

*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 begannen<sup>16)</sup>.

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

## HEINRICH HOCK und FRANZ ERNST

### Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XXVI<sup>1)</sup>

### 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-Autoxydation<sup>2)</sup> 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-carbinole<sup>3-6)</sup> wiedergefunden. Ferner wurden zweiwertige Phenole und Chinone bemerkt<sup>4)</sup>. Peroxydische Produkte waren bisher nicht mit Sicherheit nachzuweisen<sup>5,6)</sup>. Bei dem angeblichen Phenylhydroperoxyd, das B. ODDO und R. BINAGHI<sup>7)</sup> nach Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Wasserstoffperoxyd isoliert zu haben glaubten, aber nicht beschrieben haben, handelte es sich höchstwahrscheinlich um nicht reduziertes Wasserstoffperoxyd.

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

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

<sup>3)</sup> 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].

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

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

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

<sup>7)</sup> Gazz. chim. ital. **54**, 193 [1924].

Es zeigte sich nun, daß das gewünschte Hydroperoxyd durch Autoxydation von Phenylmagnesiumchlorid oder -bromid, selbst bei  $-150^{\circ}$  und in Anwesenheit eines beträchtlichen Sauerstoffüberschusses, nicht erhalten werden konnte. In dem noch  $-120^{\circ}$  kalten Reaktionsgemisch ließ sich *kein* aktiver Sauerstoff feststellen. Eine Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab je 100 Mol Phenylmagnesiumbromid 37 Mol Phenol, 22 Mol Benzol, 6.4 Mol Benzoesäure, 4.7 Mol Methyl-phenyl-carbinol und 2.35 Mol Biphenyl. Die restlichen, zum Teil wasserlöslichen und anscheinend hochmolekularen Produkte (25 Mol entsprechend) wurden nicht identifiziert.

Beim Anthranyl-(9)-lithium, das bei  $-75^{\circ}$  in sehr verdünnter Lösung (0.08 n) autoxydiert wurde, ließen sich im kalten Reaktionsgemisch 27 Mol-% aktiver Sauerstoff titrieren. Nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte befanden sich im wäßrigen Teil 9.6 Mol-% Wasserstoffperoxyd, im Äther 14 Mol-% organisch gebundener, aktiver Sauerstoff. Der Rückstand dieser Lösung verlor seinen Gehalt an aktivem Sauerstoff so schnell, daß auf eine nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Die aus Bromantracen und Magnesium in Tetrahydrofuran erhaltene Lösung erbrachte 12.5 Mol-% Wasserstoffperoxyd, aber kein organisches Peroxyd.

Eine Suspension des noch schwerer löslichen Pyrenyl-(3)-lithiums lieferte nach gleicher Behandlung nur 2.6 Mol-% Wasserstoffperoxyd und 1.7 Mol-% organisch gebundenen aktiven Sauerstoff.

C. WALLING und S. A. BUCKLER<sup>8)</sup> autoxydierten in ähnlicher Weise einige Grignard-Verbindungen mit nur *einem* aromatischen Ring und ermittelten Jodausscheidungen bis zu 9.5 Mol-%. Weitere Untersuchungen stellten sie nicht an.

Man muß jedoch bezweifeln, daß die beobachteten Jodausscheidungen wirklich auf die Anwesenheit solcher Hydroperoxyde oder Peroxyde zurückzuführen sind, deren Peroxy-Gruppe direkt mit einem Aryl-Rest verknüpft ist. Das Auftreten von Wasserstoffperoxyd und die bei der Metallierung beobachteten Farberscheinungen lassen nämlich die Entstehung von Hydroperoxyden von Hydroaromaten möglich erscheinen.

#### ALKALI-AROMAT-ADDUKTE

Bekanntlich können mehrkernige kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe mit Alkalimetallen Additionsverbindungen bilden<sup>9)</sup>, die in einigen polaren Lösungsmitteln wie Dimethyläther, Glykoldimethyläther und anderen sauerstoffreichen Äthern als tieffarbene Lösungen erhalten werden<sup>10)</sup>. Einige Kohlenwasserstoffe addieren nur ein Metallatom (z. B. Naphthalin), andere noch ein zweites (z. B. Anthracen). Die Verbindungen reagieren bei *gewöhnlicher* Temperatur heftig mit Sauerstoff, wobei in der Regel der Kohlenwasserstoff unter Bildung von Alkaliperoxyd regeneriert wird<sup>11)</sup>. Es wurde untersucht, ob vielleicht durch Tieftemperatur-Autoxydation bei Anwesenheit eines Sauerstoffüberschusses doch organische Peroxyde zu erhalten sind.

<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 6032 [1955].

<sup>9)</sup> F. RUNGE, Organo-Metallverbindungen, Wissenschaftl. Verl.-Ges., Stuttgart 1944, S. 88 ff., 178 ff.

