

2. *Bei größeren Mengen, ohne Tiefkühlung:* Will man bei etwa $+10^{\circ}$ arbeiten, so setzt man am besten die Ausgangsverbindung (1 Mol) mit 1 Mol Cadmiumchlorid um und verdünnt auf rd. 0.5 Mol/l; bei 0° kann man statt dessen entweder $\frac{1}{2}$ Mol Cadmiumchlorid oder 1.1 Mol Zinkchlorid-ätherat verwenden; bei -15° und tiefer wird im allgemeinen eine Behandlung mit nur $\frac{1}{2}$ Mol Zinkchlorid-ätherat genügen. Die metallorganische Verbindung wird entweder in kleinen Portionen mit einer Pipette oder durch einen Tropftrichter oder mit Hilfe von Stickstoffdruck aus dem Vorratsgefäß mit passender Geschwindigkeit in das mit Äther beschickte und gekühlte Reaktionsgefäß gebracht. Gleichzeitig wird stark gerührt, genügend Sauerstoff eingeleitet und die Temperatur tief gehalten. Ist die metallorganische Verbindung nicht völlig gelöst, oder haben sich die ausgeschiedenen Salze (NaCl , LiCl , MgCl_2) zu wenig abgesetzt, so muß auch im Tropftrichter bzw. im Vorratsgefäß gerührt werden. Während der Hydrolyse soll die Temperatur nicht über $+20^{\circ}$ ansteigen, notfalls gießt man auf Eis und säuert an (im übrigen wie unter 1.).

HEINRICH HOCK und FRANZ ERNST

Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XXV¹⁾

Hydroperoxyde aus metallierten Kohlenwasserstoffen, II

Aus dem Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie Clausthal (Harz)

(Eingegangen am 23. April 1959)

Durch Autoxydation von Cyclohexylmagnesiumchlorid, Hexamethylenmagnesiumchlorid und Indenyl-(3)-lithium bei tiefen Temperaturen²⁾ und nachfolgende Hydrolyse wurden die zugehörigen Hydroperoxyde erhalten.

CYCLOHEXYL-HYDROPEROXYD

Cyclohexyl-hydroperoxyd war bei Beginn unserer Arbeiten zwar bereits durch Autoxydation von Cyclohexan gewonnen worden, doch nur mit einer Ausbeute von 0.53% d. Th.³⁾ Inzwischen haben auch C. WALLING und S. A. BUCKLER⁴⁾ das Hydroperoxyd auf dem hier beschriebenen Wege dargestellt. Wir autoxydierten 1.75 und 1.25 n äther. Lösungen von Cyclohexylmagnesiumchlorid bei -75 und -110° und titrierten Ausbeuten von 65 bzw. 79% d. Th., wovon rd. 90% über das Natriumsalz und durch Destillation isoliert werden konnten. Das Filtrat der Peroxyd-Fällung mit konz. Natronlauge enthielt nur Cyclohexanol, dagegen *kein* Cyclohexan, Cyclohexen oder Bicyclohexyl.

Das Hydroperoxyd konnte weder durch Umfällen mit Natronlauge noch durch Destillation völlig rein erhalten werden. Aus Brechpunkt und Dichte von zwei

¹⁾ XXIV. Mittel.: H. HOCK und F. ERNST, Chem. Ber. **92**, 2716 [1959], vorstehend.

²⁾ Die Vorteile der Verwendung von zink- und cadmiumorganischen Verbindungen (vgl. i.c.¹⁾) stellten wir erst nach Abschluß dieser Untersuchungen fest.

³⁾ A. FARKAS und E. PASSAGLIA, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3333 [1950].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **77**, 6032 [1955].

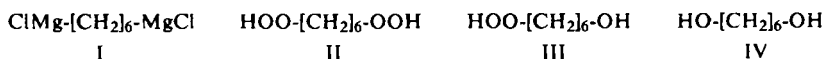
Fractionen mit einem Gehalt von 97.6 bzw. 98.8% d. Th. aktivem Sauerstoff wurde daher auf die Werte für ein 100-proz. Produkt extrapoliert und daraus ein molares Refraktionsinkrement der Peroxy-Gruppe von 3.72 errechnet.

Das Hydroperoxyd ist relativ beständig; bei einer Probe, die 4 Jahre lang im Dunkeln bei durchschnittlich 10° in einem Jenaer Glaskölbchen aufbewahrt wurde, war der Gehalt an aktivem Sauerstoff nur von 90 auf 85% d. Th. gesunken. Zur besseren Charakterisierung kann die Überführung in das bisher unbekannte Cyclohexyltriphenylmethyl-peroxyd (Schmp. 80°) dienen. Um die Konstitution des Hydroperoxyds sicherzustellen, wurde es mit Natriumsulfit zu Cyclohexanol reduziert und dieses als Dinitrobenzoat identifiziert.

1.6-BIS-HYDROPEROXY-HEXAN (II)

Bisher gelang die Darstellung zweiwertiger Hydroperoxyde nur dann, wenn die Hydroperoxy-Gruppen durch ihre Stellung im Molekül besonders stabilisiert waren⁵⁾. Durch Tieftemperatur-Autoxydation von Hexamethylenmagnesiumchlorid (I) konnten wir nunmehr 1.6-Bis-hydroperoxy-hexan (II), also einen vergleichsweise instabilen Vertreter dieser Reihe, erhalten.

