

WILHELM TREIBS und JOACHIM THÖRMER

Zur Autoxydation mehrkerniger, partiell hydrierter Aromaten, I. Mitteil.

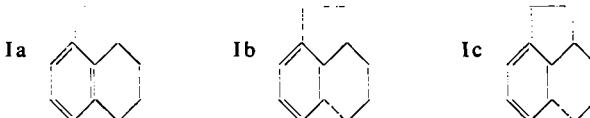
### DIE AUTOXYDATION DES TETRAPHTHENS<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig  
(Eingegangen am 31. Oktober 1956)

Bei der unkatalysierten und katalysierten Autoxydation des Tetraphthens im Glasgefäß bei 60–80° wurde krist. Di-tetraphthenyl-(11)-peroxyd neben Tetraphthenon-(5), bei der Sauerstoffbehandlung im Quarzgefäß bei 40° dagegen Tetraphthenyl-(11)-hydroperoxyd erhalten. Beide peroxydische Produkte lassen sich zu dem tertiären Alkohol Tetraphthenol-(11) reduzieren, der mit Tetraphthenyl-(11)-hydroperoxyd im Glasgefäß erhitzt, das Di-tetraphthenyl-(11)-peroxyd ergibt. Letzteres ist also ein Sekundärprodukt der Autoxydation.

1940 erhielt der eine von uns durch Auftragen von flüssigem Tetrahydroacenaphthen (Tetraphthen)  $C_{12}H_{14}$  (I) auf eine Glasplatte nach längerem Liegen an der Luft Kristalle vom Schmp. 187°, die dann durch Sauerstoffbegasung des Kohlenwasserstoffs in einem Glasgefäß mittels Glasfritte bei 70–80° in reichlicher Menge dargestellt werden konnten. Bei Zusatz von  $Co^{II}$ -Stearat unter den gleichen Bedingungen nahm ihre Menge nur wenig zu<sup>1)</sup>. Die Kristalle zeigten peroxydische Eigenschaften, lösten sich nicht in 30-proz. Lauge und entwickelten mit Bleitetraacetat nach CRIEGEE keinen Sauerstoff. Es lag also kein Hydroperoxyd, sondern der erste „Peroxyäther“ — nach Analyse und Mol.-Gew. ein *Di-tetraphthenyl-peroxyd*,  $C_{24}H_{26}O_2$  (II) — vor, der durch unkatalysierte Autoxydation eines Kohlenwasserstoffs erhalten worden war. Bei Autoxydation aliphatischer, olefinischer, gemischt aliphatisch-aromatischer, sowie partiell und total hydrierter polycyclisch-aromatischer Kohlenwasserstoffe wurden bisher stets nur Hydroperoxyde festgestellt.

Tetraphthen (I) kann vergleichsweise sowohl als 1-Alkyl-tetralin (Formel Ia) wie als 1-Alkyl-hydriden (Formel Ib) wie als homologes Cymol aufgefaßt werden.

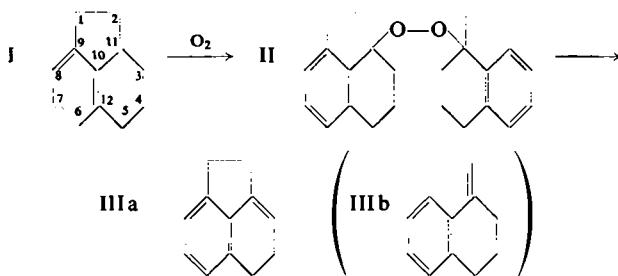


Der Sauerstoff könnte nach den experimentellen Erfahrungen mit analogen Substanzen an den sekundären C-Atomen 1 und 5 sowie am tertiären C-11 (Formel I) angreifen, wobei als wahrscheinliche Reihenfolge der Autoxydationsbereitschaft 11 > 5 > 1 zu erwarten ist.

