

12. H. Hock und W. Susemihl: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen: Über ein durch Autoxydation erhaltenes Tetrahydro-naphthalin-peroxyd (I. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Kohle-Chemie an d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1932.)

Während Tetralin unmittelbar nach der Destillation wasserhell ist, nimmt es in Berührung mit Luft allmählich eine gelbliche Farbe an, die sich im Laufe der Zeit vertieft¹⁾. Diese Verfärbung tritt auch bei chemisch reinem Tetralin auf, wenn es nicht in absolut luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. Gleichzeitig erfolgt eine Veränderung seines Verhaltens gegenüber chemischen Reagenzien (konz. H_2SO_4 ²⁾, Eisenpentacarbonyl³⁾, Xanthogenat⁴⁾ usw.), was auf einen Autoxydations-Vorgang schließen läßt.

Die Einwirkung von Eisenpentacarbonyl auf autoxydiertes Tetralin wurde von dem einen von uns (Hock) schon früher im Zusammenhang mit Arbeiten über Eisencarbonyl beobachtet. A. Mittasch³⁾ bezeichnet es als ein vorzügliches und außerordentlich empfindliches Reagens für den Nachweis von Peroxyden in Kohlenwasserstoffen, so auch in Tetralin. Frisch destilliertes, wenige Tage der Luft ausgesetztes Tetralin reagiert damit unter starker Wärme-Entwicklung, Dunkelrotfärbung und Kohlenoxyd-Abgabe. Zur annähernden Feststellung des Oxydations-Grades höher autoxydierter Lösungen eignet sich jedoch besser die von uns gefundene Einwirkung von Xanthogenat.

Zur Darstellung des Peroxyds setzten wir technisches Tetralin von den Deutschen Hydrierwerken, Rodleben unter den verschiedensten Bedingungen dem Angriff der Luft aus und gelangten schließlich durch eine ganz einfache Methode⁴⁾ zu hoch autoxydierten Lösungen. Aus diesen konnten wir nach zahlreichen Versuchen einen festen, ausgezeichnet kristallisierenden Körper isolieren, der die vorerwähnten peroxydischen Eigenschaften zeigte und sich bei näherer Untersuchung als ein Tetrahydro-naphthalin-peroxyd erwies, das durch Addition von 1 Mol Sauerstoff an 1 Mol Tetralin gebildet wird: $\text{C}_{10}\text{H}_{12} + \text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Nach Angaben über den Reinheitsgrad des technischen Tetralins⁵⁾ ist eine Sauerstoff-Aufnahme durch etwa mit anwesende Dihydro-naphthaline⁶⁾ unwahrscheinlich. Die Feststellung von Straus und Lemmel⁷⁾, daß letztere nicht autoxydabel sind, konnten wir zudem bestätigen.

Die bisher näher untersuchten Umsetzungen des Peroxyds führen zu bekannten Verbindungen, aus denen auf seine Konstitution geschlossen werden kann. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat ergibt Hydrozimt-*o*-carbonsäure, die Reduktion *ac*-Tetrahydro- α -naphthol und die Einwirkung von Natronlauge in der Wärme α -Keto-tetrahydro-naphthalin. Geht man von der üblichen, einen Benzolkern enthaltenden Tetralin-Formel aus, so müßte sich auf Grund genannter Reaktionen das

¹⁾ Bamberger u. Kitschelt, B. **23**, 1561 [1891]; Weger, B. **36**, 312 [1903]; vergl. dageg. v. Braun u. Deutsch, B. **45**, 1270 [1912].

²⁾ Weger, B. **36**, 310 [1903].

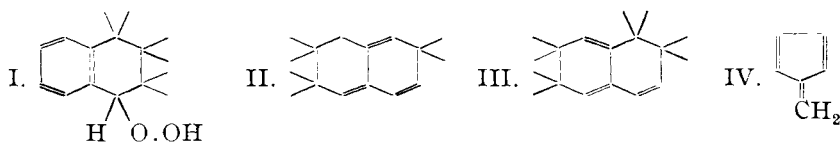
³⁾ Mittasch, Ztschr. angew. Chem. **41**, 829 [1928].

