

Behandlung, nur daß ein heftiges Schäumen bei Beginn vorausgeht (Sauerstoff nachweisbar) und man den Geruch von β -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-Dialin¹⁾ 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. Lotter²⁾ unter Berücksichtigung der Angaben von F. Straus und L. Lemmel³⁾ dargestellt und über die Anlagerungsverbindung mit Quecksilberoxydacetat⁴⁾ 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]).

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

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

wirksamer ist als der Übergang eines sauerstoffaufnehmenden sekundären Kohlenstoffatoms in ein tertiäres. Als Nebenprodukte der Autoxydation entstehen aus dem Peroxyd:

1.4-Dihydro- α -naphthol (durch Reduktion) und aus diesem durch Sauerstoffanlagerung und Hydratisierung 1.2.3-Trioxy-tetralin, das sich indessen auch aus Peroxyd unmittelbar bilden kann;

aus überschüssigem Kohlenwasserstoff:

Naphthalin (durch Dehydrierung mit Peroxyd-Sauerstoff) und *trans*-2.3-Dioxy-tetralin (durch Sauerstoffanlagerung und Hydratisierung), ferner Wasser und Wasserstoffperoxyd.

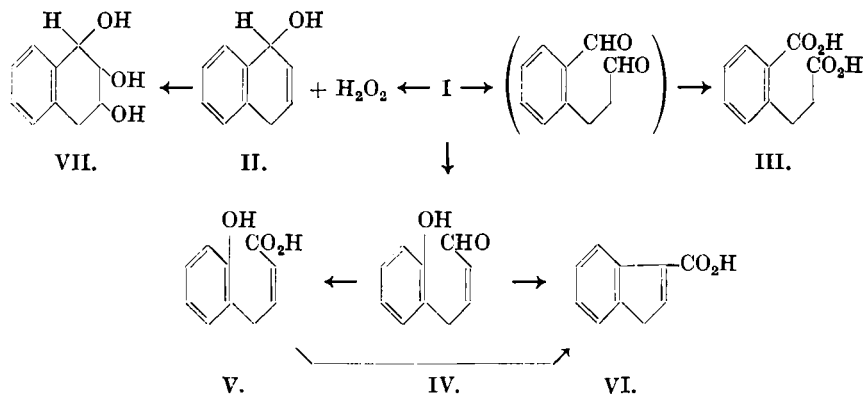
Die Isolierung des reinen monomeren Peroxyds $C_{10}H_{10}O_2$ ist schwierig. Eine Extraktion mit verd. Lauge führt nicht zum Ziel, da das Peroxyd infolge seiner olefinischen Doppelbindung, in Analogie zum Cyclohexen-peroxyd⁵⁾, auch in der Kälte rasch unter Braunfärbung zersetzt wird. Man erhält dabei, auch aus reinem Peroxyd als solchem, viel Harz, daneben α -Naphthol (IX), sowie etwas 1.4-Dihydro-naphthol und ein Gemisch nicht näher untersuchter Säuren. Die Bildung von α -Naphthol, die für die α -Stellung der Peroxy-Gruppe beweisend ist, dürfte durch Übergang des Peroxyds unter Sauerstoffabspaltung in Dihydro-naphthol und dessen Dehydrierung erfolgen. Unwahrscheinlich ist der Weg einer primären Wasserabspaltung und Umlagerung des anthronähnlichen Halbchinons VIII in Naphthol. Ebenso führt eine Vakuumdestillation des Autoxydationsproduktes nur unvollkommen zum Ziel. Einerseits tritt auch hier bereits teilweise Reduktion ein, vor allen Dingen aber polymerisiert ein beträchtlicher Teil. Am besten eignet sich zur Isolierung wie beim 1.2-Dialin¹⁾ die Abtrennung mit Petroläther, obwohl ein vergleichsweise höherer Prozentsatz an Peroxyd gelöst bleibt. Nach der entsprechenden Aufarbeitung erhält man eine blaßgelbe viskose Flüssigkeit, die äußerst stark mit Eisenpentacarbonyl reagiert. Nach der Molekulargewichtsbestimmung enthält sie bereits etliche Procente polymeres Peroxyd. Beim Aufbewahren schreitet die Polymerisation unter Viscositätszunahme rasch fort; nach 12 Tagen ist die Hälfte bereits polymer. In dieser Beziehung wird Cyclohexen-peroxyd^{5,6)} noch erheblich übertroffen, was sich leicht erklärt, da 1.4-Dialin formal auch als 5.6-Benzo-cyclohexadien-(2.5) bezeichnet werden kann.