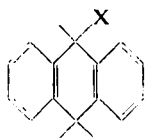
<sup>10)</sup> N. D. SCOTT, J. F. WALKER und V. L. HANSLEY, J. Amer. chem. Soc. 58, 2442 [1936].

<sup>11)</sup> W. SCHLENK und Mitarbb., Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 473 [1914]; Liebigs Ann. Chem. 463, 98 [1928]; E. MÜLLER und T. TÖPEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 273 [1939].

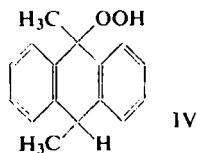
*Mononatrium-naphthalin* wurde in Glykoldimethyläther in der schon beschriebenen Weise<sup>2)</sup> bei  $-75^{\circ}$  autoxydiert. Dabei verschwand die intensive Farbe innerhalb weniger Sekunden (ebenso bei allen anderen Addukten); die Reaktionsgeschwindigkeit war also von gleicher Größenordnung wie bei Grignard-Verbindungen. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf  $+4^{\circ}$  schied sich auf Zusatz von sehr wenig Wasser ein Gemisch von Natriumperoxyd, Natriumhydroxyd, Wasser und organischem Lösungsmittel ab. Die Lösung enthielt keinen aktiven Sauerstoff und nur noch Spuren Alkali und hinterließ fast reines Naphthalin.

In gleicher Weise wurden *Mono- und Dilithium-anthracen* in Glykoldimethyläther autoxydiert. Hier ließen sich jedoch in den noch bei tiefer Temperatur hydrolysierten Autoxydationslösungen neben Wasserstoffperoxyd als Hauptprodukt beträchtliche Mengen von *organisch* gebundenem aktivem Sauerstoff ermitteln. Dabei handelte es sich jedoch *nicht* um primär aus den Metalladdukten gebildete Peroxyde, sondern um Hydroperoxyde aus metallierten Hydroaromaten. Letztere waren durch Reaktion der Metalladdukte mit dem Lösungsmittel entstanden (s. unten).

Bei der Chromatographie der von Anthracen und Wasserstoffperoxyd befreiten Reaktionsprodukte an Kieselgel ergab sich, daß komplizierte Gemische von anscheinend hydroaromatischen alkylierten Kohlenwasserstoffen und mehreren Hydroperoxyden vorlagen, von denen eines in kristalliner Form abgetrennt werden konnte. Zu Vergleichszwecken wurde das seinerzeit noch unbekannte 9-Hydroperoxy-9.10-dihydro-anthracen (I)<sup>12)</sup> durch Autoxydation einer 20-proz. benzolischen Lösung von 9.10-Dihydro-anthracen (II) dargestellt. Die beiden Hydroperoxyde erwiesen sich als identisch (Schmp.  $118^{\circ}$ ).



- I: X = OOH  
 II: X = H  
 III: X = OH  
 V: X =  $[\text{CH}_2]_4\text{OH}$



Durch Reduktion mit Kaliumjodid in Eisessig zu III und anschließende Wasserabspaltung<sup>13)</sup> wurde aus beiden Anthracen erhalten. Ähnlich verlief die Autoxydation von *Dilithium-9.10-dimethyl-anthracen* in Glykoldimethyläther. Es konnte wieder ein Hydroperoxyd vom Schmp.  $165^{\circ}$ , wahrscheinlich 9-Hydroperoxy-9.10-dimethyl-9.10-dihydro-anthracen (IV) isoliert werden. Die benzolische Lösung der noch nicht beschriebenen Verbindung blieb bemerkenswerterweise beim Schütteln mit konz. Lauge unverändert.

Entsprechend den seinerzeit bekannten Darstellungsmethoden der Metalladdukte war bisher als Lösungsmittel Glykoldimethyläther verwendet worden. Als dieses durch Tetrahydrofuran ersetzt wurde, worin sich die Addukte erheblich schneller bilden und lösen, ergab eine innerhalb 1 Stde. hergestellte und sofort autoxydierte Lösung von Dilithiumanthracen nur 9 Mol-% organisch gebundenen aktiven Sauerstoff, eine 7 Tage aufbewahrte dagegen 49 Mol-%.

<sup>12)</sup> Inzwischen ist das Peroxyd auch von A. F. BICKEL und E. C. KOOYMAN (J. chem. Soc. [London] 1956, 2215) dargestellt worden.

<sup>13)</sup> H. R. v. PERGER, J. prakt. Chem. [2] 23, 137 [1881].