⁴⁾ s. Beschreibung der Versuche.

⁵⁾ Es soll lediglich noch wenig unverändertes Naphthalin enthalten.

⁶⁾ v. Braun u. Deutsch, B. **45**, 1271 [1912]. ⁷⁾ B. **54**, 29 [1921].

aufgenommene Mol Sauerstoff zwischen das α -Kohlenstoffatom des hydrierten Kerns und das daran sitzende Wasserstoffatom eingeschoben haben, woraus sich die Struktur I ergibt.



Mit dieser Konstitution würde gleichzeitig die auffallend leichte Löslichkeit des Peroxyds in verd. Lauge unter Bildung eines einbasischen Salzes im Einklang stehen. Nach den Anschauungen über die Autoxydierbarkeit von Kohlenwasserstoffen dürfte indessen ein den Benzolkern enthaltendes Tetralin nicht autoxydabel sein. Eine Sauerstoff-Addition an eine der 3 Doppelbindungen des Benzolkerns, die man als erste Stufe annehmen müßte, läßt sich mit dem gesättigten Charakter des Benzolkerns und dem diesbezüglichen Verhalten des Benzols selber nicht vereinbaren.

Die Sauerstoff-Aufnahme des Tetralins dürfte sich nur aus der Existenz isomerer Tetrahydro-naphthaline erklären lassen, bei denen sich die Doppelbindungen auf beide Kerne verteilen⁸⁾. Die Bildung derartiger an beiden Kernen anreduzierter Naphthaline ist nach den Beobachtungen von Willstätter und King⁹⁾ bei der Reduktion des Naphthalins in Gegenwart von Platin sehr wohl möglich. Während nämlich die Wasserstoff-Absorption der beiden Dihydro-naphthaline bei der Reduktion nach der Willstätterschen, besser noch bei Anwendung der Skitaschen Methode¹⁰⁾, nach der Aufnahme von 1 Mol merklich langsamer verläuft bzw. stehen bleibt, wird Naphthalin unter denselben Bedingungen ohne Zwischenstufe lediglich zum dekahydrierten Kohlenwasserstoff reduziert. Im letzteren Falle müssen daher derartige, an beiden Kernen anreduzierte Kohlenwasserstoffe angenommen werden, die schneller weiterreduziert werden, ehe sie sich unter Bildung eines aromatischen Kerns stabilisieren.

Aus der Autoxydierbarkeit der Tetrahydro-naphthaline und dem genannten Verhalten des Naphthalins und seiner beiden Dihydro-derivate haben Straus und Lemmel¹⁰⁾ bereits auf die Möglichkeit der Existenz isomerer Tetrahydro-naphthaline geschlossen, ohne jedoch experimentelle Beweise bringen zu können.

Was nun die Konstitution des unserem Peroxyd zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs anbetrifft, so steht auf Grund der Umsetzungen des Peroxyds fest, daß sich das Sauerstoff-Molekül an eine zwischen einem α - und β -Kohlenstoffatom befindliche Doppelbindung anlagert. Für die Verteilung der restlichen zwei Doppelbindungen auf die beiden Kerne bestehen theoretisch 11 Möglichkeiten; sicherlich wird es sehr schwierig sein, die Konstitution des Tetralins auf chemischem Wege restlos aufzuklären, zumal nach unserer Ansicht mit einer Tautomerie zu rechnen ist. Vermutlich wird ein Gleichgewicht zwischen zwei oder sogar mehreren Formen bestehen, und wahrscheinlich geht die Bildung des Peroxyds von einer Form des Tetrahydro-naphthalins aus, die zwei gekreuzte Doppelbindungen enthält, also

⁸⁾ G. Schroeter, Ztschr. physiol. Chem. **101**, 266 [1913]; vergl. Straus u. Lemmel, B. **54**, 29 [1921].

⁹⁾ B. **45**, 529 [1913].

