

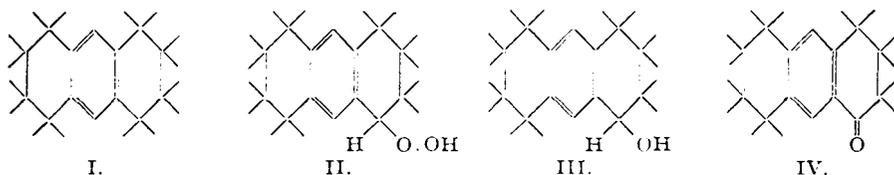
182. Heinrich Hock und Shon Lang: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, VIII. Mittel. *): Über Oktahydroanthracen-peroxyd.

[Aus dem Institut für Kohlechemie a. d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 27. September 1943.)

Benzol-Lösungen von Oktahydroanthracen im lose verschlossenen Kolben an der Luft zeigen nach etwa 10 Tagen geringe Verfärbung und reagieren nach Zugabe von Äther mit Eisenpentacarbonyl, was auf gebildetes Peroxyd hinweist. Letzteres läßt sich darstellen durch Schütteln von geschmolzenem Okthracen (Schmp. 73—74°) mit Sauerstoff, wobei nach einer etwa 3 stdg. Induktionsperiode in weiteren 9 Stdn. die mittlere Aufnahmegeschwindigkeit auf das Doppelte ansteigt. Das Autoxydat ergibt alsdann etwa 15% d. Th. reines Peroxyd vom Schmp. 88°. Ebenso wie bei der Selbstoxydation des Tetralins, dessen Oxydationsgeschwindigkeit wesentlich übertroffen wird, erübrigt sich eine zusätzliche Belichtung.

Obwohl zwei an einen Benzolkern angegliederte naphthenische Ringe (I) vorliegen, wird auch hier von 1 Mol. Kohlenwasserstoff lediglich 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen, d. h., das entstandene Peroxyd II ist, trotz der noch vorhandenen gesättigten, an zwei *o*-Kohlenstoffatome des Benzolringes gebundenen Seitenkette von Kohlenwasserstoffcharakter, der weiteren Sauerstoffaufnahme nicht fähig. Die Peroxydgruppe verhindert also die Bildung mehrerer derartiger Gruppen und ist wohl als negativer Substituent aufzufassen, ebenso wie z. B. die Carboxyl- oder Nitrogruppe, nach deren Eintritt ursprüngliches Autoxydationsvermögen ebenfalls verloren geht. Auf den gleichen Einfluß der OH-Gruppe wurde bereits früher hingewiesen¹⁾. Man kann also in diesem Zusammenhang von der Frage absehen, ob nun im Okthracen nur ein oder allenfalls zwei bewegliche Wasserstoffatome vor-



liegen. Sein Verhalten erinnert an das von *p*-Xylol²⁾, dessen Sauerstoffaufnahme, trotz zweier Seitenketten, ebenfalls mit 1 Mol. erschöpft ist. Über Fälle von Autoxydationen, bei denen umgekehrt mehrere Benzolkerne eine offene oder ringförmig geschlossene, gesättigte Seitenkette beeinflussen, z. B. im Fluoren, Acenaphthen, Diphenylmethan usw., werden wir demnächst berichten.

Die Überführung des Peroxyds durch Reduktion in Okthracenol-(1) (III) bzw. durch katalytische Zersetzung in Okthracenon-(1) (IV) beweist die schon ohnehin gesicherte Konstitution.

Beschreibung der Versuche.

372 g (2 Mole) frisch aus Alkohol umkrystallisiertes, getrocknetes Okthracen wurden in einem 1000-ccm-Rundkolben auf etwa 75° erwärmt und 12 Stdn. mit trockenem Sauerstoff geschüttelt, wobei insgesamt 7.5 l (etwa 0.31 Mol) aufgenommen wurden. Nach einem gleichmäßig ansteigenden

*) VII. Mittel.: B. 76, 169 [1943].

