

3. Oxydationen mit Monoperphthalsäure

Oxydation des β -Naphthochinons mit Perphthalsäure zur Zimtsäure-methylester-*o*-carbonsäure: Eine Lösung von 4 g Naphthochinon-(1.2) (0.0253 Mol) in 40 ccm absol. Methanol und 120 ccm einer 4-proz. Perphthalsäure-Lösung in Äther (0.0264 Mol) wurde 8 Tage bei 10° sich selbst überlassen. Danach wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgezogen, die erhaltene Lösung angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Chloroforms verblieb ein Rückstand, der mehrere Male aus Methanol + Wasser umkristallisiert wurde; es waren 1.8 g Zimtsäure-methylester-*o*-carbonsäure mit dem Schmp. 103°.

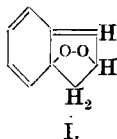
18. Heinrich Hock und Fritz Depke: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XV. Mitteil.*): Zur Isolierung der aus Inden gebildeten Peroxyde

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie Clausthal]
(Eingegangen am 2. August 1950)

Mit Hilfe der früher für 1.2-Dialin ausgearbeiteten Fällungsmethode wurden die durch Autoxydation von Inden zuerst entstehenden Peroxyde in Substanz isoliert und physikalisch sowie chemisch gekennzeichnet.

Nachdem es beim 1.2-Dialin durch eine besondere Fällungsmethode¹⁾ gelungen war, sowohl das primär gebildete, monomere Endoperoxyd, zweckmäßig als Isotetralin-endoperoxyd bezeichnet, als auch ein daraus entstandenes cyclisches Trimeres zu isolieren, wurde neuerdings versucht, die einschlägigen Peroxyde auch bei der schon früher bearbeiteten Inden-Autoxydation²⁾, deren Verlauf sichergestellt ist, in Substanz zu erhalten und zu charakterisieren. Vermittels der etwas modifizierten Fällung mit Petroläther bei tiefer Temperatur wurden aus einem Autoxydationsprodukt, das aus Inden nach 100-stdg. Sauerstoffbehandlung bei 25° entstanden war, 3% monomeres Endoperoxyd und 5% polymere Peroxyde erhalten.

Das monomere Autoxydationsprodukt $C_9H_8O_2$ entspricht der in einer früheren Arbeit²⁾ angegebenen Formel I. Der demselben zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff ist ein Tautomeres des Indans (Isoindan); demzufolge handelt es sich um ein 2.8-Endoperoxy-isoindan. Es ist noch labiler als das analog gebaute Isotetralin-endoperoxyd; demgemäß ist die Isolierung eines völlig reinen Produktes noch schwieriger. Das durch Fällung gewonnene, weitgehend gereinigte ölige Peroxyd erstarrt im Kältebad und schmilzt dann bei 16–18°. Da bei 75° bereits thermische Zersetzung beginnt, lassen sich nur wenige mg bei 80°/0.1 Torr unzersetzt destillieren.



Aus der gemessenen Molekular-Refraktion berechnet sich für das Inkrement der Endoperoxy-Gruppe ein Wert von 4.24, wobei die Refraktion des Indens zu Grunde gelegt wurde. Der Wert entspricht etwa dem methylierter Hydroperoxyde³⁾.

*) XIV. Mitteil.: B. 84, 1 [1951].

¹⁾ H. Hock u. F. Depke, B. 83, 317 [1950].

²⁾ H. Hock, S. Lang† u. G. Knaul, B. 83, 227 [1950].

³⁾ H. Hock u. S. Lang†, B. 75, 304 [1942]; vergl. A. Rieche, B. 62, 218 [1929].

Das aus dem Monomeren entstandene peroxydische Sekundärprodukt ist ein Trimeres, $[C_9H_8O_2]_3$, das kristallisiert und bei 88–89° schmilzt; es verhält sich gesättigt. Da bei der Reduktion β -Indanon erhalten wird, sitzen beide Sauerstoffatome an C². Analog zum β -Tetralon-peroxyd, dem es in seinem Verhalten sehr ähnelt, handelt es sich um ein trimeres β -Indanon-peroxyd mit einem heterocyclischen Neunring.