Nach Hydrolyse einer 14 Tage aufbewahrten oder 5 Stdn. im Sieden gehaltenen Lösung konnte dann auch neben Dihydroanthracen ein primärer Alkohol der Zusammensetzung  $C_{18}H_{20}O$  isoliert werden, der der Bruttoformel nach aus Tetrahydrofuran ( $C_4H_8O$ ) und Dihydroanthracen ( $C_{14}H_{12}$ ) entstanden war. Es handelte sich um das noch unbekannte 4-[9.10-Dihydro-anthranyl-(9)]-butanol-(1) (V). Der Alkohol konnte nicht in die zugehörige, bereits beschriebene Carbonsäure<sup>14)</sup> übergeführt werden. Wie entsprechende Versuche mit Dihydroanthracen zeigten, wird der Wasserstoff in 9- bzw. 10-Stellung von den Oxydationsmitteln ebenfalls, wahrscheinlich sogar bevorzugt, angegriffen. Der Alkohol sowie sein Acetat und Benzoat kristallisierten nicht, offenbar weil das Dihydroanthracen-Molekül um die Verbindungslinie zwischen C-9 und C-10 gewickelt ist<sup>15)</sup> und so Stereoisomere möglich sind<sup>16)</sup>.

Die Addukte Dinatrium-stilben und Dilithium-tetraphenyläthylen wurden daher nur noch in Tetrahydrofuran und unter guter Kühlung hergestellt und so schnell wie möglich autoxydiert: In allen Fällen ließen sich 90–100% des Kohlenwasserstoffes zurückgewinnen und eine entsprechende Menge Alkaliperoxyd bzw. Wasserstoffperoxyd durch Titration ermitteln. Es ergab sich also, daß auch eine *Tiefstempertur*-Autoxydation der Addukte nicht zu organischen Peroxyden führt, sofern man eine vorherige Zersetzung vermeidet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Aryl-Metall-Verbindungen*

*9-Brom-anthracen* (in Vereinfachung der Arbeitsweise von E. BARNETT und J. W. COOK<sup>17)</sup>): 25 ccm (0.5 Mol) *Brom* wurden durch einen Stickstoffstrom im Verlauf von 5 Stdn. über eine kräftig gerührte, bei 70° gehaltene Suspension von 90 g (0.5 Mol) feingepulvertem *Anthracen* in 900 ccm Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol geleitet. Nach Zugabe von 1.75 g Phenol wurde bei 20° weitergerührt, bis sich alles gelöst hatte (bei Tetrachlorkohlenstoff nach 30 Stdn., bei Benzol nach 10 Stdn.), anschließend innerhalb von 4 Stdn. bis zum Siedebeginn erhitzt und 1/2 Stde. im Sieden gehalten. Die Abspaltung von Bromwasserstoff war dann praktisch beendet. Das Lösungsmittel und Phenol wurden mit Wasserdampf abgetrieben. Der noch flüssige, heiße Kolbenrückstand wurde geschüttelt, bis die Schmelze zu kleinen Kügelchen erstarrt war. Das Rohprodukt wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzin und aus Alkohol gereinigt<sup>18)</sup>. Ausb. 109 g (85% d. Th.) vom Schmp. über 96°, 58 g (45% d. Th.) vom Schmp. 100–101°.

*3-Brom-pyren*<sup>19)</sup>: Wie oben wurde eine Suspension von 80.8 g (0.4 Mol) *Pyren* in 450 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 20 ccm (0.4 Mol) *Brom* umgesetzt. Bereits nach Zufuhr von 15 ccm *Brom* war alles bis auf einige Krusten an der Gefäßwand gelöst. Später fiel wieder ein weißer Kristallbrei aus. Die Aufschlammung wurde nach Zugabe von 2 g Phenol langsam zum Sieden erhitzt, wobei sich alles löste. Anschließend wurde wie oben verfahren und die er-

<sup>14)</sup> J. W. COOK, A. M. ROBINSON und E. M. F. ROE, J. chem. Soc. [London] 1939, 268.

<sup>15)</sup> A. H. BECKETT und B. A. MULLEY, Chem. and Ind. 1955, 146; J. chem. Soc. [London] 1955, 4159.

<sup>16)</sup> G. HUGEL, Kolloid-Z. 131, 9 [1933], beschreibt einfache, alkylierte, flüssige Dihydroanthracene.

<sup>17)</sup> J. chem. Soc. [London] 125, 1085 [1924].

<sup>18)</sup> W. E. BACHMANN und M. C. KLÖTZEL, J. org. Chemistry 3, 58 [1939].

<sup>19)</sup> G. LOCK, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 929 [1937].

starrte Schmelze fünfmal mit je 1 l siedendem Alkohol extrahiert. Ein kleiner Rest blieb ungelöst. Die ersten vier Extrakte und die eingengten Mutterlaugen der fünf Extrakte lieferten 81 g farblose Kristalle vom Schmp. zwischen 90 und 94° (72% d. Th.). Nach verlustreichem Umkristallisieren aus Benzol wurden Kristalle vom Schmp. 94.5° erhalten.

*Phenylmagnesiumchlorid* wurde aus Chlorbenzol und Magnesiumspänen unter Zugabe von etwas Brombenzol und Verdünnung mit Toluol bei Siedetemperatur dargestellt<sup>20)</sup> und mit Äther auf einen Gehalt von 1 Mol/l gebracht.