Hexamethylenchlorid ließ sich in 0.2 *m* Lösung in Tetrahydrofuran mit einer Ausbeute von 95% d. Th. in Hexamethylen-magnesiumchlorid (I) überführen, das bei -110 bis -130° wie bisher¹⁾ autoxydiert wurde. Die Ausbeute an aktivem Sauerstoff betrug 72% d. Th. Auf Grund der Erfahrungen bei einwertigen Grignard-Verbindungen waren als Produkte der Autoxydation zu erwarten: 1.6-Bis-hydroperoxy-hexan (II), 1-Hydroperoxy-6-hydroxy-hexan (III) und Hexandiol-(1.6) (IV).



Wenn dies die einzigen Reaktionsprodukte waren, so mußte die Ausbeute an Bis-hydroperoxyd zwischen 44 Mol% (d. h. bei Abwesenheit von Diol) und 72 Mol% (d. h. bei Abwesenheit von Hydroxy-hydroperoxyd) liegen.

Zur Aufarbeitung wurde zunächst das Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert und der anfallende Rückstand bei -75° aufbewahrt, da er in gefährlicher Weise zur Selbstzersetzung neigte.

Die ätherische Lösung des rohen Peroxyd-Gemisches wurde mit 30-proz. wäßrigem Magnesiumchlorid vom Diol IV und durch vielfaches, verlustreiches Waschen mit wenig Wasser von der Hauptmenge des Hydroxy-hydroperoxyds III befreit. Zur Entfernung von weniger aciden, aber gut ätherlöslichen Verbindungen wurde das Bis-hydroperoxyd II aus der ätherischen Lösung in verdünnte Natronlauge übergeführt, mehrfach mit Äther extrahiert und nach Neutralisation wieder in Äther aufgenommen. Dabei entstanden im Gegensatz zur hohen Alkali-Empfindlichkeit des Rohproduktes

⁵⁾ R. CRIEGEE und G. PAULIG, Chem. Ber. **88**, 712 [1955]; N. A. MILAS und O. L. MAGELI, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1471 [1952]; C. PINAZZI, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **226**, 929 [1948]; F. SEIDEL, M. SCHULZE und H. BALTZ, J. prakt. Chem. [4] **3**, 278 [1956]; DISTILLERS Co. Ltd. (Erf. E. GEORGE, E. HAWKINS, D. CHESELDEN QUIN und F. E. SALT), Dtsch. Bundespat. 870853; C. 1954, 194; I. P. WIBAUT und A. STRANG, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch., Ser. B **54**, 102 [1951]; C. 1952, 3795.

kaum Verluste an aktivem Sauerstoff. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb II als wasserklares Öl. Es ließ sich im Quarzschiffchen 12 Std. bei 20° ohne Veränderung aufbewahren, enthielt jedoch nur 92% d. Th. aktiven Sauerstoff (berechnet für II).

Die Isolierung des *reinen* Bishydroperoxyds II erfolgte durch Adsorption an einer Säule aus Kieselgel und Elution mit Benzol, Äther und Alkohol. Ein Verlust an aktivem Sauerstoff war kaum zu bemerken. Neben II und III zeigten sich noch weitere peroxydische Beimengungen, die vermutlich von Verunreinigungen des Hexamethylenchlorids (I) herrührten. Die Auftrennung eines Peroxyd-Gemisches an Adsorptionssäulen ist unseres Wissens noch nicht beschrieben worden.

W. EGGERSGLÜSS⁶⁾ adsorbierte zwar Peroxyde an Aluminiumoxyd, doch genügt die von ihm angegebene Arbeitsweise (nur wenige cm lange Säulen und entsprechend kurze Versuchszeiten) bei weitem nicht für eine wirksame Trennung von Peroxyd-Gemischen. Zudem bemerkten wir bei anderer Gelegenheit⁷⁾ bei Verwendung von Aluminiumoxyd erhebliche Verluste an aktivem Sauerstoff.

Das Bishydroperoxyd II wurde als farblose, schwach nach ranzigem Öl riechende Flüssigkeit erhalten. Seine Konstitution ergab sich eindeutig aus Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, Gehalt an akt. Sauerstoff und Herstellungsweise. Das molare Refraktionsinkrement der Peroxy-Gruppe betrug 3.78. Die Verbindung war mit Benzoldämpfen azeotrop flüchtig. Mit Wasser ließ sie sich in jedem Verhältnis mischen. Eine bei 20° gesättigte Benzollösung enthielt 5.3 g/100 ccm. Der Verteilungskoeffizient zwischen Äther (0.1 molare Lösung) und Wasser wurde zu 4.63 ermittelt.

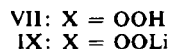
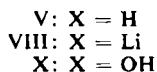
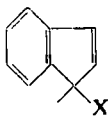
Durch Umsetzung mit Triphenylmethanol bzw. Xanthenol wurden die entsprechenden Bis-dialkylperoxyde erhalten⁸⁾.

3-HYDROPEROXY-INDEN

Bei der Autoxydation von Inden (V) entstehen bekanntlich verschiedenartige Peroxyde. So isolierten H. HOCK und F. DEPKE⁹⁾ bei niedriger Temperatur (25°) das Endoperoxyd VI, entstanden durch 1.4-Addition des Sauerstoffes an zwei konjugierte Doppelbindungen. Außerdem erhielten sie ein trimeres und ein hexameres Peroxyd, jedoch kein Hydroperoxyd, obwohl die Bildung von 3-Hydroperoxy-inden (VII)



VI



wegen der α -Stellung von Benzolring und olefinischer Doppelbindung zur Methylen-Gruppe durchaus möglich schien. Bei höherer Temperatur (50–60°) fand G. A. RUSSEL¹⁰⁾ nur polymere Peroxyde. G. O. SCHENK¹¹⁾ zog für ein bei der *photosensibili-*

⁶⁾ W. EGGERSGLÜSS, *Organische Peroxyde*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951, S. 18 ff.