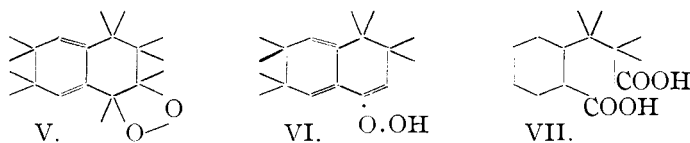
¹⁰⁾ Straus u. Lemmel, B. **54**, 28 [1921].

von einem Typ¹¹⁾, der bekanntlich sehr reaktionsfähig ist. Eine solche Struktur würde gewisse Ähnlichkeit mit der des Fulvens zeigen, aus dessen Dimethyl-Derivat sich durch Autoxydation ein wohl definiertes Peroxyd mit 2 Mol Sauerstoff erhalten läßt¹²⁾.

Es kämen alsdann für das autoxydable Tetralin nur noch die beiden Formeln II und III in Frage, denen die Formel des Fulvens (IV) gegenübergestellt ist. Die Aufnahme von nur 1 Mol Sauerstoff müßte dem Umstand zuzuschreiben sein, daß beim Tetralin, im Gegensatz zum Fulven, nur eine gewöhnliche, den beiden cyclischen Fulven-Doppelbindungen entsprechende Doppelbindung vorliegt, während die andere gleichzeitig mit dem zweiten Kern in Verbindung steht.

Wir möchten der Formel III den Vorzug geben, da die Sauerstoff-Aufnahme des nur eine Doppelbindung enthaltenden Kerns in Analogie zur Sauerstoff-Aufnahme des Tetrahydro-benzols stehen würde, die Zelinsky und Borissow¹³⁾ untersucht haben, ohne allerdings das Peroxyd als solches isolieren zu können. Zudem enthält diese Formel bereits in höherem Maße das Struktur-Gerippe des Peroxyds und seiner Umsetzungsprodukte.

Unter Zugrundelegung der Formel III des isomeren Tetrahydro-naphthalins würde sich durch Anlagerung von 1 Mol Sauerstoff zunächst das Produkt V bilden, das sich unter Wanderung zweier Wasserstoffatome und Verlegung der Doppelbindung direkt oder vielleicht über einen intermediär anzunehmenden Körper (VI) zu I stabilisiert. Falls man also von



der gebräuchlichen Tetralin-Formel ausgeht, käme die ganze Reaktion in der Tat darauf hinaus, daß sich das Sauerstoff-Molekül zwischen ein α -Kohlenstoffatom des hydrierten Kerns und das daransitzende Wasserstoffatom einschleibt (s. o).

Wir hoffen, unsere obige Ansicht über den Verlauf der Autoxydation demnächst auf spektrographischem Wege stützen zu können; unsere Auffassung über die Konstitution des Peroxyds konnten wir bereits auf refraktometrischem Wege belegen.

Für ein einseitig substituiertes Wasserstoffsperoxyd gemäß Formel I, von der sich zweifellos das Natriumsalz ableitet, spricht die Möglichkeit, aus dem Salz durch Ansäuern wiederum dasselbe krystallinische Produkt vom Schmp. 56° zu erhalten. Eine Rückbildung des gleichen Körpers wäre kaum denkbar, wenn dem Peroxyd die Formel V zugrunde läge.

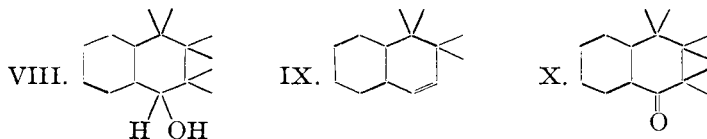
Auch die oben genannten Umsetzungen des Tetralin-peroxyds lassen sich mit der Strukturformel I am besten erklären. Der oxydative Abbau des Peroxyds zur Hydrozimt-*o*-carbonsäure (VII) erfolgt unter Ringsprengung zwischen dem substituierten α -Kohlenstoffatom und dem benachbarten β -Atom. Bei der Reduktion zum *ac*-Tetrahydro- α -naphthol (VIII) ist eine Spaltung des Peroxyds unter Entstehung von

¹¹⁾ s. Henrich, Theorien d. organ. Chemie, 5. Aufl., S. 53.

¹²⁾ Engler u. Frankenstein, B. 34, 2933 [1901].