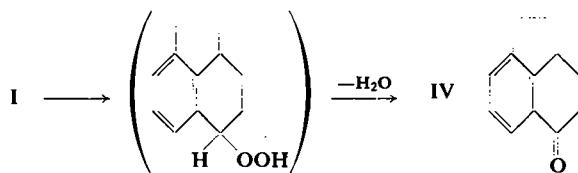
Der „Peroxyäther“ II ließ sich ohne Veränderung über den Schmelzpunkt bis auf 200° erhitzen, zersetzte sich aber bei noch höherem Erhitzen, besonders von größeren Mengen, heftig, weshalb auch die Elementaranalyse sehr vorsichtig ausgeführt werden mußte. Bei dieser thermischen Zersetzung, in besserer Ausbeute bei Behandlung mit siedendem Acetanhydrid, wurde ein kristallisiertes, äußerst sauerstoffempfindliches und polymerisationsfähiges *Dihydroacenaphthen*  $C_{12}H_{12}$  (IIIa oder IIIb) erhalten.

<sup>1)</sup> W. TREIBS, Vortragsreferat, Chem. Techn. 6, 55 [1954]; Chimia [Zürich] 10, 263 [1956]; J. THÖRMER, Diplomarbeit Leipzig 1956.

Nach unseren experimentellen Erfahrungen am Cyclopentan- und hexanring halten wir die Formel IIIa (semicyclische Doppelbindung am 5-Ring) für wahrscheinlicher. Diese Abwandlung sprach für den *ditertiären Charakter* der Peroxydgruppe, also für Formel II.

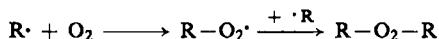


Außer dem „Peroxyäther“ II konnte aus den Autoxydationsprodukten in geringer Menge *Tetraphthenon-(5)* (IV) isoliert werden, das aus primär entstandenem Tetraphthen-hydroperoxyd-(5) durch spontane Wasserabspaltung entstanden war, und das W. TREIBS<sup>2)</sup> durch mittels Pervanadinsäure katalysierte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxydation von Tetraphthen dargestellt hatte.



Für die Bildung des Dialkylperoxyds II bei der Autoxydation des Kohlenwasserstoffs I waren folgende Möglichkeiten in Frage zu ziehen:

1. direkte Entstehung aus relativ langlebigen Alkyradikalen und molekularem Sauerstoff, also ähnlich wie die des Triphenylmethyl-peroxyds aus Triphenylmethyl:



2. primäre Bildung eines unbeständigen Hydroperoxyds, das spontan in das Dialkylperoxyd übergeht.

In Anwesenheit von Katalysatoren erhielt VAINÖ VEIJOLA<sup>3)</sup> Dicymyl-peroxyd als geringes Nebenprodukt bei der Autoxydation des Cymols, W. TREIBS mit G. PELLMANN<sup>4)</sup> Dialkylperoxyde aus Hydroperoxyden sowie gemischte Peroxyäther aus Hydroperoxyden und Hydroaromaten durch Erhitzen auf 80°.

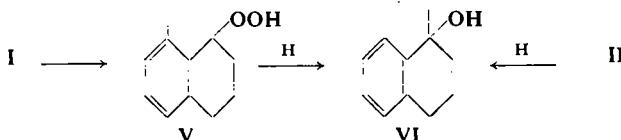
Für die zweite Bildungsmöglichkeit sprach folgende Beobachtung: Die Ausscheidung des außerordentlich schwerlöslichen Peroxyäthers II begann erst nach erheblicher Sauerstoffaufnahme und setzte sich auch nach dem Abbrechen der Begasung noch mehrere Tage lang fort, während beim Vorliegen von Möglichkeit 1 schnellerer Ausscheidungsbeginn und -abbruch zu erwarten wäre.

<sup>2)</sup> W. TREIBS, Angew. Chem. 52, 698 [1939]; W. TREIBS, G. FRANKE, G. LEICHSENRING und H. RÖDER, Chem. Ber. 86, 616 [1953].

<sup>3)</sup> Suomen Kemistilehti 24, 25 [1951].      <sup>4)</sup> Chem. Ber. 87, 1201 [1954].