⁷⁾ H. HOCK und F. ERNST, *Chem. Ber.* **92**, 2732 [1959], nachstehend.

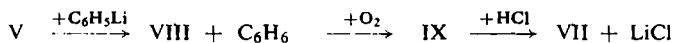
⁸⁾ A. G. DAVIES, R. V. FORSTER und A. M. WHITE, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 2200.

⁹⁾ *Chem. Ber.* **84**, 122 [1951]. ¹⁰⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1035 [1956].

¹¹⁾ G. O. SCHENK und Mitarbb., *Angew. Chem.* **68**, 304 [1956].

sierten Autoxydation von Inden entstandenes monomeres Peroxyd zwar die Struktur eines Hydroperoxyds in Betracht, doch handelte es sich wahrscheinlich ebenfalls um das Endoperoxyd VI.

Indenyl-(3)-lithium (VIII) ließ sich bequem aus Inden und Phenyl-lithium in Äther herstellen¹²⁾. Nach Autoxydation bei -75° und Hydrolyse des Lithiumsalzes IX



konnten in der ätherischen Lösung bis zu 84% d. Th. aktiver Sauerstoff (bezogen auf Phenyl-lithium) titriert werden. Mit Benzin ließen sich feste Polymerisate ausfällen, die aber nur sehr wenig titrierbaren aktiven Sauerstoff enthielten. Nach Entfernung des Äthers hinterblieb das Reaktionsprodukt als zähes Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Das Hydroperoxyd VII wurde durch Molekulardestillation bei *Raumtemperatur* (bei 40° Badtemperatur zersetzte es sich bereits) und 10^{-3} bis 10^{-4} Torr rein gewonnen. Dabei schieden sich 84% des vorher im Öl titrierten Peroxyds kristallin auf der Kühlfläche ab. Etwa 90% könnten im Rohprodukt in monomerer Form vorgelegen haben. Das zunächst gelbgefärbte Produkt fiel bei Wiederholung der Destillation in farblosen Prismen vom Schmp. 47.5° an, deren Gehalt an aktivem Sauerstoff nach 24stdg. Aufbewahren von 98% auf 95% d. Th. gesunken war; nach einigen Tagen waren die Kristalle klebrig. 5-proz. ätherische Lösungen waren mindestens einige Wochen lang beständig.

VII ist äußerst alkaliempfindlich; wäßrige Natronlauge zersetzte fast augenblicklich. Das wasserfreie Lithiumsalz IX löste sich nach 24stdg. Aufbewahren nicht mehr in Eisessig und ließ nach der hier ausschließlich angewendeten jodometrischen Methode keinen aktiven Sauerstoff mehr erkennen.

VII wurde auf verschiedene Weise zum Indenol-(3) (X) reduziert. So entstanden aus dem rohen Autoxydat mit äquivalenten Mengen Indenyl-lithium ($\text{ROOLi} + \text{RLi} \rightarrow 2 \text{ROLi}$) 63%, aus dem hydrolysierten Autoxydat mit wäßrigem Natriumsulfit 73% und mit Kaliumjodid in Eisessig 90% d. Th. X. Im Verlauf der Einwirkung von Wasserstoff und Palladium zersetzte sich VII zum großen Teil schon vor der Reduktion, denn der Gehalt an aktivem Sauerstoff nahm doppelt so schnell ab, wie Wasserstoff verbraucht wurde.

Die Konstitution des Indenols ergab sich aus Elementaranalyse, Molekulargewicht, Gehalt an akt. Wasserstoff und der Hydrierung zu α -Indanol. Der Schmelzpunkt stimmte jedoch nicht mit dem in der Literatur angegebenen ($57-58^{\circ}$)¹³⁾ überein. Die farblosen prismatischen Kristalle schmolzen vielmehr zunächst scharf bei 47° , nach 4wöchigem Aufbewahren dagegen bei 52.5° . Auch α -Indanol fällt zunächst in einer bei 40.5° schmelzenden Modifikation an¹⁴⁾, die beim Aufbewahren in eine bei 52° schmelzende übergeht¹⁵⁾.

¹²⁾ H. ZIMMER und H. W. SPARMANN, Chem. Ber. **87**, 645 [1954].

¹³⁾ V. GRIGNARD und C. COURTOT, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **152**, 272 [1911]; C. COURTOT, Ann. Chimie [9] **4**, 76 [1915].

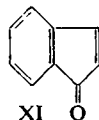
¹⁴⁾ H. HOCK und S. LANG, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1054 [1942].

¹⁵⁾ W. F. WHITMORE und A. I. GEBHART, I. Amer. chem. Soc. **64**, 912 [1942].

Durch Umsetzung mit Bleitetraacetat wurde aus dem rohen Peroxyd das bislang nur schwer zugängliche¹⁶⁾ Indenon-(3) (XI) in einer Ausbeute von 70 % d. Th. (bezogen auf Aktiv-Sauerstoff-Gehalt des rohen Peroxyds) erhalten. In nur 30-proz. Ausbeute entstand es durch Oxydation von X mit aktivem Mangandioxyd.

