition an 2 konjugierten Doppelbindungen erfolgen, indem eine Doppelbindung des Benzolkerns in den Additionsvorgang einbezogen und ein Endoperoxyd II, also eine Sauerstoffbrücke gebildet wird. Das aromatische System wird sonach aufgehoben, jedoch besteht Neigung zur Rückbildung, und falls diese möglich ist, erweist sich das Endoperoxyd als unbeständig und lagert sich über ein labiles, monomeres Ketoperoxyd III leicht um in ein Polymeres IV bzw. in das offenbar noch beständige Chromanon V.



Hier sollen noch kurz Ergebnisse von ergänzend durchgeführten Autoxydationen angeführt werden, bei denen der vom nicht umgewandelten Inden befreite Rückstand (etwa 17 %) mit Äther ausgezogen wurde, um insbesondere etwa bereits vorhandenes Chromanon zu extrahieren, das in Äther sehr leicht löslich ist. Der ungelöste Anteil wurde mit Lauge behandelt, wodurch, bezogen auf umgewandeltes Inden, etwa 10 % 3-Oxo-isochroman gewonnen wurden, das also vor der Laugebehandlung als (polymeres) Peroxyd vorliegen mußte. Der Ätherauszug wurde seinerseits in zwei Fraktionen zerlegt, die durch Lauge-Extraktion zusammen noch etwa 17 % Chromanon lieferten, das aber hier auch schon vor der Laugebehandlung vorhanden gewesen sein könnte.

Der Verlauf der Inden-Autoxydation nebst den Folgereaktionen wird durch die Formeln I bis V wiedergegeben. Da das gleiche Endprodukt erhalten wird wie bei der Oxydation des β -Indanons mittels Caroscher Säure, dürfte in beiden Fällen eine gleiche Reaktionsstufe (III) durchlaufen werden. Schon A. Baeyer und V. Villiger⁵⁾ haben speziell mit Bezug auf cyclische Ketone (Suberon, Menthon) darauf hingewiesen, daß bei der Einwirkung von Caroschem Reagens im allgemeinen einfache Peroxyde, polymere Peroxyde und Lactone entstehen, und die für derartige Peroxyde heute noch gebräuchliche Formulierung angegeben⁶⁾. Auch die noch mehr ins einzelne gehenden Unter-

⁵⁾ B. 32, 3627 [1899], 33, 860 [1900].

⁶⁾ Wir haben hier und im folgenden noch diese Formulierung, mit der sich jedenfalls die effektiven Vorgänge einfach deuten lassen, gewählt, obwohl spezielle, noch im Gange befindliche Untersuchungen vermuten lassen, daß insbesondere der Primärschritt der Umlagerung von Endoperoxyden sowie der Oxydation von Ketonen mit Caroscher Säure anders zu formulieren ist.

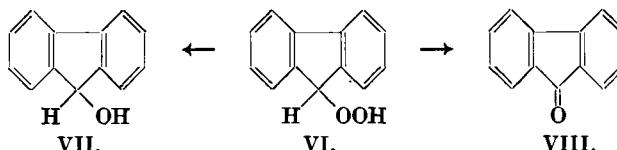
suchungen bei der Autoxydation von 1,2-Dialin (s. d. nachfolgende Mitteil. XII.) beweisen den dargelegten Reaktionsablauf, da beide Fälle durchaus analog sind. Hinzzuweisen ist allerdings noch auf folgendes: Beim Inden bestehen für die Sauerstoffaufnahme grundsätzlich zwei Möglichkeiten: einerseits Bildung eines Hydroperoxyds an der Methylen-Gruppe, deren Wasserstoff von einer olefinischen und einer aromatischen Doppelbindung, die gleichsinnig wirken, beeinflußt wird, andererseits Bildung eines Brückenperoxyds durch 1,4-Addition. Dieser Weg wird beim Inden eingeschlagen, und es bestehen auch keine Anzeichen für einen gleichzeitigen Verlauf beider Reaktionen.

Das anschließend behandelte Fluoren enthält das gleiche konjugierte Bindungs-System mit dem Unterschied, daß beide Bindungen aromatisch sind. Es autoxydiert an der Methylen-Gruppe unter Entstehung eines Hydroperoxyds. Hiernach scheint, daß der Energiegewinn bei der Bildung eines bicyclischen Peroxyds lediglich ausreicht, um die Aufhebung eines aromatischen Systems zu bewirken.

Fluoren.

Der Kohlenwasserstoff kann aufgefaßt werden als Benzo-inden oder auch als Diphenyl-methan (woraus er übrigens durch pyrogene Reaktion leicht entsteht), in dem die Benzolkerne in *o*-Stellung zur Methylenbrücke miteinander verknüpft sind. Dieser Ringschluß läßt im Vergleich zum Diphenyl-methan⁷⁾ erwarten, daß die Autoxydationsfähigkeit an der Methylen-Gruppe gesteigert wird^{8).}

Wie ausgeführt, verläuft die Autoxydation unter dem Einfluß, d.h. durch Zusammenwirken zweier Allyl-Stellungen, und liefert ein recht beständiges Hydroperoxyd (VI) in vorzüglich ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 93°, deren zunächst geringe, durch Spuren von Fluorenon bedingte Gelbfärbung nach mehrmaliger Reinigung völlig verschwindet. Die Reduktion mit Sulfit ergibt in glatter Reaktion Fluorenol (VII), die katalytische Zersetzung mit Eisen(II)-sulfat das entsprechende Keton (VIII). In Natronlauge löst sich das Peroxyd zum Natriumsalz auf, das bei geeigneter Konzentration ausfällt.



