

Licht. Eine solche Messung wird an anderer Stelle¹⁾ ausführlich mitgeteilt. Weitere derartige Messungen ergaben an Zinkoxyd und Aluminiumoxyd übereinstimmend folgendes: Die hohe Absorptionsbande des Uranyl bei Wellenlängen unterhalb 500 m μ wird bei der Verfärbung nur unwesentlich erhöht, hauptsächlich wird die Absorption im Gebiet der niedrigen Banden zwischen 750 m μ und 500 m μ um rund 50% erhöht und gleichzeitig nivelliert. Die Geschwindigkeit der Absorptionszunahme steigt dabei im allgemeinen mit der Wellenlänge, entsprechend der Tatsache¹⁾, daß der Unterschied der Absorptionsspektren von Ausgangs- und Endprodukt in derselben Richtung steigt, um erst bei ganz langen Wellen wieder zu verschwinden.

149. Heinrich Hock und Shon Lang: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, VI. Mittel.*): Über Indan-peroxyd.

[Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.]
(Eingegangen am 3. August 1942.)

Wie schon von Weger¹⁾ beobachtet, neigt Indan (Hydrinden), besonders bei gleichzeitiger Lichteinwirkung, zur Sauerstoffaufnahme, die nach unseren Feststellungen allerdings wesentlich langsamer verläuft als beim Tetralin. Ähnlich unterschiedlich verhalten sich auch Cyclopenten²⁾ und Cyclohexen. Sonach scheint der Fünf-Ring der Autoxydation weniger leicht zugänglich zu sein als der Sechs-Ring, im Einklang mit den ebenfalls geringeren Peroxyd-ausbeuten.

Zur Darstellung des Indan-peroxyds wird Indan (I) in ähnlicher Weise mit Sauerstoff behandelt, wie früher beim Menthen-peroxyd beschrieben³⁾. Aus dem etwa 5% Peroxyd (II) enthaltenden Rohoxydat läßt sich indessen das Peroxyd durch Destillation nicht in reinem Zustand isolieren, da selbst bei nur 0.05 mm Druck (82—83°) noch Zersetzung bzw. Verharzung auftritt³⁾. Wenn nun, wie im vorliegenden Fall, das Peroxyd verhältnismäßig wenig alkaliempfindlich ist, führt die Extraktion des Rohoxydates mit etwa 25-proz. Natronlauge unter Kühlung zum Ziel. Die abgeschiedenen festen Natriumsalze werden, gleichfalls unter Kühlung, mit verdünnter Salzsäure zerlegt⁴⁾, das Öl in Äther aufgenommen und mit Natriumbicarbonat von organischen Säuren befreit. Die verbliebene Ätherlösung enthält alsdann weitgehend reines, ohne Zersetzung destillierbares Indan-peroxyd (II), eine Flüssigkeit vom Sdp._{0.01} 64—65°. Die Laugeextraktion empfiehlt sich übrigens auch dann, wenn es sich nur um sehr geringe Peroxyd-Konzentrationen handelt, da die Anreicherung durch Destillation zu lange dauert, was naturgemäß sehr nachteilig ist.

Die mit Bicarbonat entfernten Säuren, auf deren Anwesenheit wahrscheinlich die beim Destillieren auftretenden Peroxyd-Zersetzungen beruhen, zeigen harzartigen Charakter und sind allem Anschein nach auf den untergeordneten Peroxyd-Zerfall in Indanol (III) und Sauerstoff, anschließende Bildung von Indanon (IV) und dessen Weiteroxydation zu Aldehydsäuren zurückzuführen.

*) V. Mittel.: B. **75**, 313 [1942].

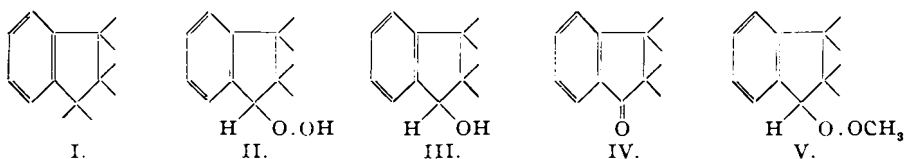
¹⁾ B. **36**, 312 [1903]; vgl. Beilstein, 4. Aufl., Hptw., Bd. V, S. 486.

²⁾ R. Criegee u. Mitarbb., B. **72**, 1799 [1939].

³⁾ H. Hock u. S. Lang., B. **75**, 300 usw. [1942].

⁴⁾ H. Hock u. W. Susemihl, B. **66**, 67 [1933].

Das Keton als solches findet sich in geringer Menge in dem Rückstand von der Laugebehandlung, der im übrigen aus unverändertem Indan besteht.