*Phenylmagnesiumbromid*: Die äther. Lösung der Verbindung lieferte nach Zersetzung mit Alkohol 1.5 Mol Biphenyl je 100 Mol basischem Magnesium.

*Anthranyl-(9)-lithium* (in Anlehnung an B. M. MIKHAILOV<sup>21)</sup>): 8.06 g (0.0314 Mol) 9-Brom-anthracen wurden in 70 ccm Äther suspendiert und mit 30 ccm äther. *Phenyl-lithium* (0.0318 Mol) verrührt, worauf sich alles löste. Nach 10 Min. begann die Abscheidung von zitronengelben Kriställchen. Nach 10 stdg. Rühren wurden in der überstehenden klaren Lösung durch Titration mit Säure 0.012 Mol basisches Lithium (37% d. Th., 0.12 Mol/l) ermittelt, nach Verrühren mit weiteren 100 ccm Äther und 100 ccm Toluol 0.0245 Mol (77% d. Th., 0.082 Mol/l); die Suspension enthielt 0.028 Mol (88% d. Th., 0.0935 Mol/l) basisches Lithium.

*Pyrenyl-(3)-lithium*<sup>22)</sup>: 5.62 g (0.020 Mol) 3-Brom-pyren, suspendiert in 100 ccm Äther, wurden mit 20 ccm äther. *Phenyl-lithium* (0.0222 Mol) verrührt, wobei sich alles löste. Nach 1 Stde. begann die Abscheidung gelber Kriställchen. Nach 20 Stdn. wurden in der Suspension 0.0195 Mol (88% d. Th.) basisches Lithium ermittelt, in der überstehenden klaren, gelbbraunen Lösung 0.0078 Mol (33% d. Th.), also nur 0.065 Mol/l.

### Autoxydation

Über Einzelheiten der Durchführung vgl. I. c.<sup>2)</sup>.

*Phenylmagnesiumchlorid bei -150°*: Zur Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde wie bei Butyl-MgCl<sup>2</sup>) verfahren und das gleiche Ergebnis erhalten. Zur Prüfung auf akt. Sauerstoff wurde eine unter den gleichen Bedingungen entnommene Probe in KJ-Eisessig gebracht (bis zum Einbringen in Eisessig konnte sich der Pipetteninhalt auf höchstens -120° erwärmt haben). 10 Min. nach Erwärmen unter Lichtabschluß und im Stickstoffstrom auf +20° war keine über den Blindwert (weniger als 0.2% d. Th.) hinausgehende Jodausscheidung zu bemerken.

*Phenylmagnesiumbromid bei -150°*: Das Autoxydat wurde wie oben geprüft und verhielt sich ebenso. Zur Ermittlung der Autoxydationsprodukte wurden in drei Ansätzen je 200 bis 250 ccm 0.5 n äther. Phenyl-MgBr im Verlauf von 45 Min. mit einer 20-ccm-Pipette (jeweils innerhalb von 10 Sek. entleert) in 500 ccm Propan gebracht, das intensiv gerührt und mit Sauerstoff durchspült wurde. Insgesamt wurden 0.343 Mol Phenyl-MgBr umgesetzt. Nach Entfernung der Kühlung und Erwärmung auf -110° wurde das Reaktionsgefäß so gegen weitere Erwärmung geschützt, daß das Propan im Verlauf von 7 Stdn. langsam verdampfen konnte.

Das gesamte propanfreie Reaktionsgemisch wurde mit Eis und 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt, die saure wäßr. Schicht abgetrennt und zweimal mit Äther gewaschen. Die vereinigten äther. Lösungen wurden mit 300ccm 2n NaOH extrahiert. Im alkalischen Extrakt waren 12.2 g (0.128 Mol) Phenol in bekannter Weise mit Bromid-Bromat titrierbar. Die wieder angesäuerte Alkalilösung wurde mit Äther extrahiert und der Extrakt mit Hydrogencarbonatlösung ge-

<sup>20)</sup> I. G. FARBENINDUSTRIE A. G., Franz. Pat. 807 632; C. 1937 I, 4022.

<sup>21)</sup> Bull. acad. sci. U. R. S. S., Classe sci. chim. 1948, 420; C. A. 43, 208 [1949].

<sup>22)</sup> A. BERG, Acta chem. scand. 3, 656 [1949].

schüttelt. Aus der Ätherlösung ließen sich durch Destillation 11.2 g *Phenol* isolieren, aus der Hydrogencarbonatlösung 2.64 g (0.022 Mol) *Benzoessäure*; beide Substanzen wurden durch Misch-Schmp. identifiziert.