Da nach Sauerstoffbehandlung des Tetraphthens im Glasgefäß bei 70–80° durch Bleitetraacetat nach CRIEGEE im Autoxydationsprodukt kaum Hydroperoxyde nachweisbar waren, mußte zunächst die Darstellung des tertiären *Tetraphthenyl-(11)-hydroperoxyds* (V) versucht werden. Nachdem sich 1-Methyl-tetralyl-(1)-hydroperoxyd als sehr laugeempfindlich erwiesen hatte<sup>5)</sup>, bestand die Möglichkeit, daß V bereits durch den Alkaligehalt des gläsernen Autoxydationsgefäßes zerstört würde. Als wir nunmehr Tetraphthen (I) im Quarzgefäß bei 35–40°, bei welcher Temperatur Sauerstoff stärker absorbiert wurde als vom 1-Methyl-naphthalin, Cumol und besonders vom 1-Methyl-hydrinden, 80 bis 100 Stdn. lang autoxydierten, war fast der gesamte aufgenommene Sauerstoff als Peroxygruppe durch den CRIEGEE-Test nachweisbar, und es schied sich kein Peroxyd II aus. Das Hydroperoxyd ließ sich durch die bekannten Methoden (Laugebehandlung, fraktionierte Kristallisation, Fällung mit Petroläther bei niedrigen Temperaturen, Vakuumdestillation) nicht rein gewinnen. Bei der Destillation bei 0.5 Torr (Badtemperatur 110–120°) trat unter Sauerstoff- und Wasserentwicklung Polymerisation ein, im Kolbenrückstand war „Peroxyäther“ II, in einer vorgesetzten, mit Trockeneis gekühlten Falle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nachweisbar, während Dihydroacenaphthen (III) und Carbinol VI destillierte. Chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd führte bereits zur Zersetzung des Hydroperoxyds. Die Trennung des überaus empfindlichen Hydroperoxyds V vom unveränderten Tetraphthen gelang schließlich durch Verteilung des Autoxydats der 70 stdg. Begasung zwischen Petroläther, das den Kohlenwasserstoff löste, und 90-proz. Methanol, in dem das Hydroperoxyd leicht löslich war. Das gereinigte, etwas viscose Hydroperoxyd reagierte mit Bleitetraacetat unter heftigem Aufbrausen und enthielt nach der Titration mit Jodwasserstoff und Natriumthiosulfat 86 %, nach der vorsichtigen ZEREWITINOFF-Bestimmung<sup>6)</sup> 85.42 % Hydroperoxyd. Bisher wurden aus ihm mittels Benzoylchlorids in Pyridin, Diazomethans und Phenylazomethans keine definierten Ester und Äther erhalten, doch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

Daß fast ausschließlich das tertiäre *Tetraphthenyl-(11)-hydroperoxyd* vorlag, ergaben Reduktionsversuche. Ebenso wie das Peroxyd II gab das gereinigte Hydroperoxyd V bei der Behandlung mit Eisessig und bei der Reduktion mit Jodwasserstoff Dihydroacenaphthen (III) vom Schmp. 36°. Einwirkung von Natriumsulfit führte zum gleichen Kohlenwasserstoff neben dem tertiären Alkohol *Tetraphthenol-(11)* (VI), der auch in geringer Menge bei der Behandlung des Hydroperoxyds mit festem Natriumhydroxyd in der Kälte entstand, wobei jedoch starke Verharzung eintrat. Der gleiche tertiäre Alkohol wurde aus dem Peroxyäther II durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol, in besserer Ausbeute aber durch vorsichtige reduktive Aufspaltung mit fein verteiltem Natrium in Xylool bei 102–104° erhalten. Damit ist der ditertiäre Charakter des Peroxyds II bewiesen.



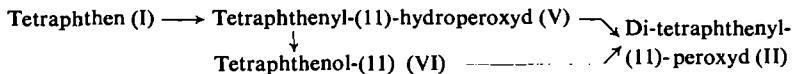
5) H. HOCK, F. DEPKA und G. KNAUEL, Chem. Ber. 83, 238 [1950].

6) W. TREIBS, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1164 [1942].

