

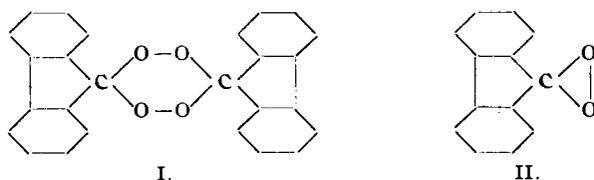
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

73. Jahrg. Nr. 4. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 295—408 — 3. April

48. Georg Wittig und Gustav Pieper: Über das monomere Fluorenon-peroxyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 26. Februar 1940.)

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von inhibierendem Dibiphenylen-äthylen¹⁾ stießen wir auf ein Oxydationsprodukt des Kohlenwasserstoffes, das auf Grund seiner Peroxyd-Eigenschaften zunächst als dimeres Fluorenon-peroxyd I²⁾ angesehen wurde:



Zum Vergleich wurde aus Fluorenon durch Einwirkung von ätherischem Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Phosphorpentoxyd³⁾ das Fluorenon-peroxyd dargestellt, das jedoch andere Eigenschaften als das aus Dibiphenylen-äthylen erhaltene Peroxyd zeigte.

Das Vergleichspräparat bildet gelbe Krystalle, die in der Farbe an das Fluorenon erinnern; es schmilzt jedoch höher als dieses, und zwar bei 108—108.5° ohne Zersetzung. Erst bei etwa 115° beginnt das Peroxyd merklich Sauerstoff zu entwickeln. Nach beendeter Sauerstoffabspaltung, die bei 130° etwa 1 Stde. dauert, liegt der Schmelzpunkt des Zersetzungsproduktes mit 82° bei dem des Fluorenons, mit dem es im Mischschmelzpunkt keine Erniedrigung ergibt.

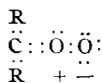
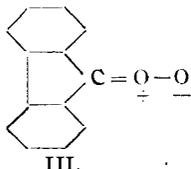
Der Analyse nach hat das Fluorenon bei der Umsetzung mit H₂O₂ ein Sauerstoffatom aufgenommen. Die Mol.-Gew.-Bestimmung, die in Benzol, Phenol und Eisessig kryoskopisch durchgeführt wurde, ergab einwandfrei, daß ein Peroxyd in der monomeren Form vorliegt. Auch die gelbe Farbe wäre mit der Formulierung I eines dimeren Peroxydes nicht in Einklang zu bringen, da die Fluorenone mit Aufhebung der C=O-Doppelbindung in farblose Derivate übergehen. Aus demselben Grunde dürfte aber auch das Formelbild II für das gefundene Peroxyd unzutreffend sein.

¹⁾ G. Wittig u. W. Lange, A. **536**, 266 [1938].

²⁾ Über die tatsächliche Struktur der Verbindung wird später im Rahmen der Autoxydations-Untersuchungen berichtet werden.

³⁾ Nach A. Rieche u. Mitarb., B. **72**, 1937 [1939].

Dagegen steht die Struktur III oder deren Elektronenformel IV mit den Eigenschaften der Verbindung in bester Übereinstimmung:



IV.

Danach handelt es sich um ein Oxoxyd, das hinsichtlich der Bindungsweise des Sauerstoffs mit den Sulfoxyden und Aminoxyden in Parallele zu setzen ist. Diesen Körperklassen gemeinsam ist die „semipolare Bindung“ des Sauerstoffatoms, wonach jene als innere Oxonium-, Sulfonium- und Ammoniumsalze anzusprechen sind. In diesem Zusammenhange sei an die Pyroxoniumsalze und ferner an die tertiären Oxoniumsalze erinnert, die von Meerwein⁴⁾ entdeckt wurden. Für den Charakter eines Betains sprechen schließlich die Löslichkeitsverhältnisse des Oxoxyds, das in Benzol schwerlöslich, dagegen in dem polaren Methanol gut löslich ist, während umgekehrt das Fluorenon in Benzol leicht und in Methanol schwerlöslich ist.

Inzwischen erschien eine Arbeit von Dilthey und Mitarbeitern⁵⁾, wonach Benzophenon bei der Einwirkung von H_2O_2 in stark saurem Medium in Benzoesäure-phenylester übergeht. Die Autoren nehmen an, daß sich zunächst das monomere Benzophenon-peroxyd bildet, da das bekannte dimere Peroxyd des Benzophenons den Ester nicht liefert. In Übereinstimmung mit der Anschauung von Dilthey entsteht aus dem Fluorenon-oxoxyd unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entsprechend das Lacton der 2-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2):



das mit dem nach Graebe und Schestakow⁶⁾ auf anderem Wege gewonnenen Vergleichspräparat keine Schmelzpunktniedrigung gibt. Zum gleichen Lacton gelangt man nach dem Vorgang von Dilthey unmittelbar, wenn man das Fluorenon mit Perhydrol in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure umsetzt.