Die Autoxydation kann entweder mit geschmolzenem Fluoren bei etwa 115° im Verlaufe von 20 Stdn. durchgeführt werden. Das aufgearbeitete Autoxydationsprodukt ergibt dann etwa 8% Peroxydausbeute neben 4% durch Peroxydzersetzung entstandenem Fluorenon, das sich als Semicarbazone abtrennen läßt; bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur dürfte sich diese Arbeitsweise zur Gewinnung des Ketons eignen. Oder man oxydiert in benzolischer Lösung bei etwa 70°; dann sind die Peroxydausbeuten geringer (bis etwa 4%), die sekundäre Bildung von Fluorenon wird jedoch weitgehend vermieden.

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

⁸⁾ H. Hock u. A. Neuwirth, B. 72, 1562 [1939].

4-Methyl-1,2-dihydro-naphthalin.

Im Gegensatz zu der im früheren Schrifttum mitunter erwähnten Sauerstoffempfindlichkeit des Tetralins werden die Dihydro-naphthaline in dieser Hinsicht als durchaus beständig bezeichnet, so auch von F. Straus und L. Lemmel¹⁰), denen die Kenntnis des 1,2- sowie 1,4-Dialins vornehmlich zu verdanken ist. Dieser Befund erklärt sich, wenigstens zum Teil, aus der Unbeständigkeit der einschlägigen Peroxyde, so daß zum direkten Nachweis entsprechend vorsichtig verfahren werden muß.

Das 4-Methyl-1,2-dihydro-naphthalin wurde, wie schon früher beschrieben¹⁰), aus Tetralinperoxyd über α -Tetralon und 1-Methyl-tetralol-(1) hergestellt. Der Kohlenwasserstoff (IX) nimmt verhältnismäßig rasch Sauerstoff auf, und die qualitativen Reaktionen des rohen Autoxydationsproduktes sind die gleichen, wie bereits beim Inden beschrieben. Sauerstoff-Durchleitversuche bei 30–35° ergaben nach 72 Stdn. Autoxydationsprodukte mit titrimetrisch nach I. A. C. Yule und C. P. Wilson¹¹) bestimmten Peroxyd-Gehalten von etwa 6%, welcher Wert einer nicht zu überschreitenden Grenzkonzentration an Peroxyd entspricht, da sich nunmehr Peroxyd-Bildung und -Zerfall offenbar die Waage halten. Durch Autoxydation einprozentiger benzolischer Lösungen ließ sich der Umsatz, bezogen auf Methyl-dialin, fast verdoppeln (11%), wobei sich die verhältnismäßig sehr lange Reaktionsdauer durch gleichzeitige Bestrahlung mittels einer Quecksilberdampflampe auf etwa den zehnten Teil abkürzen ließ.

Als Folge der großen Labilität und Empfindlichkeit des Peroxyds stellten sich der Isolierung größte Schwierigkeiten entgegen. Beim Versuch, den überschüssigen Kohlenwasserstoff im Hochvakuum abzudestillieren, zerfällt bzw. verharzt das Peroxyd vollständig. Auch bei der chromatographischen Adsorption, die nach W. Dasler und C. D. Bauer¹²) nicht zersetzend wirken soll, ließ sich in keiner Fraktion des Eluats noch Peroxyd nachweisen. Ebenso waren Fällungs- und Extraktionsversuche mit verschiedensten organischen Flüssigkeiten ohne sichtlichen Erfolg. Eine Extraktion mit verdünntem Methanol versagte letzten Endes ebenfalls, da bei dem Versuch, das angereicherte Peroxyd vom Methanol durch Absaugen desselben im Hochvakuum zu befreien, spontane Peroxydzersetzung unter Braunfärbung erfolgte.

Die weiteren Untersuchungen der Autoxydationsprodukte wurden daher darauf abgestellt, die Sekundärprodukte des primären Peroxyds zu isolieren und zu identifizieren und hieraus entsprechende Schlüsse zu ziehen. Durch fraktionierte Destillation bei 0.1 Torr wurden neben 74% unverändertem Methyl-dialin und 9.4% Harzrückstand folgende Stoffe gewonnen: 10.6% 4-Methyl-tetralon-(3) (XIII), 1.5% α -Methyl-naphthalin (XV), 2.8% α -Naphthyl-carbinol (XVI) und 1.2% einer Substanz, die offenbar ein Glykol darstellt (XIX). Aus dem Gesamt-Autoxydationsprodukt ließ sich schließlich mit verd.

¹⁰) B. 54, 29 [1921].

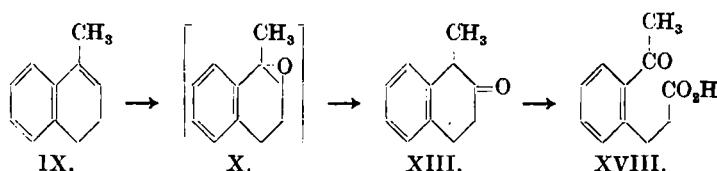
¹⁰) H. Hock u. S. Lang, B. 75, 302 [1942].