Das Keton verwandelte sich innerhalb einiger Tage in eine feste Masse, die der bei der thermischen Zersetzung des Hydroperoxyds erhaltenen sehr ähnelte. Eine mit verdünntem Alkali geschüttelte Lösung polymerisierte fast augenblicklich. Die Verbindung verbreitete einen ungemein stechenden Geruch, und schon geringe Spuren in der Luft reizen die Augen zu Tränen.

Außer dem bereits beschriebenen Semicarbazon¹⁶⁾ konnte kein definiertes Derivat erhalten werden. Die üblichen Carbonyl-Reagenzien addieren sich anscheinend zusätzlich an die Doppelbindung des Fünfrings; außerdem stört, wie bereits erwähnt, das im allgemeinen benötigte alkalische Milieu.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Cyclohexyl-hydroperoxyd

a) 400 ccm 1.75 *n* Cyclohexyl-MgCl in Äther (0.70 Mol) wurden im Verlauf von 4 Stdn. bei -75° autoxydiert (150 ccm Äther vorgelegt) und mit 360 ccm 2*n* HCl hydrolysiert. Die Ätherschicht enthielt 53 g (0.455 Mol) Hydroperoxyd (65 % d. Th.), titriert.

b) 810 ccm 1.25 *n* Cyclohexyl-MgCl (1.01 Mol) wurden im Verlauf von 75 Min. bei -110° autoxydiert und mit 260 ccm 4*n* HCl hydrolysiert, im übrigen wie oben. Ausb. 93 g (0.8 Mol, 79 % d. Th.).

Die unter a) erhaltene Lösung des Hydroperoxyds wurde in 5 Portionen von rund 100 ccm mit je 20 g NaOH in 45 g Wasser (beide Lösungen auf 0° vorgekühlt) geschüttelt, der ausgefallene Kristallbrei schnell durch eine Glasfritte abfiltriert, in 50 ccm Eiswasser gebracht, mit 100 ccm Benzin versetzt und unter Rühren innerhalb von 15 Min. durch Einleiten von CO_2 zersetzt. Die wäbr. Schicht wurde abgetrennt und mit Benzin (Sdp. $30-40^{\circ}$) ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzinlösungen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet und vom Benzin bei 10 Torr und 20° befreit. Der Rückstand (52.3 g) enthielt 47.6 g (0.41 Mol) Hydroperoxyd (titriert¹¹⁾).

Die weitere Reinigung erfolgte durch fraktionierte Vak.-Destillation. Bei nur 0.5 g Rückstand gingen die beiden letzten Fraktionen (je 5 g) über bei 0.01 Torr, Dampf 20° , Bad 25° , Destillat 6 Tropfen/Min. Aus dem Proz.-Gehalt (titriert), Dichte, Brechungsindex und Molekularrefraktion (Mol.-Gew. 116.15) dieser Fraktionen wurde auf die Werte für ein 100-proz. Produkt extrapoliert (s. Tab. 1).

Tab. 1. Molekularrefraktion von Cyclohexyl-hydroperoxyd

Reinheitsgrad	d_4^{20} , Vak.	n_D^{20}	MR_B^{20}	MR_B^{20} O—O
97.6 %	1.0128	1.4643	31.67	3.94
98.8 %	1.0149	1.4636	31.56	3.83
100.0 %	1.0170	1.4629	31.45	3.72

Reduktion: 11.8 g Hydroperoxyd, 30 g krist. Natriumsulfit und 170 g Wasser wurden 2 Stdn. lang bei 25° intensiv verrührt, dann mit Äther extrahiert. Der Extrakt ergab nach Destillation

¹⁶⁾ R. STÖRMER und E. ASBRAND, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2798 [1931]; C. S. MARVEL und C. W. HINMAN, J. Amer. chem. Soc. 76, 5435 [1954].

9.5 g *Cyclohexanol* (90% d. Th.), Sdp. 56°, Schmp. 18–20°, 3,5-Dinitrobenzoat, Schmp. und Misch-Schmp. 112°¹⁷⁾.

Cyclohexyl-triphenylmethyl-peroxyd (in Anlehnung an DAVIES¹⁸⁾): 2.3 g *Hydroperoxyd* wurden mit 5.2 g *Triphenylmethanol* und 0.5 ccm konz. Schwefelsäure in 200 ccm Eisessig vermischt. Nach 3 Stdn. wurde in 2 l kaltes Wasser gegossen, mit Äther extrahiert, der Extrakt mit Hydrogencarbonat gewaschen, vom Äther befreit und der Rückstand (6.7 g) dreimal aus 30 bis 20 ccm Alkohol umkristallisiert: 3.1 g farblose Schuppen, Schmp. 80°.

C₂₅H₂₆O₂ (358.5) Ber. C 83.77 H 7.31 Gef. C 83.60 H 7.11 Mol.-Gew. 337 (Benzol)

1.6-Bis-hydroperoxy-hexan (II)

1.6-Dichlor-hexan: Das aus Hexandiol-(1.2) (IV) und Thionylchlorid¹⁸⁾ erhaltene Rohprodukt wurde bei 8 Torr schnell destilliert, das Destillat mit konz. Schwefelsäure, Hydrogencarbonat und Wasser gewaschen, dann fraktioniert. 100 g Diol ergaben 107 g (82% d. Th.) *Dichlorhexan*, Sdp.₈ 80°, n_D^{20} 1.4580.