Die von den sauren Bestandteilen befreite, getrocknete Ätherlösung der Reaktionsprodukte wurde über eine kurze Kolonne zunächst bei Normaldruck, dann ohne Kolonne bei 10 Torr destilliert, wobei in einer zweiten, auf  $-75^{\circ}$  gekühlten Vorlage Benzol kondensieren konnte. Es wurden erhalten 5.85 g (0.075 Mol) Benzol, 1.95 g (0.016 Mol) *Methyl-phenyl-carbinol*, identifiziert als *p*-Nitrobenzoat vom Schmp. und Misch-Schmp.  $46.5^{\circ}$ <sup>23)</sup>, ferner 2.07 g (0.0135 Mol) *Biphenyl* (davon hier entstanden 0.008 Mol), identifiziert durch Schmp. und Misch-Schmp. Es verblieben 2.0 g eines nicht näher untersuchten schmierigen Rückstandes.

*Anthranyl-(9)-lithium*: 260ccm Lösung mit einem Gehalt von 0.0213 Mol basischem Lithium wurden bei  $-75^{\circ}$  im Verlauf von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. autoxydiert. In 5ccm des noch kalten Reaktionsgemisches (0.24 mMol basisches Lithium enthaltend) wurden 0.065 Mol akt. Sauerstoff (27 Mol/100 Mol basisches Lithium) titriert (zur Durchführung vgl. bei Phenyl-MgCl); der gleiche Wert ergab sich nach weiterem 1stdg. Durchleiten von Stickstoff und nach 7stdg. Stehenlassen bei  $-75^{\circ}$ . 50ccm wurden bei  $-75^{\circ}$  entnommen, zur Neutralisation in 25ccm 0.1 *n*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben und zweimal mit Wasser gewaschen. Im Waschwasser wurden mit 0.1 *n*  $\text{KMnO}_4$  0.20 und 0.03 Mol Wasserstoffperoxyd titriert (9.6 Mol-%), im Äther mit KJ 0.34 Mol akt. Sauerstoff (14 Mol-%). Der Rest des Reaktionsgemisches wurde ebenso aufgearbeitet und die Ätherlösung i. Vak. eingedampft. Der z. Tl. kristalline Rückstand verlor im Verlauf von 12 Stdn. bei  $18^{\circ}$  65% des akt. Sauerstoffs.

*Pyrenyl-(3)-lithium*: 120ccm Suspension mit einem Gehalt von 21.1 mMol basischem Lithium wurden in 10-ccm-Portionen im Verlauf von 1 Stde. bei  $-75^{\circ}$  autoxydiert. Das wie oben behandelte Reaktionsprodukt enthielt 0.55 Mol Wasserstoffperoxyd (2.6 Mol-%) und 0.36 Mol organisch gebundenen akt. Sauerstoff (1.7 Mol-%).

#### Alkali-Aromat-Addukte

*Tetrahydrofuran*: Das Handelsprodukt wurde zur Trocknung mehrfach mit rohem Ätzkalk geschüttelt, bis keine wäbr. Phase mehr auftrat, über eine Kolonne feinfraktioniert, 8 Stdn. mit flüss. Kalium-Natrium-Legierung verrührt (2 Stdn. bei  $50^{\circ}$ ), dann abdestilliert und im Dunkeln aufbewahrt. Von der Behandlung mit Alkalimetall ab bis zum Gebrauch blieb die Flüssigkeit unter Stickstoff.

*Glykoldimethyläther*: Aus Glykolmonomethyläther, Natrium und Methylchlorid<sup>24)</sup> (Ausb. 85% d. Th.). Das Natriumchlorid wurde statt durch Zentrifugieren durch Filtrieren abgetrennt. Sdp. des Azeotrops Glykoldimethyläther/Wasser  $76^{\circ}$  (rd. 20% Wasser), Trocknung wie bei Tetrahydrofuran.

*9.10-Dimethyl-anthracen*: 100 g feingepulvertes *Anthracen* wurden in 1.5 l Äther/Benzol (1:1) unter Stickstoff mit 60 g Natrium-Schnitzeln verrührt, bis nach 10–20 Stdn. 2 ccm, unter Rühren entnommen, 14–15ccm 0.1 *n* HCl verbrauchten. Zur Abtrennung der Metallreste wurde die Suspension in ein zweites Reaktionsgefäß übergeführt. Unter Kühlung und gutem Rühren wurde *Methylchlorid* über die Flüssigkeit geleitet, wobei die Innentemperatur bis zu  $6^{\circ}$  über die Kühlwassertemperatur ( $5^{\circ}$ ) stieg und gegen Ende der Umsetzung wieder absank. Durch Waschen mit Wasser wurde Natriumchlorid entfernt und dann das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert. Der verbleibende Kristallbrei wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert: 82 bis 94 g (70–80% d. Th.) farblose Kristalle eines Gemisches von höher (bei  $130^{\circ}$ ) und tiefer (bei  $101^{\circ}$ ) schmelzendem *9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-*

<sup>23)</sup> A. M. WARD, J. chem. Soc. [London] 1927, 453.

<sup>24)</sup> H. BÖHME und W. SCHÜRHOFF, Chem. Ber. 84, 41 [1951].