¹¹) Ind. Eng. Chem. 23, 1254 [1931] (C. 1932 I, 1467); vergl. Brennst.-Chem. 19, 201 [1938].

¹²) Ind. Eng. Chem., anal. Edit. 18, 52 [1946]; vergl. Angew. Chem. 59, 287 [1947].

Lauge noch eine geringe Menge α -Naphthoësäure (XVII), aller Wahrscheinlichkeit nach durch Weiteroxydation von Naphthyl-carbinol entstanden, gewinnen; ferner war nach wiederholtem Digerieren mit Wasser in diesem Wasserstoffperoxyd nachweisbar.

Das α -Methyl-naphthalin wurde durch sein Pikrat vom Schmp. 142° identifiziert. Um die Stellung der Carbonylgruppe in dem als 4-Methyl-tetralon-(3) angesprochenen Keton zu ermitteln, wurde 4-Methyl-1,2-dialin (IX) mit Benzopersäure oxydiert. Dabei erhält man nicht, wie erwartet, ein 3,4-Oxyd (X), sondern direkt ein Keton (XIII), das mit dem bei der Autoxydation erhaltenen identisch ist (Misch-Schmp. der Semicarbazone ohne Erniedrigung). In dem primären Oxyd ist offenbar die Sauerstoff-Bindung zum tertiären Kohlenstoff so weit gelockert, daß sofort Aufspaltung und Umlagerung eintritt. Ein weiterer Beweis für die Konstitution des Ketons ist die Bildung der von K. v. Auwers beschriebenen β -[α -Acetyl-phenyl]-propionsäure (XVIII)¹³⁾ bei seiner Oxydation mit Kaliumpermanganat. Auch wurde das Keton bereits vor einiger Zeit von anderer Seite¹⁴⁾ aus 2-Methoxy-1-methyl-naphthalin durch Reduktion und nachfolgende Hydrolyse dargestellt. Der von den Autoren angegebene Schmp. des Semicarbazons (200–202°) deckt sich mit dem unsrigen, wenn sehr rasch erhitzt wird, andernfalls beginnt die Zersetzung des Semicarbazons schon etwa 20° tiefer.



Als Hinweis auf das Vorliegen von α -Naphthyl-carbinol dienten Analyse und Mol.-Gewicht sowie die Hydroxylzahl, ferner das Unvermögen zur intramolekularen Wasserabspaltung, woraus auf einen einwertigen, tertiären Alkohol zu schließen war. Durch Misch-Schmelzpunkt mit einem nach einer neueren Vorschrift¹⁵⁾ dargestellten Präparat wurde die Identität festgelegt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstand α -Naphthoësäure.

Die höchstsiedende Fraktion bei der Destillation des Autoxydationsproduktes war ein sehr zähes Öl, das nicht krystallisierte. Nach Analyse, Mol.-Gew. und Hydroxylzahl war es kein ganz reines Produkt. In der Hauptmenge dürfte es sich um ein Glykol handeln, vermutlich *ac-trans*-3,4-Dioxy-4-methyl-tetralin (XIX), das aus Methyl-dialin durch Verseifung intermedien 3,4-Oxyds (X) entstanden ist.

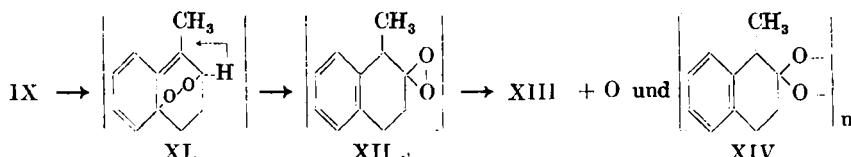
Aus diesen Befunden lassen sich zuverlässige Schlüsse ziehen, sowohl auf den Verlauf der Reaktionen als auch auf die Konstitution des primären Peroxyds. Ebenso wie bei der Bildung von Inden-peroxyd und der in einer folgenden Mitteilung (XII) im einzelnen beschriebenen von 1,2-Dialin-peroxyd rea-

¹³⁾ B. 58, 153 [1925].

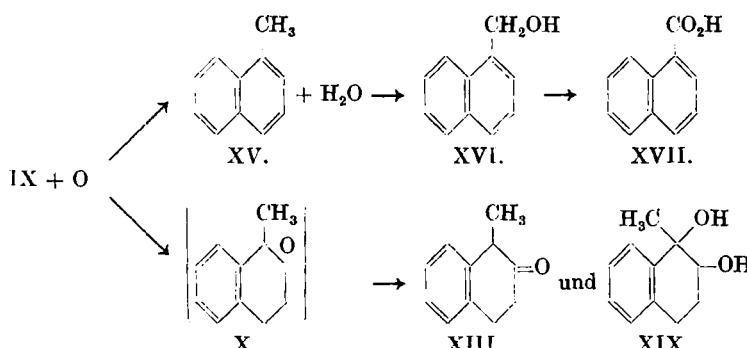
¹⁴⁾ J. W. u. R. M. Cornforth u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1942, 691.