Hexamethylenmagnesiumchlorid (I): In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer, Tropftrichter und Thermometer wurden 5 g *Magnesiumspäne* (Merck) mit 50 ccm einer Lösung von 58.8 g (0.38 Mol) *Dichlorhexan* in 1.7 l Tetrahydrofuran (zur Vorbehandlung vgl. I. c.⁷¹⁾) und einem Körnchen Jod versetzt. Es wurde vorsichtig auf 40° erwärmt, bis nach etwa 15 Min. die Jodfarbe verschwunden war. Dann ließ man den Rest der Lösung im Verlauf von 5 Stdn. bei 45° unter kräftigem Rühren zutropfen. Sobald sich genügend Flüssigkeit im Kolben befand, wurden noch 50 g Magnesium in 2 Portionen zugegeben. Nach weiterem 3stdg. Rühren bei 40° war eine klare gelbbraune Lösung mit einem geringfügigen dunklen Bodensatz entstanden. Die Lösung (1595 g) enthielt 0.741 g-Äquivv. (0.414 g-Äquivv./l) basisches Magnesium; Ausb. an I 97.5% d. Th.

Autoxydation: Eine Lösung von I (0.34 Mol in 1.7 l) wurde im Verlauf von 4 Stdn. bei –130 bis –110° autoxydiert (220 ccm Tetrahydrofuran vorgelegt) und mit 140 ccm 5*n* HCl (0.7 Mol) hydrolysiert. Anschließend wurde mit 500 ccm Äther verrührt, bei +10° die entstandene konz. MgCl₂-Lösung abgetrennt, und noch zweimal mit einer Lösung von je 200 g krist. MgCl₂ in 100 ccm Wasser gewaschen.

Im Äther wurden 0.466 Mol akt. Sauerstoff, im wäßr. MgCl₂ 0.024 Mol ermittelt, zusammen 0.49 Mol, entspr. 72% d. Th.

Die *Entfernung des Lösungsmittels* erfolgte i. Vak. bei 0 bis 5°, aus Sicherheitsgründen in mehreren Portionen. Der Rückstand der ersten Portion (rund 30 g) verpuffte 1/2 Stde. nach der Destillation, kurz nachdem er in einen Rohrstutzen pipettiert worden war, mit einer 2 m langen Stichflamme. Proben von 0.1 g verloren in 10 Stdn. bei 20° 8%, in 3 Stdn. bei 38° 12% ihres akt. Sauerstoffs. Die später erhaltenen Rückstände wurden möglichst schnell auf –75° gekühlt und bei dieser Temperatur aufbewahrt.

Zur *Abtrennung von Hexandiol* (IV) wurde das Peroxyd-Gemisch in 4-proz. äther. Lösung (16 Vol.-Tle.) neunmal mit 30-proz. MgCl₂ (1 Vol.-Tl.) extrahiert. Dabei gingen 3% des akt. Sauerstoffs in die Salzlösung (Verteilungskoeffizienten: K_{Diol} 0.115, $K_{\text{akt. O}}$ 9.1).

Zur *Abtrennung des Hydroxy-hydroperoxyds III* wurde die Ätherlösung auf einen Gehalt von 0.192 Mol/l akt. Sauerstoff verdünnt (10 Vol.-Tle.) und 31 mal mit äther-gesätt. Wasser (1 Vol.-Tl.) extrahiert. Dabei stieg der Verteilungskoeffizient bez. akt. Sauerstoff von 2.65

¹⁷⁾ T. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta 9, 799 [1926].

¹⁸⁾ In Anlehnung an K. AMAD, F. M. BUMPUS und F. M. STRONG, J. Amer. chem. Soc. 70, 3392 [1948].

auf 4.80 (27. Extraktion 4.75); die Konzentration der Ätherlösung sank auf 0.166 Mol/l, also waren 40% des akt. Sauerstoffs extrahiert worden. 25 ccm der Lösung hinterließen nach 1 Stde. bei 0.1 Torr 250 mg öligen Rückstand, in dem 2.8 mMol akt. Sauerstoff titriert wurden, das sind 84% des für Bishydroperoxyd II errechneten.

Zur *Reinigung mit Lauge* wurden möglichst schnell je 100 ccm der äther. Peroxydlösung (0.113 Mol akt. Sauerstoff/l) mit 100 ccm 2-proz. Natronlauge (beide Lösungen vorgekühlt) unter Kühlung mit Eiswasser geschüttelt. Die alkalischen Lösungen wurden nach Abtrennung der Ätherschicht einzeln noch dreimal mit je 25 ccm Äther extrahiert, sofort mit 4 ccm Eisessig und 30 g Natriumchlorid (p. a.) versetzt und wiederum dreimal mit je 25 ccm Äther extrahiert. Der Rückstand der drei letzten Extraktionen enthielt 12% d. Th. akt. Sauerstoff, berechnet für 1.6-Bis-hydroperoxy-hexan.

Isolierung von 1.6-Bis-hydroperoxy-hexan (II) durch Adsorption: Kieselgel (Merck) wurde in trockenem Äther aufgeschlämmt und in ein Glasrohr (5.8 × 110 cm) gespült. Die Füllung (38 cm Höhe) wurde nach jeweils 10 cm mit Hilfe von Stickstoff (0.5 atü) bei geöffnetem Hahn und überstehendem Äther festgedrückt.