¹³⁾ B. 63, 2362 [1930].

Wasserstoffsuperoxyd anzunehmen; letzteres setzt alsdann aus Jodwasserstoff die entsprechende Menge Jod in Freiheit. Erfolgt die Reduktion nicht unter ganz gelinden Bedingungen, so spaltet sich aus dem Reduktionsprodukt leicht Wasser ab, und es entsteht 1.2-Dihydro-naphthalin (IX), das sich in fast quantitativer Ausbeute beim Erhitzen des Alkohols (VIII) über



geschmolzenem Kali bildet. Die Einwirkung von Natronlauge auf das Peroxyd in der Wärme unter Entstehung des α -Keto-tetrahydro-naphthalins (X) geht unter Abspaltung von Wasser (bzw. Natronlauge) vor sich.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Tetralin-peroxyds.

Man leitet durch technisches Tetralin (z. B. 1 l), das im Wasserbade auf etwa 75° gehalten wird, 50–60 Stdn. einen ziemlich lebhaften, einigermaßen gut verteilten Luftstrom, der zur Verminderung der Verdampfungsverluste durch einen Rückflußkühler entweicht¹⁴). Schon nach kurzer Zeit färbt sich das Tetralin gelb und reagiert mit festem Natrium-xanthogenat (wesentlich langsamer auch mit Bisulfit) unter Wärme-Entwicklung. Nach obiger Behandlungs-Dauer erhält man, bezogen auf das Anfangs-Volumen, etwa 80% oxydierte Lösung; 2 ccm derselben, mit 0.25 g Xanthogenat verrieben, ergeben etwa 45–65° Temperatur-Erhöhung, gleichzeitig ist die Dichte der Lösung von 0.971–0.972 auf etwa 0.992–1.017 (15°) gestiegen.

Längere Luft-Behandlung liefert zwar schon infolge fortschreitender Verdampfung stärker autoxydierte Lösungen, wobei aber die Gefahr einer teilweisen Umwandlung des Peroxyds unter Bildung saurer Produkte besteht. Aus solchen meist gelbbraun gefärbten Lösungen, die oft Temperatur-Steigerungen von 80–100° zeigten, ließ sich das Peroxyd entweder gar nicht oder nur recht unvollständig gewinnen. Übrigens rührt die Gelbfärbung der oxydierten Lösungen nicht vom Peroxyd, sondern offenbar von dessen Zersetzungsprodukten her, da reines Tetralin-peroxyd in frisch destilliertem Tetralin eine farblose Lösung ergibt. Die Intensität der Färbung, die übrigens auch bei chemisch reinem Tetralin auftritt, ist daher kein absoluter Maßstab für den Peroxyd-Gehalt.

Aus den so behandelten Lösungen wird der größte Teil des unveränderten Tetralins (etwa $\frac{4}{5}$ des Volumens) bei etwa 50–60° und 1–2 mm (Wasserbad-Temperatur ca. 75°) in einer lediglich Glasschliffe enthaltenden Apparatur abdestilliert. Der heiß ausgegossene Rückstand beginnt nach längerem Stehen, schneller bei Abkühlung auf 0° oder darunter, zu kristallisieren. Das auf einem Fritten-Trichter abgesaugte rohe Peroxyd wird auf Ton abgepreßt und entfällt in einer Ausbeute von etwa 15–17% vom Gewicht der oxydierten Lösung. Schmp. des Rohproduktes ca. 52°.

¹⁴) Die Apparate-Teile werden mit Korkstopfen verbunden, da Gummistopfenquellen und die in Lösung gehenden Anteile oftmals das nachherige Auskristallisieren des Peroxyds verhindern.

Höhere Temperaturen, d. h. geringeres Vakuum beim Destillieren, führen oftmals zu Zersetzungen unter Bildung ausgesprochen saurer, nicht näher untersuchter Produkte. Der zwar stark peroxyd-haltige, sehr zähflüssige Destillations-Rückstand läßt sich alsdann nicht zur Krystallisation bringen. Aus dem abdestillierten peroxyd-freien Tetralin können bei gleichen Ausbeuten jeweils weitere Peroxyd-Mengen hergestellt werden.