Die bei erhöhter Temperatur eintretende Zersetzung der alkalischen Peroxyd-Lösung führt auch hier in der ersten Stufe zum Alkohol III und zu naszierendem Sauerstoff. Die Weiteroxydation des anschließend gebildeten Ketons (Indanon) zu leicht verharzenden Stoffen unter Verbrauch des zur Verfügung stehenden Sauerstoffs verläuft aber offenbar wesentlich schneller als die Ketonbildung aus dem Alkohol, so daß etwa die Hälfte des Indanols unverändert bleibt. Nur untergeordnet wird auch Indanon (IV) erhalten. Die Überführung des Peroxyds in Keton gelingt in etwa 70-proz. Ausbeute durch katalytische Spaltung mittels Ferrosulfats, während bei der Einwirkung von Bleitetraacetat²⁾ sogar 90% der Theorie erhalten werden. Aus den gefundenen Schmelzpunkten des Indanons (40—41°) sowie dessen Oxim (146°), die nach den Literaturangaben³⁾ den α -Verbindungen entsprechen, ergibt sich eindeutig die α -Stellung der Peroxydgruppe.

Die Reduktion mit Natriumsulfit führt auch beim Indan-peroxyd fast quantitativ zum Alkohol III. Hierbei hat sich gezeigt, daß die bislang vorliegenden Angaben⁴⁾, die für α -Indanol einen Schmp. von 54—54.5° verzeichnen, nicht zutreffen. Vielmehr schmilzt das 1-Oxyhydrinden bei 39°, und zwar sowohl das aus Peroxyd als auch die Präparate, die auf den früher von anderen Autoren eingeschlagenen Wegen erhalten wurden, wie wir durch eingehende Nacharbeitung (s. Versuchsteil) festgestellt haben. Mit Chromtrioxyd in Eisessig läßt sich Indanol mit hoher Ausbeute zu Indanon (IV) oxydieren. Das α -Indanol löst sich nicht in Natronlauge⁷⁾.

Die Methylierung des Indan-peroxyds erfolgt in der gleichen Weise, wie früher beim Tetralin-peroxyd angegeben³⁾, mit Ausbeuten von etwa 60% der Theorie.

Beschreibung der Versuche.

Indan-hydroperoxyd.

500 g (etwa 5 Mol) frisch destilliertes Indan wurden, wie bei der Darstellung von Menthen-peroxyd beschrieben³⁾, mit trockenem Sauerstoff unter Belichtung mit einer Quecksilberdampfampe bei etwa 60° (Wärmequelle: Glühlampe 240 W) 24 Stdn. geschüttelt und dabei 4.7 l (etwa 0.2 Mol) Sauerstoff aufgenommen. Das peroxydhaltige Indan wurde auf -5° gekühlt und 40 g 25-proz. Natronlauge unter Rühren in dünnem Strahl zugegeben. Die

⁴⁾ Wislicenus u. A. König, A. **275**, 342 [1893]; vergl. Beilstein, 4. Aufl., Hptw., Bd. VII, S. 360—361.

⁶⁾ Wislicenus u. A. König, A. **275**, 350 [1893]; ferner Weißgerber, B. **44**, 1445 [1911].

⁷⁾ Die Angabe von Stoermer u. Kippe, B. **36**, 3994 [1903] über die Alkalilöslichkeit bezieht sich auf die beiden *ar*-Oxyhydrindene (Phenole!) und nicht, wie in Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl., Hptw., Bd. VI, S. 574, angeführt, auf 1-Oxyhydrinden (Alkohol!).

abgeschiedenen Natriumsalze wurden nach dem Absaugen einige Male mit Äther gewaschen, in wenig Eiswasser suspendiert und unter Kühlung mit gekühlter 2-n. Salzsäure zerlegt. Das entstandene Öl wurde in Äther aufgenommen und die gelbe Lösung mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen. Dabei wird die Ätherlösung fast farblos und die Bicarbonatlösung, aus der sich eine geringe Menge Homophthalsäure (Schmp. 175—177°) isolieren ließ, braun. Aus der mit Na_2SO_4 getrockneten Ätherlösung wurde nach dem Vertreiben des Äthers das Indan-peroxyd im Hochvakuum destilliert. Sdp._{0.01} 64—65° bzw. Sdp._{0.04} 74—75°. Ausb. 28 g.

33.46 mg Sbst.: 87.98 mg CO_2 , 20.62 mg H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 71.96, H 6.72. Gef. C 71.71, H 6.90.

d_4^{20} 1.15051, n_D^{20} 1.56214.

Gef. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	M_D	42.312
Indan ^{*)}	M_D	38.430
Gef. für O_2	M_D	3.882

Das Indan-peroxyd ist ein farbloses, sehr schwach nach Indan riechendes, dickflüssiges Öl, das Glas nicht benetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Zersetzung unter Verpuffung bei 135—140°.

Katalytische Spaltung von Indan-peroxyd durch Ferrosulfat.

15 g Indan-peroxyd wurden mit einer Lösung aus 40 g $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ in 160 ccm Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Das mit Wasserdampf übertriebene Öl wurde nach Sättigung des Wasserdampfdestillates mit Kochsalz in Äther aufgenommen. Aus der mit Na_2SO_4 getrockneten Ätherlösung wurde der Äther verdunstet und der Rückstand auf Eis auskristallisiert. Ausbeute an α -Indanon 9.2 g (70% d. Th.), Schmp. 40—41°; Oxim 146°.