¹⁵⁾ A. Cambron, Canad. Journ. of Res. 17, Sect. B, 10 [1939]; R. H. F. Manske u. A. E. Ledingham, ebenda, S. 14 (C. 1939 I, 4037).

giert auch hier das Sauerstoffmolekül nach Art einer Dien-Synthese, d. h. unter 1,4-Addition an die philodiene Komponente. Der Sauerstoff-Acceptor im engeren Sinne, also der nichtaromatische 6-Ring, reagiert ganz analog wie bei der Bildung des bekannten Naturstoffes Ascaridol aus Menthadien¹⁶⁾. Die Instabilität unseres Endoperoxyds (XI) im Vergleich zum Ascaridol erklärt sich aus der Neigung, durch Umlagerung unter Energiegewinn das aromatische System zurückzubilden, was beim Ascaridol konstitutionell nicht möglich ist. Die Neigung zur rückwärtigen Aromatisierung bildet in Dialin-peroxyden einen Energiespeicher, so daß die Zufuhr einer relativ geringen Energiemenge zur spontanen Zersetzung hinreicht. Bei Vermeidung jeglicher Energiezufuhr, d. h. besonders bei genügend tiefen Temperaturen, dürfte das Endoperoxyd auch durchaus beständig und unter Umständen als solches zu gewinnen sein.



Die aromatisierende Umlagerung des Endoperoxyds (XI) erfolgt auch hier über ein Ketoperoxid (XII) als labiles Zwischenprodukt, das weiterer Umwandlung unterliegt. Im vorliegenden Falle steht offenbar dessen Reduktion zum β -Keton XIII im Vordergrund, wobei der freiwerdende Sauerstoff überschüssiges Methyl-dialin (IX) zu Methyl-naphthalin (XV), α -Naphthyl-carbinol (XVI), α -Naphthoesäure (XVII) und einem (nicht faßbaren) 3,4-Oxyd (X) oxydiert. Aus dem Oxyd dürfte durch Umlagerung zusätzliches β -Keton entstehen, vergleichbar der oben erwähnten Oxydation von Methyl-dialin zu



β -Keton mittels Benzopersäure, außerdem mit dem gebildeten Reaktionswasser das 3,4-Glykol XIX. Ferner läßt das Verhalten der ziemlich sauerstoffreichen, aber nicht eingehender untersuchten Rückstandsharze darauf schließen, daß darin, neben Polymerisationsprodukten des β -Ketons, noch polymeres Ketoperoxid (XIV) enthalten sein dürfte, wofür auch folgendes Ergebnis spricht: Man kann den Keton-Anteil erhöhen, wenn das Autoxydations-

¹⁶⁾ G. O. Schenck, Angew. Chem. 57, 101 [1944].

produkt vor der Destillation mit Eisen(II)sulfat-Lösung geschüttelt wird, wobei offenbar die Mehrausbeute an Keton nur aus zusätzlich katalytisch zersetztem Peroxyd stammen kann. Bei direkter Destillation hingegen dürfte dieser Anteil als polymeres Peroxyd anfallen.

Beschreibung der Versuche.

Inden.

Autoxydation von Inden: Abweichend von früheren Versuchen¹⁾ wurde das rohe Autoxydationsprodukt wie folgt aufgearbeitet: Die angewandten 200 g (1.7 Mol) Inden hatten bei 50° im Schüttelversuch 6 l (0.25 Mol) Sauerstoff aufgenommen; das nicht umgewandelte Inden wurde bei 50°/1 Torr abdestilliert und der Rückstand (etwa 34 g) zweimal mit Äther ausgeküttelt. Der ungelöste Anteil von etwa 10 g (Frakt. 1) wurde mit Natronlauge extrahiert, filtriert, das Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert, erhitzt und sodann heiß filtriert. Beim Abkühlen wurden etwa 3.4 g 3-Oxo-isochroman (Schmp. 83°) ausgeschieden.

Der Ätherauszug wurde abgedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahiert und filtriert. Aus dem Filterrückstand (Frakt. 2) von etwa 8.5 g wurden nach der gleichen Behandlung mit Lauge usw. 1.5 g Chromanon erhalten, während das alkohol. Filtrat nach dem Abdampfen (Frakt. 3) 15 g Rückstand lieferte, der bei der gleichen Aufarbeitung noch 4 g Chromanon ergab. Die Daten sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

Frakt.	Löslichkeit	Gesamt- rückstand g	Harz g	3-Oxo- isochroman g
1	unlöslich in Äther	10.0	6.6	3.4
2	löslich in Äther, unlöslich in Alkohol	8.5	7.0	1.5
3	löslich in Äther und Alkohol	15.0	11.0	4.0
		33.5	24.6	8.9

Mithin wurden etwa 27% des umgewandelten Indens als 3-Oxo-isochroman erhalten.

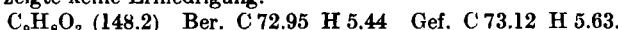
Auch bei der Behandlung des Roh-Oxydationsproduktes mit verd. Schwefelsäure, die aber mit ziemlich starker Harzbildung verbunden ist, kann Chromanon erhalten werden. 20 g Roh-Oxydationsprodukt wurden mit 100 ccm 5-proz. Schwefelsäure 8 Stdn. auf etwa 90° unter gelegentlichem Schütteln erwärmt und heiß filtriert. Beim Abkühlen des Filtrates wurden etwa 0.2 g Chromanon erhalten. Dampft man nach dessen Entfernung auf etwa das halbe Volumen ein, so scheiden sich rund 0.6 g Phthalsäureanhydrid ab. Letzteres dürfte durch Oxydation von Chromanon durch noch unzersetztes Peroxyd entstanden sein.