Eine wesentliche Beschleunigung der Autoxydation bei gewöhnlicher Temperatur ließ sich weder durch künstliche Belichtung, noch durch Kontaktsubstanzen, selbst bei erhöhtem Sauerstoff-Druck, erreichen; lediglich bei Zusätzen von aktiver Kohle und Sauerstoff-Drücken von 20–30 Atm. erhielten wir im Schüttel-autoklaven hoch-autoxydierte Lösungen und konnten hieraus bereits vor mehr als Jahresfrist größere Mengen krystallisiertes Peroxyd gewinnen. Die Erfahrung jedoch, daß aktive Kohle oftmals auch Zersetzungen veranlaßt, und die Feststellung, daß sich das Peroxyd erst bei höherer Temperatur zersetzt, führten zu der obigen einfachen und rationellen Darstellungsweise.

Eigenschaften und Verhalten des Peroxyds.

Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verhältnismäßig viel Petroläther ist das Peroxyd vollkommen rein und bildet lange, farblose, sternförmig gruppierte, doppelbrechende, fast geruchlose Nadeln. Schmp. 56°.

0.3965 g Sbst.: 1.0585 g CO₂, 0.2695 g H₂O. — 0.155 g Sbst.: 16 ccm n/10-Na₂S₂O₃. — 0.1375 g Sbst. in 17.640 g Benzol: Δ = 0.242°. — 0.0010 g Sbst. in 0.0100 g Campher: Δ = 24.3°.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.25, H 7.3, aktiv. O 9.7, Mol.-Gew. 164.

Gef. „ 72.8, H 7.0, „ O 8.3, „ 164, 153.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurde die Substanz in 20 ccm Eisessig gelöst. Die nach 24-stdg. Stehen vorgenommene Titration des abgeschiedenen Jods ergab gegenüber der Blindprobe einen Mehrverbrauch von 16.0 ccm n/10-Natriumthiosulfat-Lösung. Der für den aktiven Sauerstoff gefundene Wert mit 85 % d. Th. ist infolge von auch nach 24-stdg. Stehen noch vorhandenen unzersetzten Peroxyds zu niedrig.

Thermisches Verhalten: Reines Peroxyd ist beim vorsichtigen Erhitzen auf etwa 120–125° kurze Zeit beständig. Bei etwa 130° tritt Gelbfärbung und Wasser-Abspaltung (vermutlich unter Bildung des Ketons) ein, beim Überhitzen Verpuffung.

Der Körper ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich, spielend leicht in Äther, woraus beim langsamen Verdunsten zentimeterlange Krystalle erhalten werden. Auch Wasser scheint etwas zu lösen, wobei die Lösung gegen Lackmus höchstenfalls ganz schwach saure Reaktion zeigt, die auch in wäbrig-alkohol. Lösung noch nicht ganz eindeutig ist. Besonders kennzeichnend ist die vollständige Löslichkeit in 2/1-n. Natronlauge unter Salzbildung (s. unt.); die im allgemeinen schwach gelb gefärbte Lösung ist bei Verwendung von ganz reinem Peroxyd wasserhell. Sehr leicht lösen auch organische Basen, wie Pyridin und Anilin, ebenso flüssiges Ammoniak, wobei nach Verdunstung des Überschusses eine feste gelbliche Masse zurückbleibt. Auch Barium- und Calciumhydroxyd bewirken Salzbildung. Titan-sulfat-Lösung wird nach längerem Stehen gelb gefärbt, augenblicklich jedoch nach vorherigem Erwärmen des Peroxyds mit verd. Schwefelsäure. Bei der oben erwähnten Reaktion peroxyd-haltiger Tetralin-Lösungen mit Eisen-carbonyl tritt tief dunkelrote Färbung auf, die auf einer kolloidalen Lösung des gebildeten Eisenoxys beruht, das nach Zugabe von Petroläther

in kurzer Zeit ausflockt. Peroxyd in Chloroform färbt sich mit Zinn-tetrachlorid violett, mit konz. Schwefelsäure rotviolett, Färbungen, wie sie ähnlich beim Ergosterin-peroxyd¹⁵⁾ festgestellt worden sind. Mit wasserfreiem Zinkchlorid auf 50° erwärmt, erfolgt sehr heftige Verpuffung, ebenso beim Verreiben mit festem Natrium-xanthogenat bei gewöhnlicher Temperatur.

