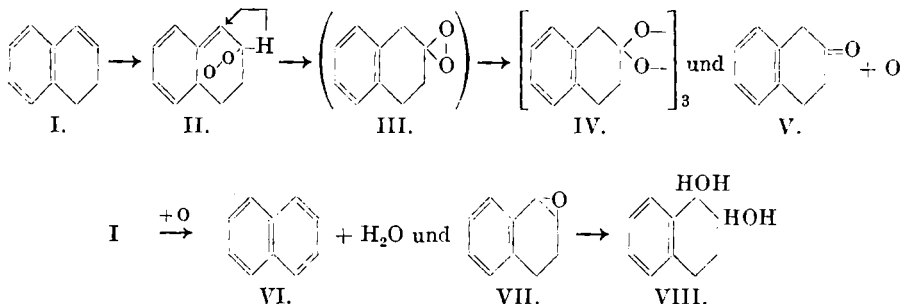


### 59. Heinrich Hock und Fritz Depke: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XII. Mittel.\*): Über Peroxyde aus 1,2-Dihydro-naphthalin.

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie Clausthal.]  
(Eingegangen am 27. Dezember 1949.)

Aus 1,2-Dihydro-naphthalin entsteht bei der Autoxydation primär ein monomeres *endo*-Peroxyd, das einem bisher nicht bekannten Typ dieser Stoffklasse angehört. Es läßt sich teils als solches isolieren, teils lagert es sich in ein trimeres Peroxyd des  $\beta$ -Tetralons um. Für beide Peroxyde werden die Konstitutionsbeweise erbracht.

Wie im Inden<sup>1)</sup> sind auch im 1,2-Dihydro-naphthalin (I) zunächst theoretisch zwei Möglichkeiten zur Sauerstoffaufnahme gegeben; allerdings ist die Neigung zur Hydroperoxyd-Bildung abgeschwächt, da in dieser Richtung jeweils nur eine Doppelbindung aktivierend wirkt. Die Peroxyd-Reaktionen entsprechen denen des Indens und Methyl-dialins<sup>1)</sup>; es entsteht also kein Hydroperoxyd, sondern ein Brücken-Peroxyd. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt verhältnismäßig schnell. Die Titration nach I. A. C. Yule und C. P. Wilson<sup>2)</sup> verläuft nur langsam und unvollständig, man erhält Höchstwerte von 3,5% Peroxyd. In Wirklichkeit haben sich nach 120-stdg. Sauerstoffeinwirkung bei etwa 35° insgesamt rund 12% Peroxyd gebildet, wobei es sich um zwei verschiedene Typen handelt. Das Dialin-peroxyd (II), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, – mit Brückensauerstoff – (etwa 8% des gesamten Autoxydationsproduktes) ist zähflüssig, blaßgelb und wenig beständig. Bei dem zweiten, hieraus entstandenen kristallinen Peroxyd, von dem etwa 4% erhalten werden, handelt es sich um ein trimeres  $\beta$ -Tetralon-peroxyd (IV), (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, mit heterocyclischem Neuring, analog dem trimeren Acetonperoxyd von R. Wolfenstein<sup>3)</sup>, dessen Konstitution erst kürzlich von R. Criegee<sup>4)</sup> bestätigt wurde. Daneben finden sich, je nach Temperatur bei der Autoxydation, wechselnde Mengen von Sekundärprodukten, in erster Linie  $\beta$ -Tetralon (V) und Naphthalin (VI) sowie Wasser und Wasserstoffperoxyd, ferner 3,4-Oxido-tetralin (VII) bzw. dessen Hydrat 3,4-Dioxy-tetralin (VIII).



\* ) XI. Mittel.: B. 83, 238 [1950]. <sup>1)</sup> H. Hock, S. Lang † u. G. Knauel, B. 83, 227 [1950].

<sup>2)</sup> Ind. eng. Chem. 23, 1254 [1931]; vergl. Brennstoff-Chem. 19, 201 [1938].

<sup>3)</sup> B. 28, 2267 [1895]. <sup>4)</sup> R. Criegee, W. Schnorenberg u. J. Becke, A. 565, 7 [1949].

Bei Autoxydationstemperaturen über 40° steigt die Menge der Sekundärprodukte rasch an, wobei zudem infolge der Temperaturempfindlichkeit des  $\beta$ -Tetralons größere Mengen rotbrauner thermoplastischer Keton-Harze auftreten. Eine einträgliche einfache Darstellung von  $\beta$ -Tetralon läßt sich auf diesem Wege also kaum durchführen. Die Bildung tiefgelber Nebenprodukte, die sich vom Dialin durch Destillation nur unvollständig, etwas besser durch Chromatographie trennen lassen, zeigt an, daß sich nebenher niedermolekulare Polymerisationsprodukte des Dialins<sup>6)</sup> bilden. Bezüglich des  $\beta$ -Tetralons sei hier eingeflochten, daß dessen überraschend leichter Übergang in die Enolform<sup>6)</sup> – wofür auch unsere Ergebnisse der Bromtitration, der restlose Übergang in Naphthalin beim Erhitzen über Kaliumhydroxyd und die Bildung von *o*-Carboxy-hydrozimtsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sprechen – sich wohl zwanglos aus der Beweglichkeit des  $\alpha$ -Wasserstoffatoms und dem Bestreben nach Bildung einer konjugierten Doppelbindung erklärt.

Die Isolierung der Peroxyde aus dem rohen Autoxydationsprodukt durch Hochvakuumdestillation ist nicht möglich, da schon bei längerem Erhitzen auf 50° das Dialin-peroxyd stark verharzt. Eine Trennung des  $\beta$ -Tetralon-peroxydes von den Harzen gelingt dann infolge der Löslichkeitsverhältnisse nur sehr unvollständig. Als geeignet erwies sich die Fällung mit Petroläther bei etwa -10°, wobei der unveränderte Kohlenwasserstoff und die weniger sauerstoffhaltigen Produkte im Petroläther gelöst werden, während sich die rohen Peroxyde als Niederschlag absetzen. Die Trennung der beiden Peroxyde geschieht alsdann durch Herauslösen des Dialin-endo-peroxydes mit Methanol, während das  $\beta$ -Tetralon-peroxyd aus Äther + Methanol in fast farblosen Kristallen erhalten wird, die in der Flamme sehr lebhaft verpuffen; gegen mechanische Beanspruchung sind sie beständig. Da schon oberhalb des Schmelzpunktes (66–67°) langsamer Zerfall einsetzt, blieb eine Hochvakuumsublimation (0.5 Torr) erfolglos. Das sehr viel empfindlichere Dialin-endo-peroxyd konnte nicht vollkommen rein erhalten werden.