Die polymeren Peroxyde sind feste, in Äther schwer- bzw. unlösliche, kristalline Stoffe. Anscheinend existieren mehrere Polymerisationsstufen aus vier, acht und vielleicht noch mehr Molekülen Peroxyd. Sie reagieren mit Eisenpentacarbonyl wie methylierte Hydroperoxyde bzw. *endo*-Peroxyde, enthalten aber, nach dem relativ ruhigen Abbrennen in der Flamme zu urteilen, kaum heterocyclische Sauerstoffringe, wie z. B. das trimere β -Tetralonperoxyd¹⁾. Bei ihrer Entstehung wirken offenbar Polymerisation und Kondensation zusammen, da nach der Analyse auf je zwei Moleküle ursprünglichen Peroxyds fünf Atome Sauerstoff (anstatt vier) entfallen. Da im teilpolymerisierten Rohperoxyd Dihydro- α -naphthol bzw. Naphthalin gefunden wird, dürfte der Polymerisations- und Kondensationsprozeß so aussehen, daß ein kleiner Teil des

⁵⁾ H. Hock u. K. Gänicke, B. **71**, 1431 [1938].

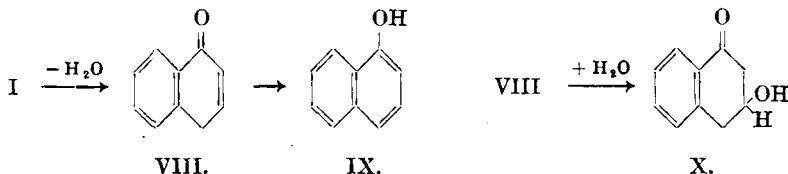
⁶⁾ R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, B. **72**, 1799 [1939].

hin stark überwiegt. Als Ergebnis der ersteren isoliert man nur 3–4% *o*-Carboxy-hydrozimtsäure (III), die aus dem primär durch Spaltung und Wasserstoffwanderung gebildeten *o*-Formyl-hydrozimtaldehyd durch Oxydation entstanden ist. Als Produkte der Hauptsplaltung findet man das Primärprodukt, den noch nicht beschriebenen γ -[*o*-Oxy-phenyl]-crotonaldehyd (IV), und in Spuren auch sein Oxydationsprodukt, die γ -[*o*-Oxy-phenyl]-crotonsäure (V), ferner Inden-carbonsäure-(3) (VI). Ob diese durch Ringschluß unter Wasser Austritt aus V entsteht, oder ob sich primär durch die gleiche Reaktion aus IV Indenaldehyd bildet, der zur Säure oxydiert wird, muß offen bleiben. Dabei sei hier noch deutlich zum Ausdruck gebracht, daß die Säuresplaltung als oxydative Sprengung einer C-C-Bindung, d. h. als intramolekulare Oxydation anzusprechen ist. Schließlich erhält man, neben ebenfalls etwa 40% Harz, noch 1.2.3-Trioxy-tetralin (VII), auf dem eingangs erwähnten Weg entstanden. Ein Trioxytetralin ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden, es dürfte hier ein Gemisch der Stereoisomeren vorliegen. Das Auftreten von Indencarbonsäure und Trioxytetralin entspricht im übrigen vollkommen der Bildung von Cyclopentaldehyd und Cyclohexantriol aus Cyclohexen-peroxyd mit verd. Säure^{5,6}).