Oxydation des Peroxyds: 8 g Peroxyd werden in soviel Eisessig gelöst, daß die Lösung beim Verdünnen mit Wasser auf 500 ccm klar bleibt. Unter ständigem Rühren gibt man eine wäßrige Lösung von 16 g Permanganat (ber. für 3 O) tropfenweise zu, wobei man auf 7–10° abkühlt und jeweils wartet, bis die rote Farbe verschwunden ist. Der abgeschiedene Braunstein wird mit Bisulfit gelöst und die angesäuerte Lösung alsdann mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird der Äther abdestilliert, bis sich in der Hitze Krystalle abzuschneiden beginnen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser, das erste Mal unter Zusatz von Tierkohle, erhielten wir einen prächtig krystallisierten Körper, der sich auf Grund seines Schmelzpunktes und seiner Krystallform als Hydrozimmt-*o*-carbonsäure erwies: Lange, dünne Prismen, die unregelmäßig durcheinander wachsen; Schmp. 166–167°.

Reduktion des Peroxyds: 10 g Peroxyd werden in wenig Eisessig gelöst, mit Wasser soweit verdünnt, als ohne Abscheidung des Peroxyds möglich ist, und mit überschüssigem Kaliumjodid versetzt. Nach 24-stdg. Stehen wird das abgeschiedene Jod mit etwa $\frac{1}{1-n}$. Natriumthiosulfat-Lösung entfernt, das entstandene Öl aus der mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzten Lösung in Äther aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt. Man trocknet über Natriumsulfat und destilliert den Äther ab, wobei ein gelbes bis braungelbes Öl hinterbleibt, das sich bei einem Druck von 0.6 bis 0.8 mm und 99–100° (Ölbad 115°) unzersetzt destillieren läßt. Zur Identifizierung wurde die sehr glatt verlaufende Überführung des Alkohols, der mit metallischem Natrium in absol. Äther lebhaft Wasserstoff entwickelt, mit Phenyl-isocyanat in das entsprechende Urethan herangezogen, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 122–123° schmilzt. Auf Grund des Schmelzpunktes und seiner Krystallform (kurze, radialstrahlig angeordnete Nadeln) erwies es sich als das Phenyl-urethan des *ac*-Tetrahydro- α -naphthols¹⁶⁾.

Auch die Reduktion des Peroxyds in verdünntem Methylalkohol durch langsame Zugabe stark verdünnter wäßriger Bisulfit-Lösung unter Kühlung führt zum *ac*-Tetrahydro- α -naphthol, das sich aus der alsdann mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzten Lösung durch Wasserdampf übertreiben und so in reinem Zustande gewinnen läßt. Diese recht einfache Darstellungsweise des Alkohols ergibt fast quantitative Ausbeuten.

Nach dem Trocknen über Natriumsulfat bei gewöhnlichem Druck destilliert, spaltet der Alkohol teilweise Wasser ab unter Bildung von 1,2-Dihydro-naphthalin, das an dem Schmp. seines nach der Vorschrift von Straus und Lemmel¹⁷⁾ dargestellten Dibromids erkannt wurde (Schmp. 73°), das mit dem Dibromid des durch Reduktion des Naphthalins nach den

¹⁵⁾ Windaus u. Brunken, A. **460**, 228 [1928].

¹⁶⁾ Straus u. Röhrbacher, B. **54**, 57 [1921].

¹⁷⁾ B. **46**, 237 [1913].

gleichen Autoren¹⁸⁾ erhaltenen 1.2-Dihydro-naphthalins keine Depression ergibt, im Gegensatz zur Mischprobe mit dem Dibromid des 1.4-Dihydro-naphthalins (Schmp. ca. 45°).