Für die exakte Berechnung des molaren Refraktions-Inkrementes der Peroxyd-Gruppe im Dialin-peroxyd fehlen naturgemäß die Daten des zugrundeliegenden (hypothetischen) Kohlenwasserstoffes. Wir benutzten daher die Molrefraktion des Dialins, vermindert um das Inkrement einer Doppelbindung. Das so erhaltene Inkrement von 4.0 für -OO- liegt etwas tiefer als die entsprechenden Werte für methylierte Hydroperoxyde (etwa 4.3)<sup>7)</sup>. Allerdings geht in diese Berechnung die hohe Exaltation des Dialins (+ 1.48) ein, die überlegungsgemäß wohl nicht in voller Höhe übertragen werden dürfte. Als dann wäre das Inkrement etwas größer.

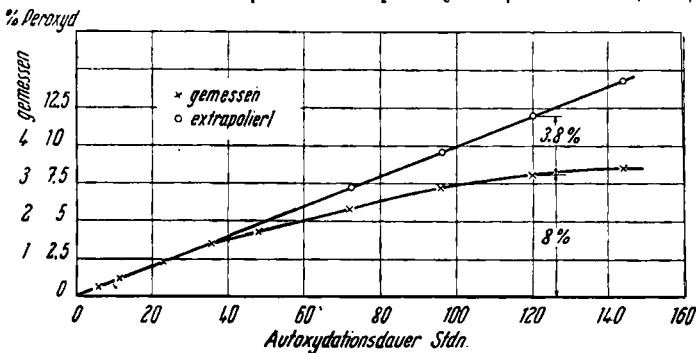
Beide Peroxyde, bei denen – im Gegensatz zu den Hydroperoxyden – die Peroxy-Gruppe zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen statt zwischen einem Kohlenstoff- und einem Wasserstoff-Atom sitzt, sind vergleichsweise gegen Re-

<sup>5)</sup> Beilsteins Handb. d. org. Chem., 2. Ergw., Bd. 5, S. 416 [1943].

<sup>6)</sup> F. Straus u. A. Rohrbacher, B. 54, 43 [1921]; ebenda J. v. Braun, O. Braunsdorf u. G. Kirschbaum B. 55, 3661 [1922].

<sup>7)</sup> H. Hock u. S. Lang, B. 75, 304 [1942].

duktionsmittel erheblich widerstandsfähiger. Darauf beruht auch die Schwierigkeit der Titration im Autoxydationsprodukt. Die Reaktion mit Eisen(II)-sulfat ist keine echte Reduktion, sondern muß als katalytischer Zerfall aufgefaßt werden, wobei freiwerdender Sauerstoff teilweise das Eisen(II)-Ion oxydiert, teilweise aber auch andere Reaktionen ablaufen. Mehrere Versuche mit den isolierten Stoffen ergaben, daß unter den bei der Titration vorliegenden Bedingungen vom Dialin-peroxyd durchschnittlich 40%, vom  $\beta$ -Tetralon-peroxyd infolge Schwerlöslichkeit praktisch nichts reagiert. Darauf läßt sich eine Berechnung der wahren Peroxydgehalte im Autoxydationsprodukt aufbauen, wie die Abbildung 1 zeigt. Die gemessenen Peroxydwerte, mit 2.5 multipliziert, ergeben den Gehalt an Dialin-peroxyd, die Differenz zwischen der geradlinigen Verlängerung des Anfangsteils der Kurve und ihrem weiteren Verlauf entspricht etwa dem Gehalt an  $\beta$ -Tetralon-peroxyd +  $\beta$ -Tetralon (3 : 1).



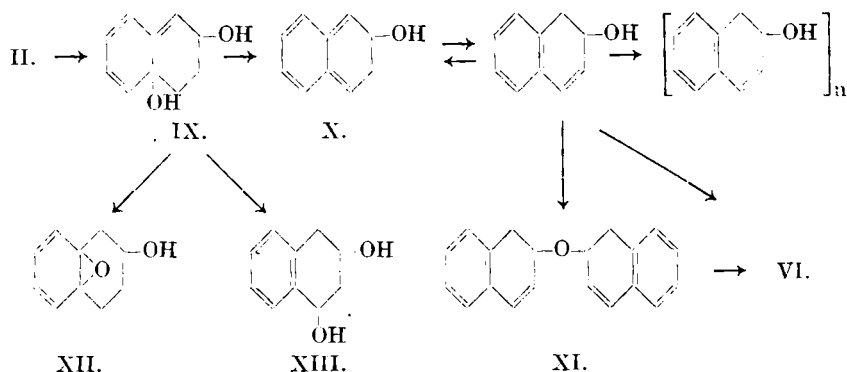
Abbild. 1. Peroxyd-Gehalte im Autoxydationsprodukt von 1.2-Dihydro-naphthalin.

Mit Jodwasserstoff erhält man an den isolierten Peroxyden sehr viel bessere Titrations-Ergebnisse (79% bei  $\beta$ -Tetralon-peroxyd, 48% bei Dialin-peroxyd); für eine Bestimmung im Autoxydationsprodukt eignet sich das Verfahren jedoch nicht, da das überschüssige Dialin an seiner olefinischen Doppelbindung freies Jod aufnimmt. Hierauf beruht auch das niedrige Ergebnis beim Dialin-endo-peroxyd in reinem Zustand, das konjugierte Doppelbindungen enthält. Eine Betrachtung dieser Titrationsverhältnisse und der Vergleich mit anderen von uns erprobten Verfahren zeigt, daß es, strenggenommen, kein allgemeingültiges Titrationsverfahren für peroxydischen Sauerstoff gibt, sondern die konstitutionellen Eigenarten jeden Peroxydes ihr eigenes Verfahren verlangen. Daher müssen die in der Literatur in der letzten Zeit häufiger gemachten Versuche, titrimetrische Autoxydationswerte für Gemische konstitutionell noch unbekannter Peroxyde in Fetten, Schmierölen und Kraftstoffen zu bestimmen, mit größter Skepsis betrachtet werden.