Die Behandlung des Dialin-peroxyds mit Eisen(II)-sulfat-Lösung zeitigt je nach den Bedingungen verschiedene Ergebnisse. Beim Arbeiten in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur bekommt man eine feste Verbindung C₁₀H₈O, also Peroxyd minus Wasser. Es könnte sich theoretisch um ein Halbchinon des Naphthochinons-(1.4) (VIII) handeln bzw. um α -Naphthol (IX). Gegen dieses – das man bei der Peroxydzersetzung mit Lauge isoliert – spricht das Ausbleiben der Reaktion mit Grignard-Lösung und der fehlende Geruch, sowie der niedrige Schmelzpunkt. Jedoch ließ sich auch kein Semicarbazon erhalten. Infolge fehlenden Materials konnten keine weiteren Versuche zur Identifizierung gemacht werden. Mit nur wäßriger Eisen(II)-sulfat-Lösung in der Wärme (50–60°) entsteht eine ebenfalls kristalline Verbindung C₁₀H₁₀O₂, die also mit dem Peroxyd isomer ist. Nach der Zerewitinoff-Bestimmung gehört ein Sauerstoffatom einer Oxy-Gruppe an, das andere

liegt als Carbonyl-Sauerstoff vor (Bildung eines Semicarbazons). Es sollte sich daher um ein Oxy- α -tetralon handeln, und zwar nach den Unterschieden im Schmelzpunkt der reinen Verbindung wie des Semicarbazons um das im Gegensatz zum 2-Oxy- α -tetralon¹¹⁾ noch unbekannt 3-Oxy- α -tetralon (X), wenn die Stellung der Sauerstoffatome auch nicht bewiesen ist. Die Bildung ist leicht erklärlich; aus der Peroxyd-Gruppe wird unter Übergang in ein Keton Wasser abgespalten, während die Doppelbindung hydratisiert wird, wodurch sich das ursprüngliche Halbchinon stabilisiert. In beiden Fällen wird die Isolierung durch starken Harzgehalt erschwert.



Der Vergleich der Autoxydation der beiden isomeren Dialine¹⁾ zeigt sehr instruktiv den Unterschied im Verhalten von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten und nichtkonjugierten Doppelbindungen. Im ersten Fall entsteht ein *endo*-Peroxyd, im zweiten ein Hydroperoxyd. Beide Typen unterliegen, besonders im Falle des Vorhandenseins weiterer Doppelbindungen im Molekül, außerordentlich leicht Umlagerungs-, Polymerisations- und anderen Sekundärreaktionen, so daß sich u. U. eine ungewöhnlich große Zahl von Zwischen- und Endprodukten in den Autoxydationsgemischen vorfindet, was von den bisher meist nur summarisch betrachteten natürlichen Vorgängen, z. B. der Fettautoxydation, bestens bekannt ist. Nachdem isolierte Doppelbindungen in Ketten- und Ring-Olefinen sowie Hydroaromaten grundsätzlich gleichartig wirken, besteht Grund, dasselbe für mehrfach ungesättigte Verbindungen aus eben diesen Stoffklassen anzunehmen, so daß man aus den vorliegenden Ergebnissen entsprechende Schlüsse auf die Primärvorgänge bei analogen Kohlenwasserstoffen ziehen kann. Die experimentelle Nachprüfung ist beabsichtigt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 1,4-Dihydro-naphthalins: In Anlehnung an die Literaturangaben^{2, 3, 4)} werden zu einer Lösung von 60 g Naphthalin in siedendem 94-proz. Alkohol nach und nach 90 g in Streifen geschnittenes Natrium gegeben (Chlorcalciumverschluß). Alsdann wird die Lösung einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die ersten Teile des Destillats, die klar sind, werden auf ein Drittel eingeeengt, aus diesem der Kohlenwasserstoff durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt und in Äther aufgenommen. Die zur Entfernung von Alkohol mehrfach mit Wasser gewaschene Ätherlösung wird mit dem Ätherauszug vereinigt, den man durch Ausschütteln des restlichen Destillats von der Wasserdampfdestillation erhält, in dem der Hauptteil an Kohlenwasserstoff sofort ausfällt.