Die Wasser-Abspaltung erfolgt glatt und fast vollkommen beim Erhitzen über frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd, worauf mit Wasserdampf übergetrieben wird, eine Methode, die zur Darstellung des 1.2-Dihydro-naphthalins aus *ac*-Tetrahydro- β -naphthol benutzt worden ist¹⁹⁾.

Einwirkung von Natronlauge in der Wärme: Die Lösung des Peroxyds in wäßrigen Alkalien, am besten in 2-/*n*. Natronlauge (s. o.), beginnt sich beim Erwärmen auf etwa 60° unter Trübung und langsamer Ölabscheidung zu zersetzen, wobei die Reaktionswärme die Temperatur bis zum Siedepunkt steigert. Zweckmäßig wird sie bei beginnender Zersetzung durch Abkühlung auf 60—70° gehalten. Das nach dem Ansäuern mit Äther aufgenommene, über Natriumsulfat getrocknete, nach Entfernung des Äthers rötlich gefärbte Öl geht bei 98—99° und 0.9—1 mm farblos über. Ausbeute ca. 70% d. Th. Zur besseren Reinigung kann das Öl aus der vorher stark verdünnten Lauge auch mit Wasserdampf übergetrieben werden.

Das entstandene α -Keto-tetrahydro-naphthalin wurde durch sein nach der Vorschrift von Straus und Rohrbacher²⁰⁾ dargestelltes Oxim charakterisiert. Schmp. nach 1-maligem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol 103°. Prachtvolle, farnkraut-artig gruppierte Krystalle.

Natriumsalz: Löst man das Peroxyd in der Kälte in etwas höher konzentrierter Natronlauge, so fällt das Natriumsalz aus. Man fügt zu 3 g Peroxyd etwa 20 ccm 22-proz. Lauge, wobei unter Erwärmung vorübergehend vollkommene Lösung eintritt und unmittelbar darauf Salz-Abscheidung erfolgt (zuweilen erstarrt die ganze Masse). Dabei färbt sich das Produkt rötlich, und gleichzeitig tritt ein eigentümlicher Geruch auf, der auf geringer Zersetzung, vermutlich unter Bildung von Keton, beruht. Das ausgefallene Salz wird auf einem Fritten-Trichter scharf abgesaugt und nach dem Abpressen auf Ton mit wenig Alkohol, dann wiederholt mit Äther ausgewaschen. Alle Operationen müssen möglichst schnell erfolgen, da das Natriumsalz an der Luft außerordentlich leicht zerfließt. Feine, gut ausgebildete, doppelbrechende Nadeln, fast reinweiß bis schwach gelblich.

0.1630 g Sbst.: 0.0528 g Na_2SO_4 . — Gef. Na 10.4.

Sofern das Salz, dessen Umkrystallisierung ohne Zersetzung nicht möglich war, ganz rein gewesen ist, würde es der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\cdot\text{CO Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ (ber. Na 10.4) entsprechen. Jedenfalls dürfte der Ersatz des Wasserstoffs im Wasserstoffsperoxyd-Rest durch Natrium hierdurch sichergestellt sein. Das Salz ist unter Hydrolyse und damit verbundener schwacher Trübung sehr leicht in Wasser löslich, ebenso in Alkohol, nicht löslich in Äther. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung wird das Peroxyd vom Schmp. 56° zurückgebildet (Mischprobe ergab keine Depression).

Spektrochemische Untersuchung: Die Bestimmungen wurden dankenswerter Weise auf Veranlassung von Hrn. v. Auwers durch Hrn. Dr. Wunderling ausgeführt. Es ergaben sich im Dampf von Äthylalkohol:

$d_4^{18.5} = 1.0988$; $n_D = 1.53893$, $n_{\text{He}} = 1.54471$, $n_{\beta} = 1.55473$ bei 78.8° (n_{γ} konnte nicht bestimmt werden).

¹⁸⁾ B. 54, 32 f. [1921].

¹⁹⁾ Bamberger u. Lodter, B. 23, 208 [1890]; ferner Straus u. Lemmel, B. 54, 34 [1921].

²⁰⁾ B. 54, 57 [1921].