Oxydation des Indan-peroxyds mit Bleitetraacetat.

15 g Indan-peroxyd in 40 ccm Eisessig wurden unter Rühren bei 15—25° anteilweise mit festem Bleitetraacetat versetzt, wobei 33 g verbraucht wurden. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl mit Wasserdampf übertrieben. (Das direkte Ausäthern der verd. Essiglösung ergibt eine schlechte Ausbeute, da ein Teil des Ketons in Essigsäure gelöst bleibt und auch durch mehrmaliges Ausäthern nicht völlig entzogen wird.) Nach dem Neutralisieren des Wasserdampfdestillates mit Soda und Sättigen mit Kochsalz wird das Öl in Äther aufgenommen. Weiterverarbeitung wie oben, Ausbeute an α -Indanon 11.7 g, d. h. 90% d. Th., bezogen auf angewandtes Peroxyd, bzw. 122%, bezogen auf verbrauchtes Bleitetraacetat.

Reduktion des Indan-peroxyds mit wäßriger Natriumsulfit-Lösung.

15 g Indan-peroxyd wurden mit einer Lösung aus 50 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ in 250 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt, das Reaktionsgemisch kurze Zeit auf 50° erwärmt, abgekühlt, ausgeäthert, getrocknet und dann der Äther

^{*)} Nach Eisenlohr, vergl. Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Berlin 1923, Bd. II, S. 980.

verdunstet. Das zurückgebliebene farblose Öl wurde in einer Kältemischung zum Auskrystallisieren gebracht. Nadeln (aus Petroläther), Schmp. 39°. Ausbeute an Indanol fast quantitativ.

29.81 mg Sbst.: 87.93 mg CO₂, 20.05 mg H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 80.55, H 7.52. Gef. C 80.45, H 7.53.

Alkalische Zersetzung von Indan-peroxyd.

15 g Indan-peroxyd wurden mit 50 ccm 2-n. NaOH versetzt und auf 70° erwärmt, das mit Wasserdampf übertriebene Öl nach der Sättigung des Wasserdampfdestillats mit Kochsalz in Äther aufgenommen, getrocknet und der Äther verdunstet. Aus dem Rückstand konnten 7.3 g (55% d. Th.) α-Indanol isoliert werden, Schmp. 39°, außerdem 0.6 g (5% d. Th.) α-Indanon als Oxim, Schmp. 146°.

Herstellung von α-Indanol nach Wislicenus und König⁶⁾.

15 g Indanon-oxim (Schmp. 146°, aus α-Indanon von der Oxydation des Indan-peroxyds mit Bleitetraacetat) wurde in alkohol., mit Essigsäure stets schwach sauer gehaltener Lösung durch das Doppelte der theoretischen Menge von Natriumamalgam bei 50° reduziert. Erhalten 9.2 g (etwa 70% d. Th.) α-Amino-indan, Sdp.₉ 97°.

Das α-Amino-indan wurde in absol. Äther unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Salzsäureverbindung übergeführt und diese in wäbr. Lösung mit Natriumnitrit erwärmt. Aus 10 g Hydrochlorid und 6 g NaNO₂ wurden 3 g (etwa 40% d. Th.) α-Indanol erhalten. Schmp. 39°. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Reduktion von Indan-peroxyd erhaltenen Indanol (Schmp. 39°) ergab keine Erniedrigung.

Herstellung von α-Indanol nach Weißgerber⁶⁾.

Das α-Chlor-hydrinden wurde unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in durch Kältemischung gekühltes Inden erhalten. Nach dem Verseifen mit überschüssiger Soda (statt K₂CO₃) konnten 85% d. Th. an α-Indanol erhalten werden, Schmp. 39°, Sdp.₉ 116°. Die Mischschmelzpunkte mit den beiden oben erhaltenen α-Indanolen (Schmp. 39°) ergaben keine Erniedrigung.

Die auf drei verschiedenen Wegen hergestellten Produkte ändern auch nach dem Destillieren (Wasserstrahlvakuum) ihre Schmelzpunkte nicht.

Indan-methylperoxyd (V).

Aus 15 g Indan-peroxyd und 12.6 g Dimethylsulfat konnten 9.6 g (etwa 60% d. Th.) Indan-methylperoxyd isoliert werden. Arbeitsweise wie beim Tetralin-methylperoxyd³⁾. Sdp._{0.05} 43—44°. Wasserhelles, leicht bewegliches Öl von Estergeruch.

22.21 mg Sbst.: 59.53 mg CO₂, 14.78 mg H₂O. — 0.3684 g Sbst. in 15.14 g Benzol: Δ = 0.755°.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.13, H 7.37, Mol.-Gew. 164. Gef. C 73.10, H 7.45, Mol.-Gew. 161.

d₄²⁰ 1.06994, n_D²⁰ 1.52963.

Gef. für Indan-methylperoxyd	M _D	47.348
Indan ⁶⁾ + CH ₂ -Gruppe (38.430 + 4.618)	M _D	43.048
Gef. für O ₂	M _D	4.300.

Das Peroxyd zersetzt sich bei 140° unter Verpuffung.