*anthracen*<sup>25)</sup>. 15 g davon wurden mit 15 g *p*-Cymol und 2.4 g Schwefel im Bad auf 180° und im Verlauf von 1 1/2 Stdn. auf 210° erhitzt; die Schwefelwasserstoffentwicklung war dann praktisch beendet. Nach Erkalten schieden sich 12 g (81 % d. Th.) schwefelgelbe Kristalle ab, die aus Benzin (Sdp. 90–100°) umkristallisiert wurden, Schmp. 181–182°<sup>26)</sup>. Aus den Mutterlaugen konnte durch Adsorption an Aluminiumoxyd (eluiert mit Benzol) bequem weiteres reines *Dimethylanthracen* gewonnen werden.

*Stilben*: Das Handelsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 124°.

*Tetraphenyläthylen* wurde durch 12stdg. Erhitzen von Diphenylmethan mit Schwefel auf 250–290° erhalten<sup>27)</sup> und aus Eisessig sowie Toluol umkristallisiert (Schmp. 220°).

Löslichkeit mehrkerniger Aromaten bei 20° (g/100 ccm Lösung)

|                         | Alkohol | Äther | Benzol | Glykol-<br>dimethyläther | Tetra-<br>hydrofuran |
|-------------------------|---------|-------|--------|--------------------------|----------------------|
| Anthracen               | 0.08    | 0.75  | 1.05   | 1.2                      | 3.0                  |
| 9.10-Dimethyl-anthracen | 0.12    | 0.9   | 2.9    | 2.1                      | 4.85                 |
| Tetraphenyläthylen      | 0.08    | 0.8   | 4.8    | 1.7                      | 4.7                  |

Die *Herstellung der Addukte* erfolgte unter Stickstoff in einem Dreihalskolben, mit KPG-Rührer und Thermometer. Nach Zugabe des Metalls (5–10facher Überschuß, unter Benzin geschnitzelt) zu der Lösung des Kohlenwasserstoffes wurde gerührt, der Kolben vom Beginn der Verfärbung ab (nach 3–15 Min.) gekühlt und von Zeit zu Zeit eine Probe zur Titration mit Säure entnommen. Die Löslichkeit der Addukte war deutlich größer als die der Kohlenwasserstoffe. In Tetrahydrofuran verlief die Addition 5- bis 10mal schneller als in Glykoldimethyläther.

Die *Autoxydation der Addukte* erfolgte bei –75° in der schon beschriebenen Weise<sup>2)</sup> (Äther vorgelegt). Zur Aufarbeitung wurde (außer bei Na-Naphthalin) bei –75° mit 2*n* HCl schwach angesäuert und nach Entfernung der Kühlung mit dem dreifachen Vol. Äther vermischt. Bei +20° wurde wiederholt mit Wasser (1/3 des Vol. der äther. Lösung) gewaschen und im Waschwasser mit 0.1*n* KMnO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bestimmt (reines H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zeigte das gleiche Verteilungsverhalten wie die hier vorliegende, KMnO<sub>4</sub>-verbrauchende Substanz). Die äther. Lösung wurde i. Vak. bei 20° vom Lösungsmittel fast völlig befreit, der Rückstand mit Alkohol verrührt und vom ungelösten Kohlenwasserstoff abfiltriert. In der alkohol. Lösung wurde der organisch gebundene akt. Sauerstoff wie bisher bestimmt<sup>2)</sup>.

*Na-Naphthalin*, das aus 25.6 g (0.2 Mol) Naphthalin in 500 ccm Glykoldimethyläther (Addition innerhalb von 3 Stdn.) erhalten worden war, wurde sofort nach der Herstellung autoxydiert. Nach Erwärmung auf +4° wurde unter Rühren zweimal je 1 ccm Wasser zugegeben, worauf sich jedesmal eine gasentwickelnde Substanz abschied; ein drittes ccm zeigte keine Wirkung mehr. Es wurde sofort filtriert und der gelbe Rückstand mit Äther gewaschen, wobei sich wieder lebhaft Gas entwickelte. Die Substanz schäumte in der Flamme auf dem Spatel auf, zeigte keine Flamme und keinen Rauch und hinterließ eine farblose Schmelze. 100 mg verbrauchten nach 20stdg. Aufbewahren im Exsikkator 16.8 ccm 0.1*n* HCl bzw. 10.5 ccm 0.1*n* KMnO<sub>4</sub>; das entspricht einem Gehalt von 41.2 mg Natriumperoxyd und 19.5 mg Natriumoxyd sowie einer Ausbeute von 31.3 Mol Natriumperoxyd/100 Mol Naphthalin. Das Filtrat enthielt nur noch 0.001 Mol Alkali und hinterließ 25.6 g fast reines Naphthalin vom Schmp. 78.5–79° (keine Schmp.-Depression mit dem eingesetzten Naphthalin).