Die Formulierung des Dialin-peroxydes (II) als 3.9-endo-Peroxy-1.2.3.9-tetrahydro-naphthalin beruht auf seinem Verhalten insbesondere bei der Reduktion. Mit Zink und ätherischer Salzsäure erhält man beträchtliche Mengen an Naphthalin (VI), etwas 3-Oxy-dialin (X)<sup>8)</sup>, sowie einen festen amor-

<sup>8)</sup> E. Bamberger u. W. Lodter, A. 288, 100 [1895].

phen Stoff gleicher Bruttoformel mit bedeutend höherem Molekulargewicht, wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt, und geringe Mengen einer höher siedenden, schwer krystallisierenden und schwach, aber angenehm riechenden Verbindung der Formel  $C_{20}H_{18}O$ , auf die auch das Mol.-Gewicht paßt, also etwa einen Bis-dialyl-äther (XI). Diese Verbindungen vollkommen rein zu erhalten, ist dadurch erschwert, daß die Salzsäure z.Tl. chloriert. Die Entstehung einer C-C-Doppelbindung – im Oxydialin – zeigt an, daß die beiden Sauerstoffatome an zwei verschiedenen Kohlenstoff-Atomen gesessen haben. Die leichte intramolekulare Abspaltbarkeit von Wasser spricht dafür, daß eine der bei der Reduktion entstehenden Oxy-Gruppen an einem tertiären Kohlenstoff sitzt. Bei der Reduktion mit Palladium-Wasserstoff erhält man zwei mengenmäßig annähernd gleich große Fraktionen isomerer Stoffe der Bruttoformel  $C_{10}H_{12}O_2$ , von denen ein flüssiger durch Destillation isoliert wird, während der zweite sich aus dem Destillationsrückstand durch Umkrystallisieren in feinsten Nadeln gewinnen läßt. Der erste hat eine Oxy-Gruppe und ein oxydisches Sauerstoffatom; gegen Permanganat verhält er sich ungesättigt. Dieser Verbindung dürfte die Formel XII zukommen, wobei die Stellung der OH-Gruppe sicher und die des Äther-Sauerstoffs sehr wahrscheinlich ist; im übrigen handelt es sich wohl um das erste derartige Tetralin-Derivat. Die zweite Verbindung enthält zwei Oxy-Gruppen und einen aromatischen Ring, ist also ein Dioxytetralin. Von den vier möglichen Stellungsisomeren sind das 3.4- und 2.3-Dioxy-tetralin mit Sicherheit bekannt<sup>9)</sup>. Das unsrige ist mit keinem von beiden identisch; da aber eine Oxy-Gruppe sicher in 3-Stellung steht, kommt nur noch die Formel XIII in Frage. Auch hier erhält man also nicht das Primärprodukt der Reduktion (IX), sondern dieses lagert sich in verschiedener Richtung um. Ein ähnliches Verhalten findet man übrigens bei der Reduktion von Ergosterol-endo-peroxyd<sup>10)</sup>. Die entsprechenden Reaktionsabläufe für unseren Fall sind in den Formeln IX–XIII formuliert.



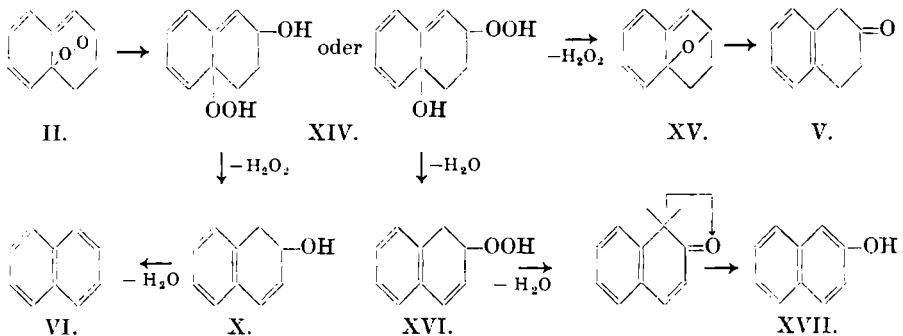
Dieses Verhalten läßt sich nur mit der angegebenen Formel in Einklang bringen. Würde der Sauerstoff sich bei der Peroxyd-Bildung an die olefinische

<sup>9)</sup> Vergl. hierzu auch E. Bamberger u. W. Lodter, A. 288, 107 [1895].

<sup>10)</sup> Vergl. die zusammenfassende Übersicht über *endo*-Peroxyde von W. Bergmann u. M. J. McLean, Chem. Rev. 28, 367 [1941].

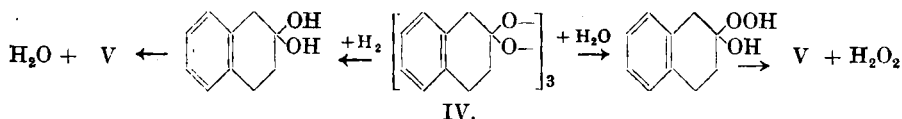
Doppelbindung in 3.4-Stellung anlagern, wie früher in solchen Fällen zuweilen angenommen, so müßte man bei der Reduktion in jedem Falle das bekannte und beständige 3.4-Dioxy-tetralin erhalten, was nicht der Fall ist. Gegen eine solche Formulierung spricht ferner die Tatsache, daß das Dialin-peroxyd sich gegen Permanganat und auch gegen Brom als ungesättigte Verbindung verhält, wobei in diesem Fall eine einwandfreie Titration nicht möglich ist, da die Brom-Addition so langsam erfolgt, daß gegen Ende bereits Sekundärscheinungen (Bromwasserstoffabspaltung und dessen weitere Einwirkung) die Endpunktsbestimmung verwischen. Die Langsamkeit der Brom-Addition weist auf ein höher konjugiertes System hin, wie es mit der angenehmen Konstitution im Einklang steht. Interessant ist in diesem Zusammenhang noch die Tatsache, daß das Peroxyd schwach sauer ist und offenbar ein allerdings schnell der Selbstzersetzung anheimfallendes Natrium-Salz bildet, welche Eigenschaften zweifellos dem sehr beweglichen Wasserstoff am Kohlenstoffatom 3 zukommen.