Die äther. Lösung wird mit einer Lösung von 140 g Quecksilber(II)-acetat in 250 ccm Wasser 24 Stdn. geschüttelt; es fällt ein dicker Niederschlag aus, der abfiltriert und mit siedendem Benzol extrahiert wird. Aus der Benzollösung erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels das feste Quecksilber-Anlagerungsprodukt des 1,4-Dialins, das

¹¹⁾ F. Straus, O. Bernouilly u. P. Mautner, A. 444, 179 [1925].

durch Schütteln mit 30-proz. Salzsäure zersetzt wird. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die obere das Dialin enthält. Die salzsaure Lösung wird mit Benzol nachgewaschen und die gesamte Lösung nach dem Trocknen vom Benzol befreit. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Das reine 1.4-Dialin destilliert bei $75^{\circ}/2$ Torr und erstarrt in der Vorlage krystallin. Schmp. $24-25^{\circ}$ (Lit.: 24.5°); Ausb. wechselnd, maximal 28.5 g (47.5%).

Autoxydation und Isolierung des Roh-Dialin-peroxyds: 32 g Dialin werden im Wasserbad von 40° nach dem „Durchleitverfahren“ 70 Stdn. mit getrocknetem Sauerstoff durchströmt.

Peroxydtitration nach Richmond und Glover¹²⁾: 118, 132 mg Autoxydationsprodukt: 4.2, 4.85 ccm $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 34.0, 29.29$ mg Peroxyd (28.8, 29.8%).

Zur Isolierung des Dialin-peroxyds wird das Autoxydationsprodukt in die dreifache Gewichtsmenge Petroläther eingegossen, wobei starke Trübung auftritt. Nach 1 Stde. hat sich die Lösung geklärt und das Peroxyd zähflüssig abgeschieden. Es wird mit Benzol + Benzin (1 : 3) (Menge wie oben an Petroläther) gewaschen, danach sofort in möglichst wenig absol. Äther aufgenommen, wobei etwas ungelöst bleibt. Aus dem Rückstand isoliert man mit heißem Wasser *trans*-2.3-Dioxy-tetralin vom Schmp. 135° (Analyse, Hydroxylzahl); Ausb. 350 mg (1%). Der im Wasser dunkel verfärbte, unlösliche geringe Rückstand ist polymeres Peroxyd; der Ätherrückstand ist schwach gelbliches Rohperoxyd. Ausb. an Dialin-peroxyd 12.3 g (31% d.Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (162.2) Gef. Mol.-Gew. 186, 189.2 (in Benzol).

Aus der Petroläther-Lösung gewinnt man nach dem Abdestillieren des Petroläthers und Behandeln des Rückstands mit Quecksilber(II)-acetat nach Aufarbeitung (wie oben) 16.5 g (52%) 1.4-Dialin zurück. Aus der äther. Lösung werden (nach dem Schütteln mit Quecksilberacetat) 1.2 g Naphthalin (4%) isoliert. Der Rest (Differenz 12%) wird offensichtlich bei der Behandlung mit Quecksilberacetat durch Oxydation zerstört. Es dürfte sich dabei noch um 2–3% Peroxyd (nach einer Titration aus der Petroläther-Lösung) sowie 1.4-Dihydro- α -naphthol und vielleicht etwas umgelagertes 1.2-Dialin handeln. Etwas 1.4-Dihydro- α -naphthol (0.2 g) wurde aus dem Benzol + Benzin-Gemisch, das zum Auswaschen des Peroxyds verwendet worden war, isoliert; Schmp. $46-47^{\circ}$. Misch-Schmp. mit dem durch Reduktion (s. u.) erhaltenen $45-47^{\circ}$.