Oxydation von 3-Oxo-isochroman zu Homophthalsäure: 1.5 g Chromanon wurden in 7 ccm 10-proz. Kalilauge gelöst, bei Zimmertemperatur 220 ccm 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung zugegeben und nach ½-stdg. Schütteln 24 Stdn. stehengelassen. Der Permananatüberschuss wurde durch Zugabe von 5 ccm Alkohol zersetzt, die Lösung kurz auf 60° erwärmt, filtriert und das Filtrat i. Vak. auf etwa 25 ccm eingeengt. Nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure fiel Homophthalsäure in farblosen Krystallen. Aus heißem Wasser Prismen vom Schmp. 177–178° (Lit. 177°); Ausb. 0.94 g (53% d.Th.).

Darstellung von 3-Oxo-isochroman: 6.8 g β-Hydrindon, hergestellt durch Kochen von 2-Oxy-1-methoxy-hydrinden mit verd. Schwefelsäure¹⁷⁾ wurden in 10 g Eisessig gelöst und unter Eiskühlung und Umrühren trockenes, aus 20 g Kaliumpersulfat dargestelltes Carosches Reagens allmählich zugegeben. Das Gemisch wurde zuweilen geschüttelt und nach 24-stdg. Stehenlassen 10 Min. auf 80° erwärmt, abgekühlt und dann

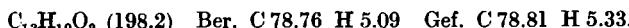
¹⁷⁾ F. Heusler u. H. Schieffer, B. 32, 30 [1899].

dreimal ausgeäthert; die Ätherlösungen wurden mit Hydrogencarbonat neutralisiert und mit 20-proz. Natronlauge extrahiert. Der nach dem Ansäuern des Laugeauszuges mit der ber. Menge verd. Schwefelsäure (1 : 2) ausgefallene Niederschlag wurde aus heißem Petroläther (Sdp. 60–70°) umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 83°; Ausb. 2.4 g. Der Misch-Schmp. mit dem aus der Autoxydation von Inden erhaltenen 3-Oxo-isochroman (Schmp. 83°) zeigte keine Erniedrigung.



Fluoren.

Autoxydation von Fluoren: Eine Mischung von 500 g Fluoren und 400 ccm Benzol, worin teilweise Lösung erfolgt, wird auf 2 Rundkolben aus Molybdän-Uviolglas von je 1000 ccm verteilt und bei 70° unter Belichtung mittels einer Quecksilberdampflampe 30 Stdn. mit trockenem Sauerstoff geschüttelt. Das gelb gefärbte, abgekühlte Gemisch wird abgesaugt und das Filtrat i. Vak. vom Benzol befreit, während der Rückstand mit Alkohol wiederholt (insgesamt 1 l) gewaschen wird. Alkohol. Auszug und Rückstand der Benzol-Lösung werden vereinigt, i. Vak. fraktioniert eingedampft und nachfolgend jeweils gekühlt, um Fluoren zu entfernen. Nach schließlichm Einengen auf etwa 50 ccm wird i. Vak. zur Trockne verdampt und der Rückstand aus Benzin (oder Benzol) umkristallisiert, wobei sich das Peroxyd in langen, feinen, blaßgelben Nadeln ausscheidet. Benzol löst Fluoren und Fluorenon zwar besser, jedoch leiden alsdann die Peroxyd-Ausbeuten. Rohausb. an Fluorenhydroperoxyd etwa 8.4 g. Zur völligen Befreiung von Fluorenon muß das Produkt wiederholt aus Benzin oder Benzol umkristallisiert werden, wonach schließlich völlig farbloses Peroxyd erhalten wird; Ausb. 5–6 g vom Schmp. 93°. Schon nach 5-stdg. Stehenlassen an der Luft ist schwache Gelbfärbung erfolgt, während bei Luftausschluß und Lichtzutritt erst nach etwa 10 Tagen geringe Verfärbung eingetreten ist.



Bei obigem Ansatz bleibt ein großer Teil des Fluorens ungelöst, erst im Verlaufe der Reaktion verbessert sich die Löslichkeit. Werden daher, unter sonst gleichen Bedingungen, nur 200 g Fluoren verwendet, so ergibt sich etwa die gleiche Absolutausbeute. Die Peroxyd-Extraktion mit Lauge ist nicht zu empfehlen, weil zur vorherigen völligen Lösung des unangegriffenen Fluorens bei der in Frage kommenden niedrigen Temperatur sehr viel Benzol bzw. Benzin erforderlich wäre.

Höhere Reaktionstemperatur verbessert die Peroxyd-Ausbeute, allerdings bei teilweiser sekundärer Keton-Bildung. In 200 g geschmolzenes Fluoren von 115° wird 20 Stdn. Luft gleicher Temperatur eingeleitet. Es lassen sich 24 g ketonhaltiges Roh-Oxydationsprodukt isolieren, dessen äther. Lösung mittels währ. Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat vom Keton befreit wird. Nach Abdampfen des Äthers wird der Rückstand aus Benzin umkristallisiert; Peroxyd-Ausb. 16 g (6.5% d.Th.). Bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur dürfte sich die Arbeitsweise zur Gewinnung von Fluorenon eignen.