Da wir unter etwas veränderten Bedingungen bei der Aufarbeitung (s. Beschreibung der Versuche) auch noch ein kristallisiertes, höher-schmelzendes Hexamer, $[C_9H_8O_2]_6$, gleichen chemischen Verhaltens erhielten, scheint es, daß sich auch größere heterocyclische Ringe bilden können. Man kann zwar auch an kettenförmige Peroxyde denken, jedoch müßte dann der Kettenabbruch durch unveränderten Kohlenwasserstoff oder Wasserstoff-Anlagerung erfolgen. Ersteres wäre analytisch zu erkennen, letzteres an dem Vorhandensein verhältnismäßig vieler Hydroperoxy-Gruppen; beides ist aber nicht der Fall. Die Bildung größerer verwinkelter Ringe erscheint demgegenüber nicht ausgeschlossen.

An Nebenprodukten bei der Inden-Autoxydation wurden bei dieser Art der Aufarbeitung noch 2.3-Oxido-indan (hierauf entsteht durch Hydrtisierung das früher isolierte 2.3-Dioxy-indan) gefunden, das sich auf Kosten der Peroxyd-Reduktion zu β -Indanon gebildet hat. Man erhält aber nur wenig Keton, der größte Teil fällt als Harz von der früher erwähnten Formel $C_{18}H_{16}O$ an.

Sowohl das monomere wie auch das polymere Peroxyd lagern sich mit Lauge oder Säure in das seinerzeit als Hauptprodukt gefundene 3-Oxo-isochroman um. Allerdings tritt diese Reaktion bei dem Polymeren schwieriger ein und ergibt geringere Ausbeuten. Mit Säure erhält man, wie ebenfalls schon berichtet, nur schlechte Ausbeuten bei starker Verharzung. Auf jeden Fall findet sich in dem autoxydierten Inden vor einer Behandlung mit Lauge oder Säure kein Lacton. Die Lactonbildung ist im übrigen ein weiterer Beweis dafür, daß in dem trimeren Peroxyd beide Sauerstoffatome an einem Kohlenstoffatom sitzen, da die Umlagerung über eine Zwischenform verlaufen muß, wie sie bei der Oxydation von Ketonen mit Persäure zu Lactonen auftritt.

Beschreibung der Versuche

250 g Inden werden 100 Stdn. bei 25° mit Sauerstoff geschüttelt. Das Inden färbt sich gelb, der ausgefallene voluminöse weiße Niederschlag (T₁) wird abfiltriert (etwa 1 g) und das Filtrat in die 3–4fache Volumenmenge auf –10° gekühlten Petroläther gegossen. Es tritt eine starke milchige Trübung auf, die sich bald als Niederschlag (T₂) absetzt. Unter Kühlung wird filtriert, aus dem Filtrat i. Vak. der Petroläther entfernt, dann unverändertes Inden bei 35°/0.5 Torr abdestilliert. Durch rasches Erhitzen bei weiterer Druckverminderung treibt man möglichst schnell bei 62–66°/0.1 Torr etwa 2 g (= 0.8%) 2.3-Oxido-indan ab. Der hochviscose Destillations-Rückstand (etwa 10 g) wird in 25 cm Aceton gelöst, wobei 2–2.5 g ungelöst bleiben, die nach scharfem Absaugen als gelblich-weißes amorphes Pulver der früher erwähnten Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O$ erhalten werden. Bei Zusatz von 60–70 cm Petroläther zur Aceton-Lösung fällt nochmals eine geringe Menge Niederschlag (T₃) aus und eine größere Menge (T₄) nach Kühlung auf etwa –30°. Aus der Lösung erhält man nach Einengen in gutem Vak. fast reines monomeres Iso-indan-endoperoxyd; Ausb., bez. auf angewandtes Inden, 2%. Für die analytische

und optische Untersuchung wird die Reinigung zweckmäßig durch Umfällen aus Aceton mit Petroläther wiederholt. Wegen der Instabilität des Endoperoxyds ist rasches Arbeiten erforderlich.