Nach Autoxydation bei $65-70^{\circ}$ erhält man aus 23 g Autoxydationsprodukt bei entsprechender Aufarbeitung 3.4 g Peroxyd (12% d.Th.), jedoch (nach der Reaktion mit Eisenpentacarbonyl) überwiegend polymerisiert, 7.32 g Naphthalin (32%), 8.3 g 1.4-Dialin (36%) und neben sehr wenig 2.3-Dioxy-tetralin 0.9 g eines Stoffs der Bruttoformel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ vom Schmp. $148-150^{\circ}$ (nach mehrfachem Umkrystallisieren aus wenig siedendem Wasser). Ausb. 3% d.Th.; in Äther, Petroläther unlöslich, in Alkohol und Benzol wenig löslich, in Essigsäure mäßig löslich, in warmem Wasser gut löslich.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (180.2) Ber. C 66.66 H 6.66 Mol.-Gew. 180.2

Gef. C 66.47 H 6.76 Mol.-Gew. 178 (in Naphthalin).

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Amyläther, 48.4 mg Stbst.): Ber. für 3 OH 18.06 ccm CH_4 ($0^{\circ}/760$ Torr); gef. 17.35 ccm CH_4 ($0^{\circ}/760$ Torr). Verluste durch Oxydation mit Quecksilberacetat 16–17%.

Isolierung und Eigenschaften des monomeren Peroxyds: Das Rohperoxyd wird in absol. Äther gelöst. Bei älterem Peroxyd mit fortgeschrittenem Polymerisationsgrad bleibt ein unlöslicher Anteil zurück, der nach scharfem Absaugen des Äthers ein lockeres, feinkrystallines Pulver bildet (Polymere Frakt. I). Beim Abkühlen der Ätherlösung auf -50° fällt ein weiterer Anteil an polymerem Peroxyd (Polymere Frakt. II) aus, während der größte Teil (Polymere Frakt. III) beim Versetzen mit der doppelten Menge Petroläther ausfällt. Nach dem Filtrieren unter Kühlung (Kohlensäureschnee) wird der Äther sofort i. Vak. abgesaugt und der flüssige Rückstand i. Hochvak. destilliert. Während sich im Ansatzrohr geringe Mengen Naphthalin und 1.4-Dihydro-naphthol abscheiden, geht das Hydroperoxyd bei einer Badtemperatur von $120-125^{\circ}/0.2$ Torr als farblose, schwach viscose Flüssigkeit über, die im Geruch an muffiges Naphthol erinnert. Ausb. auf

¹²⁾ Amer. chem. Journ. **29**, 184 [1903]; vergl. Houben, Die Methoden d. organ. Chemie, III. Aufl., Bd. **3**, S. 391 (Leipzig 1930).

Rohperoxyd bez. 29%; bezogen auf die Gesamtmenge an Autoxydationsprodukt beträgt sie etwa 8–10% bei sofortiger Aufarbeitung, später weniger, da ein großer Teil sich direkt bzw. über polymerisierte Produkte unter Wasser- und Sauerstoffabspaltung zersetzt, so daß auch hier nebenher Naphthalin und Dihydro- α -naphthol auftreten. Auch das frisch destillierte Peroxyd polymerisiert sehr rasch wieder, wie überhaupt diese Neigung sich bei allen Reaktionen, ganz besonders bei erhöhten Temperaturen, durch beträchtliche Harzbildung störend bemerkbar macht. Bei -20° erstarrt es glasig, ohne zu kristallisieren.

$C_{10}H_{10}O_2$ (162.2) Ber. C 74.08 H 6.17 Mol.-Gew. 162.2

Gef. C 74.35 H 6.24 Mol.-Gew. 167 (in Benzol).

d_4^{25} 1.153 n_D^{25} 1.5685 $C_{10}H_{10}O_2$ Gef. M_D = 45.99

1.4-Dialin Ber. M_D = 42.05

-O-O- Gef. M_D = 3.94.