<sup>25)</sup> G. M. BADGER, M. L. JONES und R. S. PEARCE, J. chem. Soc. [London] 1950, 1700.

<sup>26)</sup> G. M. BADGER, F. GOULDEN und F. L. WARREN, J. chem. Soc. [London] 1941, 18.

<sup>27)</sup> J. H. ZIEGLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 779 [1888].

*Dilithium-anthracen in Glykoldimethyläther:* Die Herstellung einer 0.05 bis 0.15 *m* Lösung erforderte 12–30 Stdn. Im Autoxydat wurden gefunden: Anthracen 68–28, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 66–39, organ. gebundener akt. Sauerstoff 18–35 Mol-%.

*Lithium-anthracen in Glykoldimethyläther:* Eine 0.07 *m* Lösung von Li<sub>2</sub>-Anthracen wurde vom überschüss. Lithium abgehebert und mit äquimolaren Mengen Anthracen bis zur völligen Lösung (30 Min.) verrührt. 100ccm enthielten 2.5 g Anthracen in Form des Addukts (vgl. die Tab.). Im Autoxydat wurden gefunden: Anthracen 80–70, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 34–21, organ. gebundener akt. Sauerstoff 10–20 Mol-%.

*Dilithium-9.10-dimethyl-anthracen in Glykoldimethyläther:* Die Herstellung einer 0.2 *m* Lösung erforderte 20–30 Stdn. Im Autoxydat wurden gefunden: Dimethylanthracen 63–48, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 74–66, organ. gebundener akt. Sauerstoff 23–42 Mol-%.

Der alkohol. Extrakt wurde i. Vak. zur Trockne gebracht, in wenig Benzol aufgenommen und mit Benzin versetzt. Im Verlauf von 20 Stdn. schieden sich bei 0° farblose Prismen, vermutlich 9-Hydroperoxy-9.10-dimethyl-9.10-dihydro-anthracen (IV), in einer Menge ab, die 3–6% des ermittelten akt. Sauerstoffs entsprach, Schmp. 165° (Gasentwicklung aus der Schmelze, bei vorsichtigem Erhitzen Verkohlen, ohne zu schmelzen), Mol.-Gew. (Benzol) 238 (ber. für C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub> 240), Jodausscheidung aus KJ und Eisessig 95% d. Th.; mit Eisenpentacarbonyl erfolgte stürmische Reaktion. Das Hydroperoxyd war mit 50-proz. Kalilauge nicht aus benzol. Lösung zu extrahieren und zeigte keine Zersetzung, ebenfalls nicht bei 6stdg. Erwärmen einer 0.2-proz. benzol. Lösung auf 70°. Nach 5stdg. Schütteln einer 3-proz. benzol. Lösung mit 0.05 *n* HCl war in der Säure kein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nachweisbar, der Gehalt der benzol. Lösung an akt. Sauerstoff war unverändert.

9-Hydroperoxy-9.10-dihydro-anthracen (I): 9.10-Dihydro-anthracen (II) wurde aus Anthracen durch Umsetzen mit Natrium und tert.-Butanol erhalten<sup>28)</sup> und aus Toluol sowie Eisessig umkristallisiert (Schmp. 108°). Über eine intensiv gerührte 20-proz. Lösung in Benzol (thiophenfrei, Merck) wurde 100 Stdn. lang bei 40° Sauerstoff geleitet. Durch Einengen der Lösung (51% d. Th. akt. Sauerstoff-Gehalt) wurden 35% d. Th. rohes I abgeschieden. 7.7 g, aus 50ccm siedendem Benzol umkristallisiert, ergaben 5.6 g reines I, Schmp. 118° (Gasentwicklung aus der Schmelze), Gehalt an akt. Sauerstoff 100% d. Th. Die Autoxydation von geschmolzenem Dihydroanthracen bei 110° lieferte Anthrachinon neben sehr wenig Hydroperoxyd.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (212.2) Ber. C 79.24 H 5.70 Gef. C 79.10 H 5.86 Mol.-Gew. 220 (Benzol)

2.12 g (10mMol) I, gelöst in 50ccm Eisessig, wurden unter Kühlen und Schütteln mit 10ccm 45-proz. wäBr. KJ versetzt. Nach 30 Min. wurde das entstandene Jod mit Thiosulfat reduziert und das Gemisch nach Zugabe von 200ccm Wasser mit Benzol extrahiert. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand 12 Stdn. mit 200ccm siedendem Alkohol behandelt. Nach Erkalten kristallisierten 1.35 g (75% d. Th.) Anthracen aus (Schmp. 207°, Misch-Schmp. keine Depression).

*Dilithium-anthracen in Tetrahydrofuran:* Eine 0.15 *m* Lösung wurde bei +10° innerhalb einer Stde. hergestellt und sofort autoxydiert: Anthracen 90, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 88, organ. gebundener akt. Sauerstoff 9 Mol-%.