Die Ergebnisse der Hydrolyse sind schwierig zu deuten, da bei der längeren Einwirkung erheblich erhöhter Temperatur bereits ein beträchtlicher thermischer Zerfall das Bild der Reaktionsprodukte verschleiert. Neben Verharzungsprodukten tritt eine größere Menge  $\beta$ -Tetralon auf, wohl teils als direktes thermisches Umwandlungsprodukt, teils durch Umlagerung aus einem 3.9-Oxyd (XV), ferner Naphthalin, Wasserstoffperoxyd, etwas 3-Oxy-dialin (X) und  $\beta$ -Naphthol (XVII). Auch diese Reaktionsabläufe lassen sich nur unter dem Gesichtspunkt verstehen, daß sich konjugiert ungesättigte Verbindungen mit funktionellen Gruppen an einem tertiären Kohlenstoff bilden, die aus dem Bestreben nach Aromatisierung jeweils Wasser bzw. Wasserstoffperoxyd abspalten, so daß man nur Folgeprodukte erhält, wie in den Formelbildern XIV bis XVII dargestellt.



Sehr viel einfacher und übersichtlicher sind die Reaktionsabläufe beim trimeren  $\beta$ -Tetralon-peroxyd (IV). Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure findet man neben  $\beta$ -Tetralon (V) noch  $\beta$ -Tetralol und etwas Tetralin, die beiden letztgenannten als Produkte der Weiterreduktion des Ketons. Bei der Hydrolyse entsteht neben viel Harz nur  $\beta$ -Tetralon (V) und Wasserstoffperoxyd. Da hier also eine C:O-Doppelbindung entsteht, müssen, im Gegensatz zum Dialin-peroxyd, beide Sauerstoffatome an einem Kohlenstoff gegessen haben. Damit

dürfte die Konstitution als trimeres  $\beta$ -Tetralon-peroxyd erwiesen sein. Im übrigen reagiert das Keton-peroxyd neutral und enthält nach seinem Verhalten gegen Brom und Permanganat keine olefinischen Doppelbindungen.



Hieraus läßt sich nun der ganze Autoxydationsverlauf beim 1.2-Dialin, und grundsätzlich auch für ähnlich gebaute Stoffe, folgendermaßen formulieren: Das Sauerstoffmolekül lagert sich als philodiene Komponente nach Art der 1.4-Dien-Addition an das Dialin (I) an. Ausgleichend gegenüber dem Energiebedarf bei Aufhebung des aromatischen Systems wirkt die Bildung eines dreifach-konjugierten sowie der gleichzeitige neue Ringschluß. Diese Aufhebung des aromatischen Systems zugunsten eines neuen Ringschlusses ist dabei nicht der erste derartige Fall. Ein ähnliches Verhalten – Ringschluß unter Bildung eines konjugiert-ungesättigten Systems an Stelle eines aromatischen und anschließende Sekundärreaktion unter Rearomatisierung – zeigt z.B. Styrol bei der Reaktion mit Azodicarbonsäureestern, und in jüngster Zeit haben V. Bruckner und J. Kovács<sup>11)</sup> den gleichen Primärschritt bei der Addition von Maleinsäureanhydrid an Anethol bewiesen. Auch in unserem Fall bleibt die metastabile Primärverbindung II bestrebt, das aromatische System wiederherzustellen, sobald eine geeignete Umlagerung möglich ist. Die daraus entstehende Instabilität findet ihre Parallele in der ebenfalls auf dem Aromatisierungsbestreben beruhenden starken Temperaturempfindlichkeit der *endo*-Äthylen-Verbindungen (K. Alder u. H. F. Ricker<sup>12)</sup>), die W. Repp<sup>13)</sup> an den Maleinsäure-Addukten des Cyclooctatetraens erneut bestätigte. Während dort die Aromatisierung durch Abspaltung der *endo*-Äthylen-Gruppe eintritt, erfolgt sie hier durch Umlagerung der *endo*-Peroxy-Gruppe unter Wasserstoffwanderung. Das Primärprodukt dieses Vorganges ist ein ebenfalls noch labiles monomeres Keto-peroxyd III<sup>14)</sup>, dessen endgültige Stabilisierung in verschiedenartiger Weise vor sich gehen kann. Beim 1.2-Dialin trimerisiert es sich zu IV bzw. spaltet es sich zu einem kleinen, mit steigender Temperatur stark zunehmenden Teil in Keton ( $\beta$ -Tetralon, V) und atomaren Sauerstoff. Diese Reaktion steht beim 4-Methyl-1.2-dialin<sup>1)</sup> offenbar im Vordergrund, wohingegen beim Inden<sup>1)</sup> die dritte Umlagerungsmöglichkeit eines solchen Keto-peroxydes – Ringerweiterung unter Lactonisierung – in Erscheinung tritt. Der atomare Sauerstoff reagiert mit überschüssigem Kohlenwasserstoff, in unserem Falle zum größeren Teil unter Bildung von Naphthalin (VI) und Wasser bzw. Wasserstoffperoxyd, zum kleineren Teil lagert er sich an die olefinische Doppelbindung zum 3.4-Oxyd (VII) an, das mit dem entstandenen Reaktionswasser 3.4-Dioxytetralin (VIII) bildet. Die sinngemäße Anwendung dieser Ergebnisse auf die Erscheinungen bei der Autoxydation von Inden und Methyl-dialin<sup>1)</sup> sichern die dort gemachten Ausführungen vollkommen.

<sup>11)</sup> C. (Akademie-Verlag) 1949 I, 1364.

<sup>12)</sup> A. 324, 185 [1936].

<sup>13)</sup> „Neue Entwicklungen a. d. Gebiet d. Acetylens u. Kohlenoxyds“, Verlag Springer (1949), S. 81/82.

<sup>14)</sup> Vergl. hierzu X. Mitteil., B. 83, 228, Fußn. 6) [1950].

## Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 1.2-Dihydro-naphthalins (I): Tetralin-peroxyd wurde nach H. Hock und S. Lang<sup>15)</sup> zu  $\alpha$ -Tetralol reduziert und dieses durch Wasserabspaltung mit kristallisierter Oxalsäure in 1.2-Dihydro-naphthalin übergeführt. Bei der letztgenannten Reaktion empfiehlt sich zur Ausbeutesteigerung eine Temperatur von nicht über 120°, dafür aber eine Reaktionsdauer von 3 Stdn. Durch Hochvak.-Destillation wurde sofort ein reines Produkt erhalten.