Zur Berechnung der theoretischen Mol-Refraktionen und -Dispersionen des Peroxyds wurden die aus dem Methyl-hydroperoxyd²¹⁾ errechneten Äquivalente der Peroxyd-Gruppe verwendet:

| Für O ₂ | M _α = 3.914, | M _D = 3.915, | M _β - M _α = 0.046 |
|---|-------------------------|-------------------------|---|
| Ber. für C ₁₀ H ₁₂ (OO) $\frac{1}{3}$ | 46.21, | 46.49, | 0.98 |
| Gef. | <u>46.78,</u> | <u>47.20,</u> | <u>1.13</u> |
| EM | + 0.57 | + 0.71 | + 0.15 |
| E _Σ | + 0.35 | + 0.43 | + 0.15 %. |

Bringt man an den vorstehenden Werten die erforderliche Temperatur-Korrektur an — für E_{Σ_α} und E_{Σ_D} etwa —0.15 bis —0.20 —, so stimmen die Zahlen völlig mit den spez. Exaltationen des Tetralins²²⁾: E_{Σ_α} = + c.23, E_{Σ_D} = + 0.25, E(Σ_β - Σ_α) überein. Dies stimmt im Einklang mit der für das Peroxyd aufgestellten Formel.

13. Max Ulmann und Kurt Hess: Über den Einfluß der Temperatur auf den Lösungs-Zustand methylierter Kohlenhydrate.

(Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Blu.-Dahlem.)

(Eingegangen am 10. Dezember 1932.)

Aus einer vorangehenden Mitteilung¹⁾ geht hervor, daß ein großer Einfluß von Substanz-Konzentration und Wasserstoff-ionen-Konzentration auf den Lösungs-Zustand der methylierten Cellotriose (Hendekamethyl-cellotriose²⁾) besteht.

Nur bis zu einer Konzentration von etwa 0.3 % (p_H = 4.0) entspricht der osmotische Druck einer wäßrigen Lösung dieses Zuckers dem van't Hoff'schen Gesetz (P/c = K), während bei höheren Konzentrationen der Druck langsamer als von der Theorie verlangt wird, zunimmt. Aber auch unterhalb dieser Konzentration bleibt der Lösungs-Zustand der Hendekamethyl-cellotriose nicht konstant, sondern die gelöste Verbindung, für die sich bei 0.3 % ein Mol.-Gew. von 661.4 aus dem beobachteten osmotischen Druck errechnet (theoret. 658.4), zerfällt stufenweise nach Unterschreitung charakteristischer Schwellenwerte der Konzentration: (C₆)₃ → (C₆)₂ + (C₆)₁ → (C₆)₁ + (C₆)₁ + (C₆)₁. Für die Monose-Stufe ist eine Konzentration von etwa 0.15 % (p_H = 4.0) charakteristisch. pH-Änderung nach der alkalischen Seite hin verschiebt die für die einzelnen Lösungs-Zustände charakteristischen Konzentrationen im Sinne kleinerer Substanz-Konzentration. Alle Vorgänge sind reversibel.

Die beobachteten Assoziations-Erscheinungen legten es nahe, zum Vergleich bekannte Methyl-zucker heranzuziehen. Wir berichten im folgenden über das Verhalten von α-Methyl-glucosid. In Tabelle I sind die an wäßrigen Lösungen dieses Zuckers mit Hilfe der Methode der isothermen Destillation³⁾ bestimmten osmotischen Drucke wiedergegeben. Die einzelnen Konzentrationen sind durch fortgesetztes Verdünnen einer Ausgangslösung hergestellt. Temperatur 20°; p_H 4.0—4.5.

²¹⁾ A. Rieche, Alkylperoxyde u. Ozonide, [1931], S. 99—100.

²²⁾ v. Auwers, B. **46**, 2990 [1913].

¹⁾ K. Hess u. M. Ulmann, A. **498**, 77 [1932].

²⁾ K. Freudenberg, B. **63**, 1965 [1930]; A. **494**, 41 [1932]; W. N. Haworth, E. L. Hirst u. H. A. Thomas, Journ. chem. Soc. London **1931**, 824; W. N. Haworth, B. **65**, A 59 [1932]. ³⁾ M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 419 [1931].