Eine 0.3 *m* Lösung des Adduktes wurde nach 7tägigem Aufbewahren autoxydiert. Der reichlich entstandene, blutrote, schlammige Bodensatz entfärbte sich dabei wesentlich langsamer als die überstehende purpurviolette Lösung. Gefunden wurden: Anthracen 15, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 27, organ. gebundener akt. Sauerstoff 49 Mol-%.

*Zersetzung von Tetrahydrofuran durch Dilithium-anthracen:* Eine von Lithiumresten befreite 0.25 *m* Lösung des Adduktes in Tetrahydrofuran wurde 5 Stdn. im Sieden gehalten, mit

<sup>28)</sup> Amer. Pat. 2473997; C. A. 43, 7510 [1949].



Wasser versetzt und das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgetrieben. Im verbliebenen Wasser wurde der Säureverbrauch ermittelt, das rückständige Öl abgetrennt und bei 0.1 Torr getrocknet: 122 mg Rückstand/mMol HCl-Verbrauch. Eine 2 Wochen aufbewahrte Lösung wurde hydrolysiert und ebenso behandelt: 118 mg Rückstand/mMol HCl (ber. für II 90 mg, für V 126 mg).

23.9 g des letztgenannten Rückstandes wurden mit 25 g Phthalsäure-anhydrid und 75 ccm Benzol 1 Stde. im Sieden gehalten (nur primäre Alkohole reagieren in dieser kurzen Zeit mit dem Anhydrid<sup>29)</sup>), nach Erkalten mit 500 ccm Äther vermischt und mit 1 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> extrahiert. Die äther. Lösung hinterließ 3.8 g unreines II, nach Umkristallisieren aus Alkohol 2.1 g (Schmp. 104–105°, Misch-Schmp. 106–107°). Die Natriumcarbonatlösung (rd. 1 l) wurde mit 100 g 50-proz. Kalilauge versetzt, 12 Stdn. bei 100° gehalten und bei 20° mit Äther extrahiert. Der Extrakt hinterließ 20.2 g V als zähes hellblaues Öl:

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub> (252.3) Ber. C 85.68 H 7.99 Gef. C 85.74 H 7.94 Mol.-Gew. 240 (Benzol)

Die Prüfung auf olefinische Doppelbindungen mit Quecksilber(II)-acetat<sup>30)</sup> und Brom in Eisessig verlief negativ. Mit äquimolaren Mengen Schwefel entwickelten sich in 3 Stdn. bei 170–190° 80–90% d. Th. Schwefelwasserstoff (bei Dihydroanthracen ebenfalls). Der Verbrauch von Phthalsäure-anhydrid in Pyridin bei 1stdg. Erhitzen auf 80°<sup>29)</sup> betrug 103% d. Th., der von Acetanhydrid<sup>31)</sup> 99% d. Th.

*Dinatrium-stilben in Tetrahydrofuran:* Eine 0.3 m Lösung wurde bei –30 bis –5° innerhalb von 2 Stdn. hergestellt und sofort autoxydiert: 98 Mol-% Stilben (Schmp. 117 bis 119°, Misch-Schmp. 119–121°), 97 Mol-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 1 Mol-% organ. gebundener akt. Sauerstoff.

*Dilithium-tetraphenyläthylen in Tetrahydrofuran:* Eine 0.15 m Lösung wurde bei –10° innerhalb von 2½ Stdn. hergestellt und sofort autoxydiert: 97 Mol-% Tetraphenyläthylen (Schmp. 215°, aus Eisessig 220°), 90 Mol-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4 Mol-% organ. gebundener akt. Sauerstoff.

<sup>29)</sup> Vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 2, S. 356.

<sup>30)</sup> R. W. MARTIN, Analytic. Chem. 21, 921 [1949].

<sup>31)</sup> C. L. OGG, W. L. PORTER und C. O. WILLITS, Analytic. Chem. 17, 394 [1945].

## MAXIMILIAN ZANDER

### 1.2;3.4;5.6;7.8-Tetra-[naphthylen-(1.8)]-anthracen

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG., Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 27. April 1959)

Diacenaphthyliden (I) reagiert mit *p*-Benzochinon zu dem Chinon III. Hieraus wird durch Reduktion der tiefgrüne Kohlenwasserstoff 1.2;3.4;5.6;7.8-Tetra-[naphthylen-(1.8)]-anthracen (VI) erhalten. Aus I und Naphthochinon-(1.4) bildet sich das Di-naphthylen-anthrachinon (IX).

Das aus Acenaphthylen leicht zugängliche Diacenaphthyliden (I)<sup>1)</sup> reagiert mit *para*-Benzochinon in siedendem Xylol mit guter Ausbeute zum 1.2;3.4;5.6;7.8-Tetra-[naphthylen-(1.8)]-anthrachinon (III).

<sup>1)</sup> J. DOLIŃSKI und K. DZIEWOŃSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1917 [1915].