Bromtitration: 120 mg Dialin-peroxyd, in Chloroform gelöst, verbr. 4.1 ccm Brom-Tetrachlorkohlenstoff (27.4 mg Brom/ccm) = 112.4 mg Peroxyd = 94.9% d. Theorie. Das Peroxyd reagiert gegen Lackmus schwach sauer; in allen organ. Lösungsmitteln, außer Petroläther, gut löslich. Gegen Erhitzen ziemlich beständig; nach 20 Min. in siedendem Wasser ist nur eine geringe Abnahme des analyt. Sauerstoffwertes und noch eine geringe Reaktion mit Eisenpentacarbonyl zu beobachten. Über 130° findet lebhaftere Zersetzung, beim Aufbewahren langsame Verfärbung, Steigerung der Viscosität und Mol.-Gew.-Zunahme statt.

Reduktion: 1.6 g Rohperoxyd werden mit einer Lösung von 4 g Natriumsulfit in 20 ccm Wasser mehrere Stdn. geschüttelt, zuletzt unter Erwärmung auf 40° . Man extrahiert mit Äther, aus dem nach Verdunsten eine gelbbraune, harzige Masse zurückbleibt. Mit viel Petroläther extrahiert man 0.65 g = 45% eines in schildförmigen farblosen Plättchen kristallisierenden Stoffes von schwachem naphthalinähnlichem Geruch und dem Schmp. $47-48^{\circ}$.

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

Gef. C 82.38 H 6.76 Mol.-Gew. 144 (in Naphthalin).

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Toluol, 62.4 mg Sbst.): Ber. für 1 OH 9.57 ccm CH_4 ($0^{\circ}/760$ Torr); gef. OH 9.40 ccm CH_4 ($0^{\circ}/760$ Torr).

Beim Versuch, das erhaltene 1.4-Dihydro-naphthol i. Vak. zu destillieren, wurde quantitativ Naphthalin erhalten. Beim Aufbewahren wird die Substanz nach einigen Tagen schmierig-zähflüssig; die analyt. Daten ändern sich nicht merklich. Nach Behandeln mit heißem Wasser kann man in diesem mit Eisen(III)-chlorid α -Naphthol nachweisen.

Verhalten gegen Lauge: Beim Übergießen des Dialin-peroxyds mit Lauge (10- bzw. 20-proz.) färbt es sich sofort braun; über 50% bleiben als zähes Harz zurück. Aus der Lösung isoliert man nach Ansäuern und Ausäthern mit Natriumcarbonat-Lösung etwa 10% eines Gemisches von Säuren, die nicht näher untersucht wurden, anschließend mit Natronlauge etwa 15% α -Naphthol, identifiziert durch den Schmp. 95° , Geruch, Analyse und die Reaktion mit Eisen(III)-chlorid. Aus dem Rest werden neben weiterem Harz noch etwa 12% 1.4-Dihydro-naphthol gewonnen.

Verhalten gegen verd. Schwefelsäure: 1.5 g Dialin-peroxyd werden mit 25 ccm 2n H_2SO_4 unter häufigem Umschütteln 2 Stdn. auf $60-70^{\circ}$ gehalten. Man extrahiert mit reichlich Äther und schüttelt diese Lösung mit Natriumcarbonat-Lösung. Aus dieser fällt man durch Neutralisieren (p_H nicht unter 6) 105 mg = 7% einer blaßorangefarbenen, gegen Permanganat ungesättigten Säure $C_{10}H_8O_2$ vom Schmp. $158-159^{\circ}$ (Schmp. von Inden-carbonsäure-(1) n.d. Lit. $157-158^{\circ}$, 161°).

$C_{10}H_8O_2$ (160.2) Ber. C 75.00 H 5.00 Mol.-Gew. 160.2

Gef. C 75.11 H 5.54 Mol.-Gew. 162 (in Naphthalin).

Weitere 30 mg (2%) dieser wenig ätherlöslichen Säure kristallisieren aus der ursprünglichen Säure-Lösung nach einigen Tagen langsam aus. Aus der neutralisierten Natriumcarbonat-Lösung fallen nach Einengen und weiterer Säurezugabe allmählich 60 mg einer Säure $C_{10}H_{10}O_4$ in Nadeln vom Schmp. 165° aus.