Isoindan-endoperoxyd ist ein ganz blaß goldgelbes, hochviscoses Öl, das im Kältebad erstarrt und dann bei 16–18° schmilzt. Beim Erwärmen beginnt es, sich bei 75° unter Gasentwicklung und Verfärbung zu zersetzen bzw. umzulagern. Neben trimerem β -Indanon-peroxyd entsteht ein hochmolekulares, dunkles, sauerstoffärmeres Harz. Bei schnellem Erwärmen gelingt es, bei 80°/0.1 Torr einige mg zu destillieren.

$C_9H_8O_2$ (148.2) Ber. C 72.96 H 5.44 Mol.-Gew. 148.2

Gef. C 73.06 H 5.73 Mol.-Gew. 145, 152 (in Benzol).

d_4^{25} 1.193, n_D^{25} 1.566

$C_9H_8O_2$ Gef. M_D : 40.42

C_9H_8 Gef. M_D 37.91–1.73: 36.18

–OO– Gef. M_D : 4.24

Isoindan-endoperoxyd reagiert ganz schwach sauer. Mit Natrium in wasserfreiem Toluol erfolgt bei nur geringer Gasentwicklung und Verfärbung Zersetzung.

Peroxyd-Titration: Mit Jodwasserstoff wurden gefunden 32 bzw. 34% Peroxydsauerstoff. Mit Eisen(II)-rhodanid in geringster Menge entsteht sofort starke Rotfärbung. Die Eisenpentacarbonyl-Reaktion ist die gleiche wie bei Isotetralin-endoperoxyd!).

Brom-Addition: 122 mg in Chloroform gelöst entfärben 5.9 ccm Brom-Tetrachlorkohlenstoff (47.4 mg Brom/ccm), entsprechend 71.3% der für drei Doppelbindungen ber. Menge. Danach beginnt Bildung brauner Zersetzungsprodukte, so daß die weitere Erkennung des Endpunkts der Titration nicht möglich ist.

Der Nachweis von β -Indanon wurde gesondert geführt. Eine kleinere Menge in gleicher Weise autoxydierten Indens (180 g) wurde i. Hochvak. fraktioniert; alsdann ging bei 84–89°/0.1 Torr noch ein kleiner Teil über, der im Ansatzrohr erstarrte und mit Methanol herausgelöst wurde. Aus Petroläther und wenig Methanol Schmp. 58–59° (Lit.: 59°, 60°); Schmp. des Semicarbazons 212–215° (Zers.). Ausb., bez. auf angew. Inden, 0.2%. Wie wiederholt erwähnt, bedingt die Aufarbeitung durch Destillation weitgehende Peroxyd-Zersetzung.

Das trimere β -Indanon-peroxyd erhält man aus den Niederschlägen T_1 bis T_4 . Diese werden mit einer größeren Menge Methanol einige Zeit geschüttelt, der bleibende Niederschlag abfiltriert und mit Methanol gewaschen (Aufarbeitung der methanol. Lösung s. anschließend). Nach scharfem Absaugen bleibt das trimere β -Indanon-peroxyd als feinkristallines, weißes Pulver zurück. Es verpufft lebhaft in der Flamme; Schmp. 88–89°, über 100° beginnende Zersetzung. Ausb. insgesamt 11.5 g = 4.6%, bez. auf angewandtes Inden.

$C_{27}H_{24}O_6$ (444.5) Ber. C 72.96 H 5.44 Mol.-Gew. 444.5

Gef. C 72.91, 72.81 H 5.36, 5.79 Mol.-Gew. 436, 457, 469 (in Benzol).

Das trimere Peroxyd reagiert neutral; Brom wird nicht addiert. Die Titration mit Jodwasserstoff zeigt 62.5 bzw. 64% Peroxydsauerstoff an.

Die Löslichkeit und das sonstige Verhalten, ausgenommen gegen Lauge, ist dem des trimeren β -Tetralon-peroxydes sehr ähnlich.

Bei der Reduktion mit Zink und äther. Salzsäure erhält man neben 15% β -Indanon (Misch.-Schmp. mit dem obigen Präparat 58°) und etwa 10% Inden nur harzartige Produkte.