Autoxydation und Isolierung der Produkte: Die Autoxydation wurde nach dem „Durchleitverfahren“<sup>16)</sup> bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Reaktion des Autoxydationsproduktes mit Eisenpentacarbonyl: Bei Handwärme nach 20 bis 30 Min. olivgrün. Jodwasserstoff gibt positive Peroxyd-Reaktion, das Jod lagert sich rasch an die Doppelbindung des überschüss. Dialins an. Die Reaktion mit Eisen(II)-rhodanid ist ebenfalls positiv. Sie wurde in der Modifikation nach Yule und Wilson<sup>2)</sup> zur Peroxyd-Titration verwendet. Der Sauerstoff wird zwar nicht quantitativ erfaßt (s. u.), man erhält jedoch eindeutige Vergleichswerte.

Die gleiche Sauerstoffaufnahme wird erreicht

bei 18° nach 430 Stdn.

bei 60° nach 35 Stdn.

„ 35° „ 150 „

„ 70° „ 20 „

Dabei erhöht sich die Dichte von 0.993 auf 1.051.

Bei der Vak.-Destillation (1–2 Torr) wurden jeweils 80–85% Dialin wiedergewonnen. Dieses ist hellgelb; die Färbung ließ sich auch durch wiederholte Destillation nicht restlos entfernen. Besser erfolgt die Reinigung chromatographisch. Eine Analyse ergab keine Abweichung von den Daten des reinen Dialins. Weiter wurden je nach der Temperatur bei der Autoxydation wechselnde Mengen 3.4-Oxido-tetralin (78–81°/1 Torr), Naphthalin (sublim. 80–90°/1 Torr) und  $\beta$ -Tetralon (106–109°/1 Torr) isoliert. Als Rückstand blieb ein zähes, gelbes bis dunkelrotes Harz, das sich nur in Aceton einigermaßen löste. Mit heißem Wasser extrahierte man daraus noch *trans*-3.4-Dioxy-tetralin vom Schmp. 111–112°, das auch aus 3.4-Oxido-tetralin durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure erhalten wurde und zu dessen Identifizierung diente (Misch-Schmp. 111°). Die Analyse des Harzes ergab je nach der Autoxydationstemperatur Sauerstoff-Werte zwischen 1.2 und 1.8 Atomen Sauerstoff/Mol. Dialin. Die sauerstoffreicheren Harze (von Autoxydationen unter 50°) geben beim Erhitzen noch Sauerstoff ab, die sauerstoffarmen sind dann fest, bleiben jedoch stets thermoplastisch (Erweichung bei 50–70°). Irgendeine Trennung in Komponenten gelang auch bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, einzeln und kombiniert, nicht. Aus einem nach der Destillation nicht weiter behandelten Harz kristallisierten nach wochenlangem Stehenlassen an der Luft lanzettförmige Nadeln aus.

$C_{10}H_{12}O_8$  (180.2) Ber. C 66.66 H 6.66 Mol.-Gew. 180.2

Gef. C 66.58 H 7.09 Mol.-Gew. 177, 184 (in Benzol).

Danach handelt es sich um einen Stoff der angegebenen Formel vom Schmp. 107–109°. Von den Sauerstoffatomen liegen zwei als Hydroxyle vor, das dritte anscheinend als Carbonyl, da mit Hydrogensulfit eine Fällung eintritt. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, ebenso in Äther, mäßig löslich in Benzol und besser in Aceton. Wäbr. Permanganat-Lösung wird langsam entfärbt. Es könnte sich um die Bildung eines Dioxy-2-oxo-hexahydro-naphthalins handeln, das durch Anlagerung von Sauerstoff an eine Doppelbindung des Dialin-peroxyds mit folgender Umlagerung und Abspaltung des peroxydischen Sauerstoffs zum 2-Oxo-Derivat und Hydratisierung des oxydischen Sauerstoffs entsteht.

Zur Isolierung der Peroxyde wird das Autoxydationsprodukt bei –5 bis –8° mit der fünf- bis sechsfachen Menge Petroläther (Sdp. < 50°) versetzt. Nach starker Trübung setzt sich ein zähschleimiger Niederschlag ab. Nach 1 Stde. wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Petroläther daraus abdestilliert und durch Vak.-Destillation das reine Dialin zurückgewonnen. Aus dem Destillations-Rückstand, der die Sekundärprodukte enthält, werden letzte Reste von Peroxyd wie oben mit Petroläther abgeschieden und mit der Hauptmenge vereinigt.

<sup>15)</sup> B. 76, 313 [1942].

<sup>16)</sup> H. Hock, F. Depke u. G. Knauel, B. 83, 238 [1950].

10 g Roh-Peroxyd werden mit 180 ccm acetonfreiem Methanol unter häufigem Umschütteln 1 Stde. behandelt. Nach dem Abgießen der Methanol-Lösung vom Ungelösten wird mit 30–40 ccm weiteren Methanols nachgespült. Diese Lösung wird i. Vak. bei 40–50° Wasserbadtemp. vom Methanol befreit. Das Dialin-peroxyd (II) bleibt als Öl mit etwas stechendem Geruch zurück. Durch wiederholtes Lösen in wasserfreiem Methanol und Füllen mit Petroläther wird es weitgehend gereinigt; Ausb. bez. auf angewandtes Dialin 7.5–8 %.

$C_{10}H_{10}O_2$ (162.2)	Ber. C 74.08	H 6.17	Mol.-Gew. 162.2
	Gef. C 73.79, 73.60	H 6.01, 6.32	Mol.-Gew. 168, 169, 172 (in Benzol).
$d_4^{20}$ 1.174, $n_D^{20}$ 1.5793	$C_{10}H_{10}O_2$	Gef. $M_D$	= 45.86
	$C_{10}H_{10}$	Ber. $M_D$ 43.59–1.73	= 41.86
	-O-O-	Gef. $M_D$	= 4.00

Die Mol.-Gew.-Bestimmung zeigt, daß das Produkt noch einige Procente  $\beta$ -Tetralon-peroxyd enthält. Der etwas gedrückte C-Wert mag auf Spuren adsorbierten Methanols beruhen.

Eine Hochvak.-Destillation war unmöglich, da auch bei 80–90°/0.3 Torr, wenn man diese Temp. über 5 Min. beibehält, Zersetzung unter Rotfärbung und Gasentwicklung (Druckanstieg) eintritt. Im Destillat zeigten rötliche Färbung beim Stehen an der Luft und der typische Geruch  $\beta$ -Tetralon an, in der Analyse stieg der C-Wert. Bei längerem Erhitzen tritt auch Naphthalin auf.