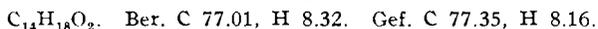
¹⁾ H. Hock u. S. Lang, B. 75, 300 [1942].

²⁾ H. Hock u. S. Lang, B. 76, 170 [1943].

Sauerstoffverbrauch von 1.2 l in den ersten 3 Stdn. wird die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich beschleunigt, um nach 12 Stdn. allmählich abzunehmen, wobei sich infolge Peroxydzersetzung Wassertropfen bilden. Nach Zugabe von schwefelfreiem Benzol oxydiert sich das Okthracen, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit, schon bei 60°. Ein weiterer Versuch ergab, daß die Belichtung mittels Glühlampe oder Quecksilberdampflampe nicht förderlich ist und das Peroxyd zersetzt.

Die peroxydhaltige Krystallmasse wurde in Benzin (Sdp. 80–100°) gelöst, unter Kühlung mit 40 g 25-proz. Natronlauge versetzt, das Natriumsalz abgesaugt, mit Benzin gewaschen und alsdann anteilweise in eine Mischung aus der berechneten Menge 2-n. Salzsäure und 50 ccm Äther unter Kühlen und Rühren eingetragen. Nach Zugabe von weiteren 100 ccm Äther wird die braune Ätherlösung abgetrennt, mit Natriumbicarbonatlösung, dann mit Natriumsulfatlösung gewaschen und getrocknet. Das Peroxyd wird aus Benzin (Sdp. 80–100°) umkrystallisiert. Ungleichseitige sechseckige, farb- und geruchlose Plättchen, Schmp. 88°. Ausb. 64 g (etwa 15% d. Th., bez. auf Okthracen).

Es empfiehlt sich nicht, das feste Autoxydat anstatt in Benzin in Äther aufzulösen, da u. a. einer solchen Lösung das Peroxyd, selbst durch hochkonz. Lauge, nur unvollständig entzogen werden kann.



Das Okthracen-peroxyd löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Methanol, Essigester, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und warmem Benzin, schwer in Petroläther, nicht in Wasser, ist verhältnismäßig wärmebeständig, verpufft nur bei schnellerem Erhitzen bei etwa 162°.

Katalytische Spaltung durch Ferrosulfat: 11 g Peroxyd wurden mit 20 g $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ in 80 ccm Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, das Okthracenon-(1) in Äther aufgenommen und schließlich aus Petroläther umkrystallisiert. Ausb. 6.4 g (64% d. Th.). Schmp. 46–47°. Oxim (aus Methanol): Plättchen, Schmp. 146°, entspr. Literaturangabe³).

Reduktion mit Natriumsulfit: 11 g Peroxyd, in 20 ccm Methanol gelöst, wurden in ein durchgerührtes Gemisch von 20 g gepulvertem $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ und 20 ccm Wasser langsam eingetropft, 1 Stde. gerührt, sodann unter Rückfluß und Rühren 2 Stdn. auf 75° erwärmt, das Methanol abdestilliert, mit 20 ccm Wasser versetzt, das Öl in Benzol aufgenommen und letzteres nach dem Trocknen im Vak. entfernt. Ausb. 8.5 g Okthracenol (85% d. Th.). Der anfängliche Schmp. von 90–92° erhöhte sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 80–100°) auf 94–95°, entspr. Literaturangabe⁴).

Versuch zur Weiteroxydation von Okthracen-peroxyd: 20 g Peroxyd wurden bei 90° mit trockenem Sauerstoff geschüttelt, wovon in 12 Stdn. lediglich 12 ccm aufgenommen wurden. Auch Belichtung ist nicht förderlich. Das Peroxyd zersetzt sich allmählich unter Braunfärbung und Wasserbildung, und mit einer Lösung von Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat läßt sich das Semicarbazon des Okthracenons-(1) (Ausb. 35%) isolieren. Schmp. 249–250° (Literaturangaben³): Nach Schroeter 250–251°, nach Godchot 250°).

³) G. Schroeter, B. **57**, 2018 [1924].

⁴) G. Schroeter, B. **57**, 2021 [1924].