Reduktion mit währ. Natriumsulfit-Lösung: 2 g fein pulverisiertes Peroxyd wurden, wie früher beschrieben, mit 20-proz. Natriumsulfit-Lösung etwa 1 Stde. geschüttelt, dann ½ Stde. auf 100° erwärmt; es wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Benzin umkristallisiert. Ausb. an Fluorenol fast quantitativ; Schmp. 153° (Lit. 153°).

Katalytische Spaltung mit Eisen(II)sulfat: 2 g fein gepulverte Peroxyd werden mit 20-proz. währ. Eisen(II)sulfat-Lösung etwa 1 Stde. geschüttelt, anschließend noch 2 Stdn. auf 100° erwärmt, abfiltriert und der Rückstand mit heißem Benzin ausgezogen. Ausb. an Fluorenon 1.4 g vom Schmp. 82° (Lit. 82–83°).

4-Methyl-1.2-dihydro-naphthalin.

Autoxydation: 4 g Methyl-dialin werden in 400 ccm Benzol bei Raumtemperatur 15 Tage mit trockenem Sauerstoff geschüttelt. Nach 360 Stdn. ergibt eine Titration nach Yule und Wilson¹¹⁾: 5.65 ccm 0.011 n TiCl₃ = 0.11% Peroxyd bez. auf die Lösung oder 11% bez. auf reinen Kohlenwasserstoff.

Belichtung mit einer Quecksilberdampflampe unter sonst gleichen Bedingungen ergibt bei der Titration schon nach 36 Stdn. 0.11% Peroxyd bez. auf die Lösung, entspr. 11% Umsatz.

Bei einem weiteren Versuch wurde der getrocknete Sauerstoff in 50 g unverd. Kohlenwasserstoff bei einer Badtemperatur von 30–32° eingeleitet. Titration nach 72 Stdn.: 33.0 ccm 0.011 n $TiCl_3$ = 6.4% Peroxyd.

Zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs wurden 14.5 g Methyl-dialin bei 30° 72 Stdn. in einer geschlossenen Apparatur mit Sauerstoff geschüttelt. Die Sauerstoffaufnahme betrug am ersten Tage 50 ccm, am zweiten und dritten 120 bzw. 180 ccm = 350 ccm insgesamt, d.h. der aufgenommene Sauerstoff genügte, um 14.7% des Kohlenwasserstoffs zu oxydieren. Die Gewichtszunahme des Autoxydationsproduktes betrug 0.45 g, die Dichte stieg von 0.991 auf 1.021. 0.1215, 0.0990 g Sbst.: 8.0, 6.5 ccm 0.011 n $TiCl_3$ = 7.7, 6.3 mg bzw. 6.3, 6.4% Peroxyd.

Zur präparativen Autoxydation wurde das Durchleitverfahren bevorzugt, da die Aufnahme gleicher Sauerstoffmengen nur etwa zwei Drittel der Zeit beansprucht wie beim Schüttelverfahren.

Qualitative Prüfungen auf Peroxyd: Ein Tropfen des Autoxydationsproduktes wird mit einem Tropfen essigsaurer 10-proz. Kaliumjodid-Lösung gemischt. Das sofort ausgeschiedene Jod wird im Verlauf einer Stunde vom ungesättigten Kohlenwasserstoff addiert.

Etwas Eisen(II)sulfat und ebensoviel Kaliumrhodanid werden mit einigen Tropfen einer Aceton-Wasser-Mischung (1:1) übergossen; sofortige schwache Rosafärbung ist ohne Belang für den eigentlichen Nachweis. Beim Zufügen eines Tropfens des Autoxydationsprodukts und vorsichtigem Umschütteln tritt intensive Rotfärbung ein.

Einige Tropfen des Autoxydationsproduktes werden mit je der gleichen Menge Äther und Eisenpentacarbonyl vermischt (Handwärmel): Nach etlichen Minuten Trübung und olivgrüne Färbung.

Aufarbeitung des Autoxydationsproduktes: 80 g, bei 30–32° durch Einleiten von Sauerstoff hergestellt, wurden i. Vak. unter Verwendung einer Widmerspirale destilliert:

Frakt.	Temp. (0.1 Torr)	Produkt	g	%
I	45–55°	Methyl-dialin	57.8	
II	55–60°	Methyl-dialin	1.2	59.0
		α -Methyl-naphthalin		1.6
III	80–90°	4-Methyl-tetralon-(3)		
IV	90–130°	4-Methyl-tetralon-(3)	8.5	10.6
		α -Naphthyl-carbinol	0.5	0.6
V	130–140°	α -Naphthyl-carbinol, wenig 4-Methyl-tetralon enthaltend	2.2	2.8
VI	140–160°	vermutl. α -3,4-Dioxy-4-methyl-tetralin	1.0	1.2
Rückstand		Harz	7.5	9.4
			80.0	100.0

Der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff war gelblich gefärbt. Die Färbung ließ sich mit Aluminiumoxyd beseitigen.