Der beim Ausziehen mit Methanol verbliebene Rückstand wird mit 25 ccm Äther + Methanol (1:1) behandelt, wobei ein Großteil in Lösung geht, die vorsichtig abdekantiert wird. Der Rückstand wird im Exsiccator 1 Stde. stark abgesaugt: Man erhält das  $\beta$ -Tetralon-peroxyd (IV) als lockeres, fein krystallines, ganz schwach gelbstichiges Pulver. Eine zweite Fraktion erhält man, wenn man die äther.-alkohol. Lösung – am besten i. Vak. – auf die Hälfte eindunstet, wiederum vom zähflüssig Ausgeschiedenen dekantiert und damit wie oben verfährt; Ausb. bez. auf angewandtes Dialin 3.5–4 %.

$(C_{10}H_{10}O_2)_3$ (486.6)	Ber. C 74.08	H 6.17	Mol.-Gew. 486.6
	Gef. C 74.00, 73.71	H 6.51, 6.02	Mol.-Gew. 482, 486, 485
			(in Naphthalin).

Eigenschaften und Verhalten des Dialin-peroxyds: Dialin-peroxyd ist ein viscoses Öl vom Sdp.<sub>0.3</sub> 87–90° (Zers.), schwach goldgelb (Konjugation der Doppelbindungen mit der  $O_2$ -Gruppe?). Es erstarrt unter Petroläther im Kältebad, ist dann pulverisierbar und zerfließt wieder bei –4 bis 0°. Bei längerem Stehen tritt langsam Umwandlung in  $\beta$ -Tetralon-peroxyd ein, daneben geringe Spaltung in  $\beta$ -Tetralon (Geruch) und Sauerstoff (Mol.-Gew. in Benzol: nach 96 Stdn. 220, nach 240 Stdn. 251).

Das Peroxyd reagiert gegen Lackmus schwach sauer. In konz. Schwefelsäure ist es unter Erhitzung dunkelrot löslich; mit Wasser entstehen daraus amorphe rotviolette Flokken, die nach der Analyse 5 Sauerstoff-Atome/Mol. Peroxyd enthalten. In wasserfreiem Xylol gelöst, reagiert es mit Natrium unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung grüner Flokken, die sich alsbald unter Braunfärbung zersetzen.

Löslichkeit: In Äther und Aceton gut, in Benzol, Methanol und Eisessig mäßig; in Petroläther ist das Peroxyd fast unlöslich, in Wasser unlöslich. Die methanol. Lösung bildet mit Wasser eine sehr beständige milchige Emulsion.

Thermisches Verhalten: Wird bei 60° dünnflüssig, von 85° an tritt Gasentwicklung, über 95° heftige Zersetzung unter Temperatursteigerung auf über 160° ein. In der offenen Flamme brennt das Dialin-peroxyd lebhaft, ohne zu verpuffen.

Brom-Addition: 145 mg, in Chloroform gelöst, entfärben 4.7 ccm Brom-Tetrachlorkohlenstoff (47.4 mg Brom/ccm) entspr. 128.8 mg Peroxyd (88.8% d.Th.); danach ist die Erkennung des eigentlichen Endpunkts infolge gefärbter Zersetzungsprodukte nicht mehr sicher.

Peroxyd-Reaktionen: Mit Eisenpentacarbonyl wie oben für das rohe Autoxydationsprodukt beschrieben. Mit Jodwasserstoff werden 48 bzw. 51% Peroxyd titriert. Mit Eisen(II)-rhodanid nach Yule und Wilson<sup>2)</sup> werden (aus mehreren Bestimmungen errechnet) durchschnittlich 40% Peroxyd erfaßt. Natronlauge greift das Peroxyd in der



Kälte erst nach Tagen unter Zersetzung an, bei Erwärmung erhält man bald eine grünliche Lösung, aus der dann braune, amorphe harzige Stoffe ausfallen; sie wurden nicht näher untersucht.

Reduktion mit Zink + Eisessig: Es tritt erst über 80° Reaktion ein; infolgedessen erhält man überwiegend thermische Zerfallsprodukte.

Mit Zink in äther. Salzsäure erhält man nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Äthers durch Vak.-Destillation 20% Naphthalin, 25% einer blaßgelben, zähen Flüssigkeit von dialinähnlichem Geruch (Sdp.<sub>3</sub> 112–115°) (A), etwa 10% eines angenehm riechenden Stoffs vom Sdp.<sub>3</sub> 190–200° (B), der teilweise in Sternchen krystallisiert, und schließlich nach dem Destillationsrückstand durch Extraktion mit Äthanol und Füllen mit Wasser hellbraune Flocken (5%) (C); der Rest ist Harz. Bei A handelt es sich um Dihydro- $\beta$ -naphthol<sup>8)</sup>; es erstarrt in Eis, ohne zu krystallisieren.

$C_{10}H_{10}O$  (146.2) Ber. C 82.18 H 6.81 Mol.-Gew. 146.2

Gef. C 81.78 H 6.66 Mol.-Gew. 148,150 (in Benzol).

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Toluol, 39.8 mg Sbst.):

Ber. für 1 OH 6.10 ccm  $CH_4$  (0°/760 Torr) Gef. 5.80 ccm  $CH_4$  (0°/760 Torr).

B müßte nach der Analyse und dem Mol.-Gewicht ein Äther von A sein.

$C_{20}H_{18}O$  (274.3) Ber. C 87.55 H 6.57 Mol.-Gew. 274.3

Gef. C 87.03 H 7.06 Mol.-Gew. 267, 271 (in Benzol).

C hat die gleiche Bruttoformel wie A, jedoch ein Vielfaches des Mol.-Gewichts. Die Analysen aller drei Verbindungen sowie Schmelzpunkte bzw. Siedepunkte sind nicht restlos befriedigend, da infolge der Einwirkung der Salzsäure alle Produkte, wenn auch wenig, chloriert sind.

Reduktion mit Palladium-Wasserstoff: 2.12 g Dialin-peroxyd werden in 100 ccm Methanol gelöst und 2 ccm Palladium-Sol zugegeben (Darst.: 100 mg Palladium-(II)-chlorid, in 10 ccm Wasser gelöst, werden zum Sieden erhitzt und während der Abkühlung Wasserstoff durchgeleitet); dann schüttelt man in der Schüttelbirne unter normalem Wasserstoffdruck. Der Wasserstoff wird zuerst verhältnismäßig rasch aufgenommen (in 3 Stdn. 320 ccm), dann langsamer. Nach 6½ Stdn. sind 510 ccm bei 24°/724 Torr (= 446.5 ccm unter Normalbedingungen = 103.4% d.Th.) insgesamt aufgenommen. Nach Filtrieren wird das Methanol i. Vak. abdestilliert und der hellbraune zähflüssige Rückstand destilliert. Bei 120–130°/1 Torr gehen 800 mg einer schwach bräunlichen, angenehm riechenden Flüssigkeit über.