Die methanol. Lösung von der Reinigung des β -Indanon-peroxyds enthält noch etwa 1.2–2% Monomeres, das jedoch nur teilweise isolierbar ist. Beim Abdestillieren des Methanols i. Vak. ist der größere Teil mit dem Methanoldampf flüchtig. Diese Eigenschaft besitzt, allerdings in geringerem Maße, auch das Isotetralin-endoperoxyd. Aus dem verfärbten Rückstand erhält man aus Aceton noch etwa 1 g Monomeres; Gesamtausb. mithin etwa 2.5%.

Aus dem methanol. Destillat fällt langsam beim Stehen unter Luftabschluß eine amorphe, weiße Substanz aus vom Schmp. 104–106° (Zers.). Die Analyse und das Verhalten

entsprechen dem des trimeren β -Indanon-peroxydes; nach der Mol.-Gew.-Bestimmung (ber. 889.0, gef. 876, 907 in Benzol) handelt es sich jedoch offenbar um ein Hexameres.

Umlagerung zum 3-Oxo-isochroman

Es wurden je eine Probe des Monomeren, Trimeren und Hexameren unter den gleichen Bedingungen mit dest. Wasser (A) 1 Stde. auf 80–90° erwärmt, filtriert und abgekühlt, ferner mit n H₂SO₄ (B) und ebenso 25-proz. Natronlauge (C) in der früher geschilderten Weise¹⁾ behandelt. Die Ausbeuten an Oxo-isochroman und Homophthalsäure sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

Versuchsgruppe	Menge des jeweil. Peroxyds (g)	Ausb. an Isochromanon	Ausb. an Homophthalsäure
A	Mon. 1	0 g	0 g
	Trim. 2	0 g	0 g
	Hex. 0.5	0 g	0 g
B	Mon. 1	0.03 g (3%)	0 g
	Trim. 2.5	0.05 g (2%)	0.02 g (1%)
	Hex. 0.8	(1%)	0 g
C	Mon. 1.5	0.5 g (33%)	0.05 g (3%)
	Trim. 3	0.55 g (18%)	0.13 g (4%)
	Hex. 0.8	0.13 g (17%)	0.03 g (4%)

19. Erich Strack und Fritz Hentsch: Notiz über einige Ester des β -Homobetains

[Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Leipzig]
(Eingegangen am 7. August 1950)

β -Homobetainester sind vorteilhaft aus β -Halogen-propionsäureestern und Trimethylamin in Methanol darzustellen. Die Art des Lösungsmittels und des Halogens bestimmen die Reaktionsweise wesentlich. Als Testsubstanz für die biologische Bestimmung von Trimethylbetainen ist das β -Homobetain-methylester-perchlorat auf Grund seiner Eigenschaften gut brauchbar. Schmelzpunkte von Betainestersalzen werden von der Glassorte der Capillare beeinflusst.

Zur quantitativen Bestimmung von Trimethylbetainen, z. B. aus tierischen Gewebsextrakten, kann man die Reizkraft ihrer Methylester auf isolierte Organe wie Froschherz und den sehr geeigneten musculus rectus abdominis des Frosches ausnutzen. Das Bestimmungsverfahren, das dem des Acetylcholins ähnlich ist, ist spezifisch¹⁾. Man kann mit ihm je nach Reizkraft noch γ -Prozente messen, indem man die von den Methylestern am Muskel ausgelösten Kontraktionen mit den durch bekannte Reizstoffmengen verursachten vergleicht. Aus ihnen wird die Trimethylbetainmenge errechnet. Vorbedingung für die Bestimmungen ist ein Reizstoff als Vergleichssubstanz, der geeignet und gut durchforscht ist. Er soll möglichst gleichartig wie die zu bestimmenden Betain-Derivate wirken, soll eindeutige und reproduzierbare Werte ergeben, haltbar, handlich und leicht zugänglich sein. Aus einer Reihe durchgeprüfter Betaine

¹⁾ E. Strack u. K. Försterling, Ztschr. physiol. Chem. 277, 74 [1942], 285, 207 [1950].