Der größte Teil des 4-Methyl-tetralons-(3) fiel sofort ziemlich rein an, für die chemische und physikalische Untersuchung war eine Reinigung über das Semicarbazone unerlässlich. Bei der Destillation der Fraktion VI wurde der Kühler mit heißem Wasser gepeist, da die Substanz sehr zähflüssig war.

Isolierung von α -Naphthoësäure: 19 g eines aus unverd. Kohlenwasserstoff hergestellten Autoxydationsprodukts wurden zweimal mit je 30 ccm verd. Natronlauge extrahiert und diese durch Ausschütteln mit Essigester von nichtsäuren Produkten befreit. Nach dem Ansäuern mit 2 ccm 50-proz. Schwefelsäure wurde die entstandene Trübung

in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten blieben Öltropfen zurück, die krystallisierten. Nach Umkristallisieren aus wäbr. Alkohol war der Schmp. 160°; Misch-Schmp. mit α-Naphthoësäure 160°; Ausb. 30 mg.

Nachweis von Wasserstoffperoxyd: 87 g des Autoxydationsproduktes wurden mit 75 ccm Petroläther verdünnt und viermal mit je 10 ccm Wasser ausgeschüttelt. Einige ccm der auf 50 ccm aufgefüllten Extrakte färbten sich mit wenig angesäuerter Kaliumchromat-Lösung blau.

10, 20 ccm verbr. 3,6, 7,1 ccm 0,1 n KMnO₄ = 61, 120 mg H₂O₂. Es wurden mithin im autoxydierten Methyl-dialin 305 mg Wasserstoffperoxyd nachgewiesen.

Zerlegung des Autoxydationsproduktes mit Eisen(II)-sulfat: Das wie oben hergestellte Autoxydationsprodukt wurde mit einer Lösung von 5 g Eisen(II)-sulfat in 30 ccm Wasser 3 Stdn. geschüttelt und die entstandene Emulsion nach Zugabe von 20 ccm Petroläther (zur Entmischung) getrennt. Die Prüfung auf Peroxyd war nach allen Methoden negativ; 15 g wurden destilliert:

Frakt. I (48–50°/0,1 Torr): Methyl-dialin 11.5 g = 76.7 %

Frakt. II (50–70°/0,1 Torr): unrein, überwiegend Methyl-dialin 0.5 g = 3.3 %

Frakt. III (75–90°/0,1 Torr): 4-Methyl-tetralon-(3) 1.5 g = 10.0 %

Rückstand: Hochsiedende Produkte und Harz 1.5 g = 10.0 %.

Der Keton-Anteil im Autoxydationsprodukt beträgt mithin 43 % statt 39 % bei normaler Aufarbeitung.

4-Methyl-tetralon-(3): 3 g Keton werden mit einer Lösung von 4,5 g Semicarbazid-hydrochlorid und 4,5 g Kaliumacetat in 14 ccm Wasser unter Zugabe einiger Tropfen acetonfreien Methanols bei 60° unter gelegentlichem Umschütteln sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden wird die wäbr. Lösung von dem zähen Semicarbazon abgegossen und dieses aus 50 ccm Methanol umkristallisiert. Es schmilzt bei schnellem Erhitzen (Temperatursteigerung 1°/3 sek.) bei 200–203°, bei langsamem Erhitzen (1°/Min.) bei 177–178°.

C₁₂H₁₅ON₃ (202.2) Ber. C 66.33 H 6.96 N 19.34 Gef. C 66.04 H 6.89 N 18.84.

Die Spaltung des Semicarbazons erfolgte mit 50-proz. Schwefelsäure bei 70–80°. Das reine Keton destillierte bei 87°/0,1 Torr. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich unter Lichteinwirkung rasch braun färbt (Polymerisation); weniger angenehmer und schwächerer Geruch als beim unsubstituierten β-Tetralon.

d₄²⁰ 1.0873 n_D²⁰ 1.55428

C₁₁H₁₂O (160.2) Ber. C 82.50 H 7.41 M_D 47.21 Gef. C 82.52 H 7.51 M_D 47.24.

3,2 g Keton wurden in einer Mischung aus 1000 ccm Wasser und 150 ccm Aceton suspendiert und unter kräftigem Rühren bei 0° mit einer 1-proz. Lösung von 3,2 g Kaliumpermanganat (50% Überschuß) tropfenweise versetzt. Das Gemisch wurde 2 Tage sich selbst überlassen und dann das Mangandioxyd abfiltriert. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels wurde konzentriert; durch zweimaliges Ausäthern ließen sich 0,2 g unverbrauchtes Keton abtrennen. Nach dem Ansäuern wurden durch dreimalige Extraktion mit Äther 2,2 g β-[o-Acetyl-phenyl]-propionsäure erhalten. Ausb. 82,5% d.Th.; Schmp. 69–70° (aus Wasser) (Lit. 69,5°). Misch-Schmp. mit β-[o-Acetyl-phenyl]-propionsäure, dargestellt nach K. v. Auwers¹³⁾, 69–70°.

C₁₁H₁₂O₃ (192.2) Ber. Äquiv.-Gew. 192,2 Gef. Äquiv.-Gew. 194, 192, 194 (titrimetr.).