$C_{10}H_{12}O_2$  (164.2) Ber. C 73.17 H 7.31 Mol.-Gew. 164.2

Gef. C 73.50 H 7.18 Mol.-Gew. 163 (in Benzol).

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Xylol, 31.2 mg Sbst.):

Ber. für 1 OH 4.26 ccm  $CH_4$  (0°/760 Torr) Gef. 4.40 ccm  $CH_4$  (0°/760 Torr).

Das zweite Sauerstoffatom scheint oxydisch vorzuliegen, da weder mit Semicarbazid noch mit Phenylhydrazin Reaktion eintritt. Beim Versuch, durch Kochen mit verd. Schwefelsäure eine Hydratisierung herbeizuführen, verharzte die Substanz.

Aus dem Destillationsrückstand erhält man mit Toluol 930 mg eines in feinen Nadeln vom Schmp. 94–96° krystallisierenden Stoffs.

$C_{10}H_{12}O_2$  (164.2) Ber. C 73.17 H 7.31 Mol.-Gew. 164.2

Gef. C 73.37 H 7.11 Mol.-Gew. 162, 165 (in Naphthalin).

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Amyläther, 28.8 mg Sbst.):

Ber. für 2 OH 7.87 ccm  $CH_4$  (0°/760 Torr) Gef. 7.20 ccm  $CH_4$  (0°/760 Torr).

Die erstgenannte Substanz verhält sich gegen Permanganat ungesättigt, die letztgenannte gesättigt.

Hydrolyse: 2 g Dialin-peroxyd werden mit 50 ccm verd. Schwefelsäure und ebensoviel Wasser unter kräftigem Rühren auf 70–80° erhitzt. Es tritt Emulgierung, dann Braunfärbung und schwacher Geruch nach  $\beta$ -Tetralon auf. Nach 2 Stdn. läßt man abkühlen und äthert aus. Aus der Äther-Lösung erhält man eine braune, zähe Masse, aus der man über die Hydrogensulfitverbindung 25–30%  $\beta$ -Tetralon und durch Auswaschen mit viel heißem Wasser 5–10%  $\beta$ -Naphthol isoliert, ferner durch Vak.-Destillation 20%

Naphthalin und 10% einer farblosen viscosen Flüssigkeit, die große Ähnlichkeit mit der bei der Reduktion mit Zink in äther. Salzsäure erhaltenen Substanz A hat.

$C_{10}H_{10}O$  (146.2) Ber. C 82.18 H 6.81 Mol.-Gew. 146.2

Gef. C 81.88 H 6.45 Mol.-Gew. 148, 150 (in Benzol).

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Toluol, 32.9 mg Sbst.):

Ber. für 1 OH 5.05 ccm  $CH_4$  (0°/760 Torr) Gef. 4.75 ccm  $CH_4$  (0°/760 Torr).

Gegen Permanganat zeigt die Verbindung ungesättigtes Verhalten. In der wäbr. Lösung wurden nach der Extraktion mit Äther beträchtliche Mengen an Wasserstoffperoxyd mit Titanylsulfat nachgewiesen.

Eigenschaften und Verhalten des  $\beta$ -Tetralon-peroxyds: Fast farblose, derbe Krystalle vom Schmp. 66–67° (Braunfärbung); verpufft sehr lebhaft in der Flamme. Beim Erhitzen beginnt bei 85° eine schwache Gasentwicklung; von 95° ab tritt Braunfärbung und über 110° lebhaftere Zersetzung ein. Das Peroxyd reagiert gegen Lackmus neutral, gegen Natrium (in Toluol) und Grignard-Lösung verhält es sich vollkommen indifferent. Brom-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wird nicht entfärbt. Es löst sich sehr gut in Aceton, weniger gut in Äther, Benzol, Dioxan und Chloroform, nur mäßig in Eisessig; in Alkoholen und Petroläther ist es so gut wie unlöslich, in Wasser gänzlich unlöslich.

Peroxyd-Reaktionen: Mit Eisenpentacarbonyl bei Handwärme erst nach 30–40 Min. schwach olivgrün, mit Eisen(II)-rhodanid in reinem Aceton sofortige starke Farbreaktion; in Aceton + Wasser (1 : 1) erhält man dagegen praktisch gar keine Reaktion infolge mangelnder Löslichkeit des Peroxyds. Mit Jodwasserstoff in Eisessig ergeben sich durch Rücktitration mit  $n_{10} Na_2S_2O_3$  Werte von 71 bzw. 73.5 u. 74% peroxydischem Sauerstoff.

Mit konz. Schwefelsäure entsteht unter Erwärmung eine dunkelrote, schwach fluoreszierende Lösung, aus der mit Wasser violette wasserlösliche Flocken ausfallen, die etwa 6 Atome Sauerstoff je Mol. Peroxyd enthalten. Gegen Natronlauge ist  $\beta$ -Tetralon-peroxyd noch beständiger als das Dialin-peroxyd. In kalter Lauge wird es, auch nach Tagen, nur oberflächlich gelb, erst bei Erwärmen über 70° tritt Grünfärbung ein, die bald in Braun übergeht. Man isoliert eine amorphe, bröcklige Substanz, die Natrium enthält und in der Bruttozusammensetzung noch etwa dem Peroxyd entspricht.

Reduktion: Mit Zink + Eisessig erhält man infolge der notwendigen hohen Temperatur nur  $\beta$ -Tetralon neben sehr viel Harzen.

Mit Zink in äther. Salzsäure findet man nach Filtrieren und Abdestillieren des Äthers i. Vak. 10–15% Tetralin (Sdp.<sub>1</sub> 55–60°), 30–40%  $\beta$ -Tetralol (Sdp. 95–98°) und aus dem zähen Rückstand über die Hydrogensulfit-Verbindung 10–20%  $\beta$ -Tetralon; der Rest ist Keton-Harz.