Der eine von uns hat die vorstehende Mitteilung anlässlich eines Fronturlaubs veröffentlicht, um sich damit eine ungestörte Weiterarbeit auf dem Gebiete der Oxoxyde der Fluorenon-Reihe zu sichern.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Fluorenon-peroxyds.

5 g Fluorenon werden in absol. Äther gelöst und mit der äquivalenten Menge einer über Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung von Wasserstoffperoxyd versetzt. Die Lösung wird durch Ausschütteln von

⁴⁾ Meerwein u. Mitarbb., Journ. prakt. Chem. (N. F.) **154**, 83 [1940].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. (N. F.) **154**, 219 [1940].

⁶⁾ A. **284**, 308 [1895].

Perhydrol mit Äther dargestellt, und ihr Titer mit Kaliumjodid in schwefelsaurer Lösung ermittelt; im vorliegenden Fall wurde eine etwa 1.5-n. Lösung verwendet. Man fügt 1—2 g Phosphorperoxyd hinzu und läßt bei Zimmertemperatur über Nacht im verschlossenen Kölbchen stehen.

Anschließend wird vom Phosphorperoxyd abfiltriert und der Äther verdampft. Den Rückstand krystallisiert man aus siedendem Benzol oder heißem Toluol (nicht über 80°) um. Es scheiden sich beim Abkühlen 2.9 g gelbe, derbe Krystalle vom Schmp. 106—108° aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren liegt der Schmp. bei 108—108.5°.

Das Peroxyd verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel und beim Eintragen in konz. Schwefelsäure.

4.800 mg Sbst.: 13.920 mg CO₂, 1.870 mg H₂O.

C₁₃H₈O₂. Ber. C 79.6, H 4.1. Gef. C 79.1, H 4.4.

Molekulargewichtsbestimmungen.

a) 0.3340, 0.6690 g Sbst. in 26.37, 26.37 g Benzol: Δ = 0.283°, 0.515°.

C₁₃H₈O₂. Ber. Mol.-Gew. 196. Gef. Mol.-Gew. 236, 259.

b) 0.2184 g Sbst. in 4.220 g Phenol: Δ = 1.83°.

Gef. Mol.-Gew. 206.

c) 0.5584 g Sbst. in 31.47 g Eisessig: Δ = 0.338°.

Gef. Mol.-Gew. 204.

Lacton der 2-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2') aus Fluorenon-peroxyd.

0.5 g Fluorenon-peroxyd werden in Eisessig gelöst und mit 10 g konz. Schwefelsäure und 25 g Essigsäureanhydrid unter Kühlung versetzt⁵⁾. Man läßt das Reaktionsgemisch 48 Stdn. im Eisschrank stehen und kann während dieser Zeit eine langsame Gasentwicklung beobachten. Hierauf gießt man in Wasser und kocht kurz auf. Nach dem Ausäthern und Verjagen des Äthers verbleibt ein Rückstand, den man in Natronlauge aufkocht. Man extrahiert mit Äther und erhält nach dem Verjagen des Lösungsmittels etwa 0.3 g Fluorenon, die durch Abspaltung von Sauerstoff entstanden sind.

Die alkal. Lösung wird angesäuert und mit Äther ausgezogen. Man erhält aus dem Äther etwa 0.1 g des gewünschten Lactons, das durch Verunreinigungen etwas bräunlich gefärbt ist. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Äthanol gewinnt man farblose Nadeln vom Schmp. 94—95°. Ein nach Gräbe und Schestakow⁶⁾ aus diazotierter Anthranilsäure und Phenol hergestelltes Vergleichspräparat gab keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem gewonnenen Lacton.

Lacton der 2-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2') aus Fluorenon.

Zu einer unter guter Kühlung hergestellten Oxydationsmischung von 35 g Essigsäureanhydrid, 13 g Perhydrol und 15 g konz. Schwefelsäure fügt man 10 g Fluorenon und läßt 48 Stdn. im Eisschrank stehen. Man arbeitet dann genau so auf, wie oben angegeben, und erhält 7.6 g Fluorenon zurück und 2.5 g rohes Lacton. Verharzungen treten hierbei nicht auf. Man kann das Lacton auch aus Benzin umkrystallisieren und erhält dann Nadeln vom Schmp. 94.5°. Auch sie zeigen beim Mischen mit dem Vergleichspräparat keine Erniedrigung.