Die bei der Abtrennung des Hydroxy-hydroperoxyds angefallenen wäßr. Fraktionen wurden mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Ein Teil des Extraktes (36 mVal akt. Sauerstoff enthaltend) wurde i. Vak. vom Äther befreit, in 100 ccm Benzol/Äther (1:1) aufgenommen und auf die Säule gegeben. Anschließend wurde der Reihe nach unter Stickstoffdruck mit 1.6 l Benzol/Äther (1:1), 1 l Äther und 1 l Äther/Alkohol (4:1) eluiert, das Eluat in 50-ccm-Fractionen aufgefangen und deren Gehalt an akt. Sauerstoff ermittelt.

Die gehaltreichsten Fraktionen, i. Vak. (zuletzt 10 Min. bei 0.1 Torr im Quarzschiffchen) vom Lösungsmittel befreit, hinterließen einen farblosen, öligen Rückstand, der 36% weniger wog, als nach der Titration zu erwarten war; bereits mit dem Benzol hatte sich ein erheblicher Teil des Peroxyds verflüchtigt.

Der Rest des Extraktes wurde i. Vak. auf 150 ccm mit einem Gehalt von 64 mVal akt. Sauerstoff eingengt, an einer Kieselgelsäule (58 cm Höhe) adsorbiert und mit 3 l Äther und 1.5 l Äther/Alkohol (3:1) eluiert. Wie oben wurden 1.82 g (91% des Titrierbaren) gewonnen; die Eindampfverluste waren also wesentlich geringer als vorher bei der Anwesenheit von Benzol.

1.6-Bis-hydroperoxy-hexan (II)

$C_6H_{14}O_4$ (150.2) Ber. C 47.98 H 9.41 Gef.*) C 47.90 H 9.37 Mol.-Gew. 154 (in Benzol)

*) Einwaage im Platinschiffchen mit Quarzsand überschichtet

akt. Sauerstoff 100% d. Th.; d_4^{20} , Vak. 1.0665; n_D^{20} 1.4448

Bishydroperoxyd	MR_D^{20} 37.47	2—O—O—	MR_D^{20} 7.57
n-Hexan	MR_D^{20} 29.90	—O—O—	MR_D^{20} 3.78

1.6-Bis-triphenylmethylperoxy-hexan (vgl. Cyclohexylhydroperoxyd) wurde aus 1.9 mMol II und 3.8 mMol Triphenylmethanol dargestellt. Der Extraktionsrückstand wurde bis zur Konstanz des Schmp. aus Alkohol und Benzin (Sdp. 60—80°) umkristallisiert: 350 mg farblose Kristalle, Schmp. 89°.

$C_{44}H_{42}O_4$ (634.8) Ber. C 83.25 H 6.67 Gef. C 83.29 H 6.41 Mol.-Gew. 590 (in Benzol)

1.6-Bis-xanthenylperoxy-hexan wurde aus 1.05 mMol II und 2.1 mMol Xanthenol wie oben, aber ohne Schwefelsäure, dargestellt: 220 mg farblose Kristalle, Schmp. 78.5—79.0°.

$C_{32}H_{30}O_6$ (510.6) Ber. C 75.92 H 5.92 Gef. C 75.38 H 5.85 Mol.-Gew. 480 (in Benzol)

3-Hydroperoxy-inden (VII)

Indenyl-(3)-lithium (VIII)¹²⁾: 21 g (0.18 Mol) frisch destilliertes *Inden* in 450 ccm Äther wurden unter Kühlung mit 150 ccm (0.18 Mol) äther. *Phenyl-lithium* versetzt und 10 Stdn. später weiterverarbeitet.

Autoxydation: Obige Lösung von VIII wurde im Verlauf von 4 Stdn. bei -75° , wie schon beschrieben, autoxydiert (150 ccm Äther vorgelegt) und mit 95 ccm 2 *n* HCl (0.19 Mol) hydrolysiert. Die wäbr. Schicht darf bei Raumtemperatur nicht alkalisch reagieren. Ausb. 75–85% d. Th. akt. Sauerstoff, entspr. 20–22.5 g Indenylhydroperoxyd.

Aufarbeitung: 50 ccm des hydrolysierten Autoxydates wurden i. Vak. auf 12 ccm eingengt und mit 30 ccm Benzin (Sdp. $30-60^{\circ}$) versetzt. Nach Absetzenlassen der ausgefallenen Flocken enthielt die überstehende Lösung noch 95% des anfänglich vorhandenen akt. Sauerstoffs. Nach Entfernung des Äthers hinterblieb ein orangefarbenes Öl.

Der ölige Rückstand von 50 ccm hydrolysiertem Autoxydat wurde einer Molekulardestillation unterworfen (Druck $10^{-3}-10^{-4}$ Torr, Temperatur des Destillationsgefäßes 20° , der Kühlfläche $6-8^{\circ}$, Abstand zwischen Ölfilm und Kühlfläche 15 mm). Im Verlauf von 5 Stdn. schieden sich auf der Kühlfläche schwach-gelbliche Kristalle ab (s. Tab. 2).

Tab. 2. Molekulardestillation von rohem Indenylhydroperoxyd

	Gewicht g	aktiver Sauerstoff mMol	entsprechen Hydroperoxyd		Substanzen ohne akt. Sauerstoff	
			g	%, bez. auf einges. Öl	g	%, bez. auf einges. Öl
eingesetzt	2.105	11.5	1.70	81	0.405	19
Kühlfälle	0.35	0.55	0.011	4	0.27	13
Kühlfläche	1.33	9.0	1.33	63	0.0	0
Rückstand	0.42	1.25	0.185	9	0.235	11

Nach Wiederholung der Destillation mit 3.00 g gelblicher Kristalle schieden sich im Verlauf von 14 Stdn. 0.57 g (19%), mit etwas Indenon verunreinigt, in der Kühlfälle ab, 1.92 g (64%) in farblosen, bis zu 2 mm starken Prismen auf der Kühlfläche; 0.51 g (17%) waren nicht mehr flüchtig, enthielten aber 95% d. Th. akt. Sauerstoff.