Das *Tetraphthenol-(II) (VI)* vom Schmp. 128–129° konnte nunmehr aus dem ursprünglichen Autoxidationsprodukt isoliert werden; es sublimiert leicht, gibt mit CrO<sub>3</sub> einen goldgelben sehr beständigen Chromsäureester und mit CaCl<sub>2</sub> ein festes Addukt. Er lässt sich durch Acetanhydrid quantitativ zu III dehydratisieren, verharzt aber bei Behandlung mit 85-proz. Ameisensäure vollständig. Beim Liegen verändert es sich schnell.

Der Beweis des Entstehungsmechanismus dieses ersten, bei der unkatalysierten Autoxydation eines Kohlenwasserstoffs erhaltenen „Peroxyäthers“ (II) gelang durch Synthese. Wir erwärmen äquivalente Mengen von V und VI in einem Glasgefäß und erhielten in 40-proz. Ausbeute das Di-tetraphthenyl-(11)-peroxyd (II).

Erstaunlich ist die leichte Bildung des Peroxyds aus Hydroperoxyd und tertiärem Alkohol ohne die sonst notwendige Anwendung von starken Säuren. Durch die beschriebenen Untersuchungen dürfte die Entstehung des Peroxyds nach folgendem Mechanismus bewiesen sein:

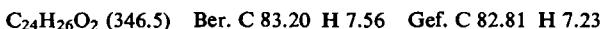


In Kürze wird über einige weitere interessante Abwandlungen des Hydroperoxyds und Peroxyds aus Tetraphthen und die Autoxydation analoger mehrkerniger Systeme berichtet werden.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das *Tetraphthen (I)* wurde nach KAGEHIRA<sup>7)</sup> durch Hydrierung im Autoklaven aus Acenaphthen in Gegenwart von Raney-Nickel hergestellt: Sdp.<sub>12</sub> 115°;  $d_4^{20}$ : 1.0156;  $n_D^{20}$ : 1.5590; Lit. 7):  $d_4^{25}$ : 1.0065;  $n_D^{25}$ : 1.5550; Lit. 8):  $d_4^{25}$ : 1.0082;  $n_D^{25}$ : 1.5573.

*Di-tetraphthenyl-(11)-peroxyd (II):* *Tetraphthen* wurde im Glaskolben bei 60–80° Wasserbadtemperatur mit Sauerstoff begast, bis sich an Wandung und Fritte festhaftende Kristalle abgeschieden hatten (ca. 3 Tage). Hydroperoxyd konnte im Autoxydat nicht nachgewiesen werden. Das zähflüssige Autoxidationsprodukt wurde von dem an den Wandungen sitzenden Peroxyd abgegossen und durch eine Glasfritte gesaugt. Die festhaftenden Kristalle wurden mit wenig Alkohol gewaschen, dann zur Ablösung kräftig mit dem gleichen Lösungsmittel geschüttelt und durch die gleiche Fritte abgesaugt. Aus dem abgegossenen flüssigen Autoxydat fiel nach Mischen mit der 3–4fachen Menge Petroläther ein viscoses Öl aus. Die Petrolätherlösung schied noch nach Tagen weiteres Peroxyd ab. Die vereinigten Kristallitate bildeten aus Toluol Nadeln vom Schmp. 187°. Gesamtausb. bis 20% d. Th.



*Tetraphthenon-(5) (IV):* Die Petrolätherlösung des Autoxydats wurde vom Lösungsmittel befreit und das Überschuss. *Tetraphthen* bei 0.5 Torr abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde mit Hydrogensulfatlösung eine Additionsverbindung erhalten und daraus mit Natriumcarbonat-Lösung *Tetraphthenon-(5) (IV)* regeneriert. Schmp. und Misch-Schmp. des *Semicarbazons* 222° (Zers.).

<sup>7)</sup> Bull. chem. Soc. Japan 6, 241 [1931]; vgl. Elseviers Enzyklopädie of Organic Chem., Vol. 13, S. 139.

<sup>8)</sup> W. A. JOHNSON und H. J. GLENN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1087 [1949].