Aus 30 g Benzoyl-peroxyd, 3 g Natrium und 20 ccm absol. Alkohol wurden nach A. Baeyer und V. Villiger¹⁸⁾ 13,5 g Benzopersäure dargestellt und in 500 ccm Chloroform gelöst. Oxydationswert der Lösung: 10 ccm verbr. 35,3 ccm 0,1 n Na₂S₂O₃ = 1,76 mMol Persäure/ccm. 12,5 g Methyl-dialin wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und unter Eiskühlung zu der Benzopersäure-Lösung hinzugefügt. Nach 3 Stdn. wurde mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach einem kleinen Vorlauf unveränderten Kohlenwasserstoffs destillierte bei 86°/0,1 Torr

¹⁸⁾ B. 34, 739 [1901].

4-Methyl-tetralon-(3) über (84% d.Th.); n_D^{20} 1.5541. Schmp. des Semicarbazons 176°; der Misch-Schmp. mit dem Semicarbazon des durch Autoxydation entstandenen Ketons zeigte mit 176° keine Erniedrigung.

α -Naphthyl-carbinol: Das durch Destillation aus dem Autoxydationsprodukt erhaltenes Carbinol krystallisierte infolge Beimengung von 4-Methyl-tetralon-(3) zunächst nicht. Durch Versetzen mit dem gleichen Gewicht Semicarbazid wurde das Keton fixiert und dann das Carbinol dem Niederschlag mit Äther entzogen. Es destillierte i. Hochvak. bei 135–137° und erstarrte im Ansatz des Säbelkolbens zu sternförmig angeordneten Nadeln, die aus Leichtbenzin + Benzol (10 : 1) umkrystallisiert wurden. Schmp. 63°; Ausb. 2.7% vom angewandten Kohlenwasserstoff.

$C_{11}H_{10}O$ (174.2) Ber. C 83.50 H 6.33 OH 9.75
Gef. C 83.15, 83.42 H 5.92, 6.10 OH 9.55 (titrimetr. nach Verley u.
Bölsing¹⁹)).

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Amyläther, 118.5 mg Sbst.).

Ber. für 1 OH 16.8 ccm CH_4 (0°/760 Torr) Gef. 16.7 ccm CH_4 (0°/760 Torr).

2 g α -Naphthyl-carbinol wurden unter Eiskühlung durch kräftiges Röhren in 1000 ccm Wasser suspendiert und im Verlauf von 2 Stdn. 200 ccm 1-proz. Permanganat-Lösung tropfenweise zugefügt. Nach 3-tägigem Stehenlassen wurde das Mangandioxyd abfiltriert und etwas unverbrauchter Alkohol durch Extraktion mit Äther entfernt. Nach dem Ansäuern ließ sich durch dreimaliges Ausäthern eine gut krystallisierende Säure gewinnen. Sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 160° nach Umkrystallisieren aus eiskaltem Äther. Der Misch-Schmp. mit α -Naphthoësäure (Farbenfabriken Leverkusen) zeigte keine Erniedrigung.

$C_{11}H_8O_2$ (172.2) Ber. Äquiv.-Gew. 172.2 Gef. Äquiv.-Gew. 173, 171.5 (titrimetr.).

Zur Darstellung von α -Naphthyl-carbinol nach Cambron und Manske¹⁵) wurden 30 g Trioxymethylen, 96 g Naphthalin, 83 g Eisessig, 93 ccm konz. Salzsäure und 45 ccm sirupöse Phosphorsäure unter gutem Röhren 4 Stdn. auf 96° gehalten. Durch Eingießen in 1 l kaltes Wasser wurde Chlormethyl-naphthalin abgetrennt und durch Vak.-Destillation gereinigt; Sdp.₁₄ 148–150°.

20 g hiervon, 15 g Kaliumacetat und 40 g Eisessig wurden 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht, der Naphthylester nach Verdünnen mit Wasser mit Benzol extrahiert und durch 2-stdg. Kochen mit 15-proz. alkohol. Kalilauge verseift. Das freie Naphthylcarbinol schmolz bei 63°, der Misch-Schmp. mit dem aus der Autoxydation zeigte keine Erniedrigung.

Als Glykol bezeichnete Verbindung: Die über 140° siedende Substanz krystallisierte nicht. In den gebräuchl. organ. Lösungsmitteln, außer Benzin, leicht löslich, wird sie auch von heißem Wasser hinreichend gelöst.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) Ber. C 74.31 H 7.81 Mol.-Gew. 178.2
Gef. C 76.04 H 7.16 Mol.-Gew. 173 (in Benzol).

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Amyläther, 44.1 mg Sbst.).

Ber. für 2 OH 11.15 ccm CH_4 (0°/760 Torr) Gef. 10.01 ccm CH_4 (0°/760 Torr).

Offenbar handelt es sich um ein Dioxy-methyl-tetralin, das noch durch Spuren eines einwertigen Alkohols, u.U. α -Naphthyl-carbinol, verunreinigt ist.

¹⁹) B. 34, 3354 [1901]; s. a. K. Blumrich, „Die chem. Untersuchung aliphat. Verbindungen“, in Chem. Berichte d. Reichsamts f. Wirtschaftsausbau, herausgeg. von F. Ebel, Berlin, März 1942, S. 182.