3-Hydroperoxy-inden (VII): Farblose Prismen, Schmp. 47.5° ; leicht löslich in Äther, Benzol und Methanol; 100 ccm Benzin (Sdp. $30-60^{\circ}$) lösen 0.75 g.

$C_9H_8O_2$ (148.1) Ber. C 72.95 H 5.45 Gef. C 72.75 H 5.60 Mol.-Gew. 141 (Benzol)

Molekularrefraktionen

Inden	$d_4^{20} = 0.9957$; $n_D^{20} = 1.5756$; $MR_D^{20} = 38.58$
Inden	$d_4^{55} = 0.9641$; $n_D^{55} = 1.5574$; $MR_D^{55} = 38.81$
Hydroperoxyd	$d_4^{55} = 1.1555$; $n_D^{55} = 1.5750$; $MR_D^{55} = 42.37$
$\text{O} \cdots \text{O} \cdots$	$MR_D^{55} = 3.56$

Die Dichte des Hydroperoxyds stieg so schnell mit der Verweilzeit des Pyknometers im Temperaturbad (nach 15 Min. 1.1600, 45 Min. 1.1690), daß nur unsicher auf die Verweilzeit „Null“ extrapoliert werden konnte. Der Brechungsindex (sofort nach Schmelzen) ließ sich exakt ermitteln.

Reduktion von 3-Hydroperoxy-inden

Mit *Indenyl-(3)-lithium* (VIII): Eine aus 10.5 g (0.09 Mol) *Inden* hergestellte Lösung von VIII wurde wie bisher autoxydiert, der Sauerstoffstrom durch Stickstoff ersetzt, nach $1/2$ Stde.

die gleiche Menge VIII zugegeben, die Kühlung vorübergehend entfernt und bei -20 bis -10° weitergerührt. Als nach 3 Stdn. kein Peroxyd mehr nachweisbar war, wurde mit 150 ccm $2n$ HCl angesäuert. Nach Abfiltrieren von 5 g unlöslichem Polymerisat und Abtrennen der wäbr. Schicht wurde mit Hydrogencarbonat gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Anschließend gingen bei $25-70^\circ$ und 1.1 Torr 3 g unreines Inden über und bei 76° und 0.7 Torr 11.6 g *Indenol-(3)* (49% d. Th., bez. auf Inden, 63%, bez. auf akt. Sauerstoff). Die ersten Anteile waren durch Indenon gelb gefärbt. 3 g blieben als öliges Rückstand.

Mit Natriumsulfit: 700 ccm hydrolysiertes Autoxydat von 21 g Inden mit 0.151 Mol akt. Sauerstoff (entspr. 22.4 g Hydroperoxyd) wurden mit 40 g (0.16 Mol) krist. Natriumsulfit in 120 ccm Wasser intensiv verrührt, bis nach 12 Stdn. kein Peroxyd mehr nachweisbar war. Die äther. Schicht, wie oben aufgearbeitet, ergab 1.4 g Inden, 14 g *Indenol-(3)* (59% d. Th., bez. auf Inden, 73%, bez. auf akt. Sauerstoff) und 1.6 g Destillationsrückstand.

Mit Kaliumjodid: Eine aus 21 g (0.18 Mol) Inden hergestellte Lösung von VIII wurde wie bisher autoxydiert, dann bei -40° im Verlauf von 1 Stde. mit 60 g (0.36 Mol) KJ in 100 ccm Wasser und 150 ccm Eisessig versetzt und dabei intensiv gerührt. Bei $+5^\circ$ ließ man 90 g (0.36 Mol) krist. Natriumthiosulfat in 200 ccm Wasser zutropfen, bis alles Jod reduziert war, und neutralisierte anschließend unter guter Kühlung mit Lauge. Die weitere Aufarbeitung ergab 1.1 g Inden, 18.8 g *Indenol-(3)* (77% d. Th., bez. auf Inden, 90%, bez. auf akt. Sauerstoff) und 2.6 g Destillationsrückstand.

Indenol-(3) (X): Der Schmelzpunkt der im Verlauf der Destillation anfallenden, farblosen Indenol-Fractionen lag, auch nach Umkristallisieren aus Benzin, bei 47° , nach 4wöchigem Aufbewahren bei 52.5° (Misch-Schmp. mit hochschmelzendem α -Indanol bei $47-48^\circ$). Nach weiteren 4 Wochen waren die Kristalle klebrig geworden.

C_9H_8O (131.1) Ber. C 81.80 H 6.11 Gef. C 81.72 H 6.18 Mol.-Gew. 128 (Benzol)

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Anisol): 103% d. Th.

p-Nitrobenzoat: Schmp. 122° ; von α -Indanol Schmp. 77° (Lit.¹⁵⁾; Schmp. 75° .

3,5-Dinitrobenzoat: Schmp. 181° ; von α -Indanol Schmp. 117° .

Bei der Reduktion mit Wasserstoff und Palladium wurden 105% d. Th. Wasserstoff verbraucht. Aus dem Reaktionsgemisch wurde α -Indanol isoliert, Schmp. und Misch-Schmp. 52° (nach Impfen mit der hochschmelzenden Modifikation).