*Tetraphthenyl-(11)-hydroperoxyd (V):* *Tetraphthen* wurde bei 30–40° Wasserbadtemp. im Quarzkolben mittels Fritte mit Sauerstoff begast. Nach 80–100 Stdn. betrug der Peroxydgehalt bis 26%. Wurde länger autoxydiert, so bildete sich Di-tetraphthenylperoxyd. Durch Versetzen mit der 5-fachen Menge Petroläther (80–100°; evtl. unter Kühlung), fiel V als zähes, gelbliches Öl aus. Es wurde in 90-proz. Methanol mehrere Male mit Petroläther ausgeschüttelt, wobei das Hydroperoxyd fast vollständig in der alkohol. Lösung verblieb. Der Alkohol wurde i. Vak. bei 35° Wasserbadtemp. abgezogen, die zurückbleibende wäßr. Emulsion in Äther aufgenommen, mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Vertreiben des Äthers konnte das Öl (auch bei –70°) nicht kristallin erhalten werden. Bei der Destillation i. Hochvak. trat Polymerisation und starke Zersetzung ein (vgl. Dihydroacenaphthen). Zur restlosen Entfernung der Lösungsmittel wurde das Öl 30 Min. bei 35° dem Ölpumpenvak. ausgesetzt.  $d_4^{20}$ : 1.23;  $n_D^{20}$ : 1.5805.

$C_{12}H_{14}O_2$  (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 76.39 H 7.44

Aktiver Wasserstoff (nach ZEREWITINOFF): 85.4%, 85.1% (Titration nach G. LOHAUS<sup>9)</sup>).

### *Tetraphthenol-(11) $C_{12}H_{14}O$ (VI)*

*Aus Di-tetraphthenyl-(11)-peroxyd(II) und Natrium.* a) in Amylalkohol: 5g II wurden in siedendem Amylalkohol gelöst und mit 20g Natrium portionsweise zersetzt. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation kristallisierte das Carbinol teilweise im Kühler aus. Ausb. 60% d.Th., Nadeln vom Schmp. 129° (aus Cyclohexan).

$C_{12}H_{14}O$  (174.3) Ber. C 82.72 H 8.10 Gef. C 82.99 H 8.21

Mit Chromsäure in Benzol bildete das Carbinol einen beständigen goldgelben Chromsäureester.

b) in Xylo<sup>7,10)</sup>: In einem mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler mit Calciumchlorid-Rohr versehenen Kolben wurde die Suspension von 5g II in 150ccm absol. Xylo mit 2g sauberem Natriumstaub versetzt und im Ölbad 80 Min. bei 102–104° gehalten. Nach dem Erkalten wurde durch ein gehärtetes Filter gesaugt und der Rückstand, der aus unverbrauchtem Natrium und dem gebildeten Alkoholat bestand, mit Petroläther gewaschen und in einem 250-ccm-Kolben mit 120ccm Äther überschichtet. Mit Trockeneis wurde der Äther abgekühlt und gleichzeitig eine CO<sub>2</sub>-Atmosphäre geschaffen. Von außen wurde mit Methanol und Trockeneis auf 0° gekühlt. Durch allmähliches Zugeben von sehr kleinen Eisstückchen wurde das Natrium langsam zerstört, die äther. Lösung abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers schieden sich weiße Nadeln vom Schmp. 129° (Cyclohexan) ab. Ausb. 65% d.Th., Misch-Schmp. mit der nach a) gewonnenen Substanz 128–129°.

c) *Aus Tetraphthenyl-(11)-hydroperoxyd (V) und NaOH:* Man versetzte die Lösung von 10g V in 50ccm Cyclohexan mit 4g NaOH, ließ unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen, filtrierte von den ausgeschiedenen Kristallen ab, zersetzte den Rückstand unter Kühlung mit Wasser und nahm in Äther auf. Ausb. 40% d.Th.; Schmp. 129° (Cyclohexan); Misch-Schmp. mit den nach a) und b) dargestellten Produkten 128–129°.

### *Dihydroacenaphthen (III)*

a) *Aus Di-tetraphthenyl-(11)-peroxyd(II) mit Acetanhydrid:* 2g II wurden mit Acetanhydrid (5ccm) 1 Stde. gekocht und danach mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat schied sich das sehr autoxydable (!) Olefin kristallin ab. Es wurde i. Vak. sublimiert. Schmp. 36°.

$C_{12}H_{12}$  (156.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.72 H 7.33

<sup>9)</sup> G. LOHAUS, Dissertat. Karlsruhe 1952.