Hydrolyse: 1.5 g  $\beta$ -Tetralon-peroxyd werden mit 100 ccm  $nH_2SO_4$  unter kräftigem Rühren auf 85–90° erwärmt. Die Lösung wird bald rötlich-braun und es tritt  $\beta$ -Tetralon-Geruch auf. Nach 3 Stdn. wird abgekühlt und ausgeäthert. Aus dem Äther erhält man über die Hydrogensulfit-Verbindung 920 mg  $\beta$ -Tetralon (60.7% d. Th.), das stärker bittermandelähnlich riecht als sonst und einen leicht erniedrigten C-Wert in der Analyse aufweist.

$C_{10}H_{10}O$  (146.2) Ber. C 82.18 H 6.81 Mol.-Gew. 146.2

Gef. C 81.61 H 6.39 Mol.-Gew. 148, 151 (in Benzol).

Wahrscheinlich ist noch etwas  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -tetralon ( $\alpha$ -Oxy-Ketone entstehen bei der Verseifung polymerer Keton-peroxyde verschiedentlich<sup>17)</sup>) beigemischt. Auch das restliche rotbraune Harz riecht noch benzaldehydähnlich, was u. U. auf einer spurenweisen Bildung von *o*-Formyl-hydrozimtaldehyd aus einem  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -tetralon beruht.

$\beta$ -Tetralon: Nach dem Verfahren von K. H. Meyer<sup>18)</sup> verbrauchen 212 mg Keton 62.75 mg Brom (= 27% d. Th.). 320 mg Keton wurden mit 1 g frisch entwässertem Kaliumhydroxyd auf 150–200° erhitzt. Es trat Blaufärbung auf; dann sublimierte Naphthalin. 240 mg davon (86% d. Th.; Schmp. 79°, Geruch, Pikrat) wurden isoliert. Fast gleich verhalten sich übrigens sowohl Dialin-peroxyd wie  $\beta$ -Tetralon-peroxyd bei entsprechender

<sup>17)</sup> A. Rieche, Alkylperoxyde u. Ozonide, Verlag Th. Steinkopff (1931), S. 84, 87, 91.

<sup>18)</sup> A. 380, 212 [1911].

Behandlung, nur daß ein heftiges Schäumen bei Beginn vorausgeht (Sauerstoff nachweisbar) und man den Geruch von  $\beta$ -Tetralon wahrnimmt, von dem etliches mitgerissen wird; demzufolge entstehen nur etwa 50–60% d.Th. an Naphthalin.

Oxydation: 430 mg Keton (aus 750 mg Hydrogensulfit-Verbindung) werden bei 10–15° tropfenweise mit einer konz. Lösung von 950 mg Permanganat versetzt. Es fällt Mangandioxyd aus, zuletzt bleibt die Farbe bestehen; überschüss. Permanganat wird mit Hydrogensulfit reduziert. Man filtriert, äthert aus, verdampft den Äther, zieht mit reichlich kaltem Wasser aus (es hinterbleibt ein harziger Rückstand), säuert an und schüttelt mit viel Äther aus. Aus diesem krystallisieren Nadeln vom Schmp. 164–165°; Ausb. 205 mg = 36% d.Th. an *o*-Carboxy-hydrozimtsäure.

$C_{10}H_{10}O_4$  (194.2) Ber. C 61.86 H 5.16 Gef. C 61.28 H 5.81.

Aus dem Rückstand erhält man mit siedendem Wasser noch 85 mg einer ebenfalls in Nadeln krystallisierenden Säure vom Schmp. 147°, bei der es sich entsprechend um Phenyl-bis-essigsäure (Lit.-Schmp. 149°) handeln dürfte; Ausb. 15% d.Theorie.

## 60. Heinrich Hock und Fritz Depke: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XIII. Mitteil.\*): Über 1.4-Dihydro-naphthalin-hydroperoxyd.

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie Clausthal.]  
(Eingegangen am 27. Dezember 1949.)

Aus 1.4-Dihydro-naphthalin wird durch Autoxydation ein Hydroperoxyd hergestellt und sein Verhalten, besonders die Spaltung mit verd. Säure, untersucht. Der Unterschied in der Reaktionsweise von Isomeren mit Doppelbindungen in 1.3- und 1.4-Stellung wird in Verbindung mit einer vorangegangenen Arbeit dargelegt.

Im Gegensatz zum 1.2-Dialin<sup>1)</sup> mit seiner zum aromatischen Ring in Konjugation stehenden Doppelbindung ist beim 1.4-Dialin zufolge der isolierten Doppelbindung die Bildung eines Hydroperoxyds zu erwarten. Der Kohlenwasserstoff, der nach E. Bamberger und W. Lotter<sup>2)</sup> unter Berücksichtigung der Angaben von F. Straus und L. Lemmel<sup>3)</sup> dargestellt und über die Anlagerungsverbindung mit Quecksilberoxydacetat<sup>4)</sup> gereinigt wurde, nimmt geradezu begierig Sauerstoff auf. Schon nach zehntägigem Stehen an der Luft läßt sich mit Eisenpentacarbonyl Hydroperoxyd nachweisen, wobei das 1.4-Dialin, bei normaler Zimmertemperatur fest, zähflüssig wird. Wird der Kohlenwasserstoff nach dem „Durchleitverfahren“ bei 40° mit Sauerstoff behandelt, so findet bereits nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion mit Eisenpentacarbonyl statt. Nach 70 Stdn. titriert man mit Jodwasserstoff 28–30% Peroxyd. Bei Temperaturen über 50° sinken die Peroxydausbeuten rasch, weil der überschüssige Kohlenwasserstoff mit seiner isolierten Doppelbindung das Peroxyd leicht reduziert (unter Übergang in Naphthalin) und zudem erhebliche Peroxyd-Polymerisation (s. u.) stattfindet. Die Reduktion bzw. Dehydratisierung nimmt dabei einen solchen Umfang an, daß sich Wasser aus der Lösung ausscheidet. Die selbst gegenüber Methyltetralin noch erheblich verstärkte Autoxydationsbereitschaft zeigt, daß der Einfluß der zweiten Doppelbindung

\*) XII. Mitteil.: vergl. die vorstehende Arbeit (B. 83, 317 [1950]).

<sup>1)</sup> H. Hock u. F. Depke, s. die vorstehende XII. Mitteilung. <sup>2)</sup> A. 288, 76 [1895].

<sup>3)</sup> B. 46, 236, 1051 [1913]. <sup>4)</sup> J. Sand u. O. Genssler, B. 36, 3705 [1903].