Indenon-(3) (XI)

Mit Bleitetraacetat: Rohes VII (0.03 Val akt. Sauerstoff, entspr. 2.2 g VII), gelöst in 30 ccm Chloroform, ließ man unter Rühren im Verlauf von 30 Min. einer auf -20 bis -10° gekühlten Lösung von 7.2 g Bleitetraacetat (0.015 Mol) in Chloroform zutropfen. Nach 1 Stde. wurde die Kühlung entfernt, nach 10 Stdn. die dunkelgelbe Lösung von einem schweren schwarzen Öl getrennt, mit $2n$ HNO₃ und zweimal in Wasser gewaschen und schließlich vom Lösungsmittel i. Vak. befreit. Der Rückstand wurde bei 20° und 10^{-3} Torr in eine mit Trockeneis gekühlte Vorlage destilliert: Ausb. 1.49 g XI (76% d. Th., bez. auf akt. Sauerstoff, 60%, bez. auf Inden). Sdp. $35^\circ/0.15$ Torr unter weitgehender Verharzung; Schmp. -6 bis -5° . d_4^{20} 1.11, n_D^{20} 1.594. Eine bei 20° aufbewahrte Probe war nach 6 Tagen erstarrt.

Mit Mangandioxyd: 3 g X in 100 ccm Benzol wurden mit 10 g akt. Mangandioxyd¹⁹⁾ 40 Stdn. bei 20° verrührt. Dann wurde abfiltriert und der Filtrerrückstand mit Äther gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Nach Entfernung des Benzols i. Vak. wurden, wie eben beschrieben, 0.8 g (30% d. Th.) XI erhalten. Eine bei 20° aufbewahrte Probe war schon nach 2 Tagen erstarrt.

¹⁹⁾ O. MANCERA und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1953, 2190.

Semicarbazon: 2.1 g XI in 30 ccm Chloroform wurden mit 2 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1.8 g Kaliumacetat in 20 ccm Wasser 15 Stdn. intensiv verrührt. Das entstandene Semicarbazon (1.57 g, 52% d. Th.) kam aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 240° zu verkohlen begannen¹⁶⁾.

$C_{10}H_9N_3O$ (187.2) Ber. C 64.15 H 4.85 Gef. C 64.46 H 4.90

HEINRICH HOCK und FRANZ ERNST

Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XXVI¹⁾

Autoxydation von Aryl-Metall-Verbindungen und Alkali-Aromat-Addukten

Aus dem Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie Clausthal (Harz)
(Eingegangen am 23. April 1959)

Nach Autoxydation von Aryl-lithium- und -magnesium-Verbindungen bei -150 oder -75° war keine Arylperoxy-Verbindung nachweisbar. Addukte von Alkalimetallen an mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe, gelöst in Glykoldimethyläther oder Tetrahydrofuran, reagieren mit überschüssigem Sauerstoff auch bei -75° ausschließlich zu Metallperoxyd unter Rückbildung des Ausgangskohlenwasserstoffes.

ARYL-METALL-VERBINDUNGEN

Bisher sind Peroxyde, deren Peroxy-Gruppe an einen typisch aromatischen Kern gebunden ist, nicht bekannt. Wir versuchten nunmehr, durch Tieftemperatur-Autoxydation²⁾ von kernmetallierten Aromaten Aryl-hydroperoxyde herzustellen. Verwendet wurden Phenylmagnesiumchlorid und -bromid, sowie Anthranyl-(9)-lithium und Pyrenyl-(3)-lithium in ätherischer Lösung.

Die Autoxydation metallierter Aromaten ist schon mehrfach untersucht worden, meist bei Temperaturen zwischen 0 und +40°, wobei der Sauerstoff in die ätherischen Lösungen der metallorganischen Verbindungen eingeleitet wurde. Nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte erhielt man für gewöhnlich weniger als 25 Mol% Phenole; außerdem wurden die aromatischen Reste in Form einfacher und dimerer Kohlenwasserstoffe sowie Aryl-methyl-carbinole³⁻⁶⁾ wiedergefunden. Ferner wurden zweiwertige Phenole und Chinone bemerkt⁴⁾. Peroxydische Produkte waren bisher nicht mit Sicherheit nachzuweisen^{5,6)}. Bei dem angeblichen Phenylhydroperoxyd, das B. ODDO und R. BINAGHI⁷⁾ nach Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Wasserstoffperoxyd isoliert zu haben glaubten, aber nicht beschrieben haben, handelte es sich höchstwahrscheinlich um nicht reduziertes Wasserstoffperoxyd.

¹⁾ XXV. Mitteil.: H. HOCK und F. ERNST, Chem. Ber. **92**, 2723 [1959], vorstehend.

²⁾ H. HOCK und F. ERNST, Chem. Ber. **92**, 2716 [1959].

³⁾ M. S. KHARASCH und W. B. REYNOLDS, J. Amer. chem. Soc. **65**, 501 [1943]; H. GILMAN und A. WOOD, J. Amer. chem. Soc. **48**, 806 [1926].

⁴⁾ C. W. PORTER und C. STEEL, J. Amer. chem. Soc. **42**, 2650 [1920].

⁵⁾ H. WUYTS, Bull. Soc. chim. Belgique **36**, 222 [1927].

⁶⁾ E. MÜLLER und T. TÖPEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 273 [1939].

⁷⁾ Gazz. chim. ital. **54**, 193 [1924].