<sup>10)</sup> N. A. MILAS, J. Amer. chem. Soc. **68**, 205, 643 [1946].

b) Aus *Tetraphthenyl-(11)-hydroperoxyd (V)*: 1. mit Kaliumjodid und Eisessig: Man versetzte die Lösung von 5.5g *V* in 100ccm Eisessig mit KJ, entfernte das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat und erhielt so neben ausgefallenem Olefin 1.0g *Peroxyd II* (18% d.Th.).

2. durch thermische Zersetzung: Bei der Destillation von 6g *V* bei 0.5 Torr im Ölbad destillierten bzw. sublimierten unter starker Zersetzung ca. 15% *Dihydroacenaphthen (III)* und 10% *Carbinol VI*, die sich teilweise im Kühler niederschlugen. Nach Extraktion des Destillationsrückstands mit Aceton blieben 15% *Di-tetraphthenyl-(11)-peroxyd (II)* ungelöst zurück. In der vorgesetzten Kühlzelle wurde Wasserstoffperoxyd nachgewiesen.

c) Aus *Tetraphthenol-(11) (VI)*: 5g *VI* wurden mit 25ccm eines Gemisches gleicher Teile Eisessig und Acetanhydrid im Ölbad 1 Stde. auf 130° erwärmt. Das überschüss. Anhydrid wurde mit Wasser versetzt, das ausgefallene Olefin abfiltriert, in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und getrocknet. Blättchen vom Schmp. 36°, durch Autoxydation und Polymerisation leicht zerfließend.

*Di-tetraphthenyl-(11)-peroxyd (II) aus V und VI*: Gleiche Teile *Carbinol VI* und *Hydroperoxyd V* wurden mehrere Tage auf dem Wasserbad bei 40—45° in einem Glasgefäß erwärmt, die ausgeschiedenen Kristalle mit Methanol abgetrennt und aus Toluol umkristallisiert. Misch-Schmp. mit *II*: 185—186°.

WILHELM TREIBS und KARL-HEINZ SEGEL

## ÜBER EINIGE PEROXYDAMMONIAKATE VON $\alpha,\beta$ -UNGESÄTTIGTEN CYCLOHEXENONEN<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 31. Oktober 1956)

Substituierte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte 6-Ringketone geben mit  $H_2O_2$  und Ammoniak bzw. Aminen krist. Ammoniakate von Peroxyden, die sich in Gegenwart von Alkali mit einem zweiten Mol. eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons zu 2 Moll. der Keto-oxido-Verbindungen umsetzen. Hierdurch wird wahrscheinlich gemacht, daß bei der Entstehung von  $\alpha,\beta$ -Oxido-ketonen aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen, sowohl mittels  $H_2O_2$  nach E. WEITZ, wie mittels molekularen Sauerstoffs nach W. TREIBS, als Primärprodukte alkaliunbeständige Peroxyde auftreten.

E. WEITZ und A. SCHEFFER<sup>2)</sup> führten 1921  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone mit alkalischem Wasserstoffperoxyd in alkoholischer Lösung in  $\alpha,\beta$ -Oxido-ketone über. Sie formulierten diese Reaktion als 1.4-Addition über ein cyclisches Peroxyd. W. TREIBS<sup>3)</sup> wies bei der Autoxydation  $\alpha,\beta$ -ungesättigter 6-Ringketone in alkalisch-alkoholischer Lösung je nach den Versuchsbedingungen die Entstehung der gleichen  $\alpha,\beta$ -Oxido-ketone oder deren unter Laugeeinfluß entstandenen Abwandlungsprodukte nach.

1935 gelang W. TREIBS<sup>4)</sup>, als er statt alkoholischer Lauge alkoholische  $NH_3$ -Lösung verwandte, die Überführung des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5) durch  $H_2O_2$  in

<sup>1)</sup> W. TREIBS, Vortragsreferat, Chem. Techn. 6, 55 [1954]. Chimia [Zürich] 10, 263 [1956]; K.-H. SEGEL, Dissertat. Leipzig 1955. <sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2327 [1921].

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 63—68 [1930—1935].

<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1049 [1935].