$C_{10}H_{10}O_4$ (194.2) Ber. C 61.86 H 5.16 Mol.-Gew. 194.2

Gef. C 62.16 H 5.48 Mol.-Gew. 191 (in Naphthalin).

Danach liegt *o*-Carboxy-hydrozimtsäure (Schmp. n. d. Lit. 166°) vor; Ausb. 3.5%.

Mit *n*-NaOH extrahiert man aus der Ätherlösung 170 mg einer in nadelartigen Flittern krystallisierenden Verbindung $C_{10}H_{10}O_2$ vom Schmp. 68–70°.

$C_{10}H_{10}O_2$ (162.2) Ber. C 74.08 H 6.17 Mol.-Gew. 162.2

Gef. C 73.78 H 6.19 Mol.-Gew. 164 (in Naphthalin).

Die Verbindung entfärbt Fuchsinchweflige Säure; Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung wird schnell entfärbt. 50 mg in wäbr. Methanol gaben mit Hydrogensulfidlange 60 mg Niederschlag. Nach der Analyse enthielt dieser etwas mehr Hydrogensulfit als der Verbindung $C_{10}H_{11}O_3SNa$ entspricht. Es kann sich aber nur um γ -[*o*-Oxy-phenyl]-crotonaldehyd handeln; Ausb. 11.4% d. Theorie. Nach und nach fällt aus der angesäuerten Natronlauge-Lösung noch eine geringe Menge eines amorphen Stoffes aus, dessen Analyse annähernd auf die Formel $C_{10}H_{16}O_3$ stimmt; Schmp. 152–156°. Es dürfte hier die nicht ganz aldehydfreie γ -[*o*-Oxy-phenyl]-crotonsäure vorliegen; Ausb. 20 mg (1% d. Th.).

Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers extrahiert man aus dem harzigen Rückstand mit viel Petroläther noch 160 mg = 12% 1.4-Dihydro-naphthol vom Schmp. 47–48° (Misch-Schmp. mit der oben beschriebenen Verbindung ohne Erniedrigung). Mit wenig warmem Wasser werden schließlich noch 80 mg 1.2.3-Trioxo-tetralin vom Schmp. 147–148° isoliert (Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen Trioxo-tetralin ohne Erniedrigung); Ausb. 5% d. Theorie.

Der Rest (48% der Ausgangsmenge) ist Harz aus teilweise bereits zersetztem polymerisiertem Peroxyd.

Verhalten gegen Eisen(II)-sulfat: 600 mg Dialin-peroxyd wurden mit einer Lösung von 1.5 g Eisen(II)-sulfat in 10 ccm Wasser 2½ Stdn. unter häufigem Umschütteln auf 60–70° gehalten und dann mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen wurde langsam eingedunstet, wobei nur ein harziger Rückstand hinterblieb. Aus wenig Methanol krystallisierten dann kleine schwach gefärbte Krystallklümpchen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 245 mg (41%) vom Schmp. 51–52°; entfärbt Permanganat nur sehr langsam.

$C_{10}H_{10}O_2$ (162.2) Ber. C 74.08 H 6.17 Mol.-Gew. 162.2

Gef. C 74.34 H 6.56 Mol.-Gew. 160, 161 (in Naphthalin).

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Toluol, 48.6 mg Sbst.): Ber. für 1 OH 6.72 ccm CH_4 (0°/760 Torr); gef. OH 6.20 ccm CH_4 (0°/760 Torr).

Mit Semicarbazid erhält man ein Semicarbazon; nach Umkrystallisieren aus Methanol schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 171–173°;

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ (219.3) Ber. C 60.27 H 5.94 Gef. C 60.62 H 6.26.

Nach allem liegt also ein Oxy-tetralon vor, wahrscheinlich 3-Oxy- α -tetralon. Beim Aufbewahren tritt ziemlich rasch Braunfärbung unter langsamem Zerfließen ein.

In einem zweiten Versuch wurden 500 mg Dialin-peroxyd mit einer Lösung von 1.4 g Eisen(II)-sulfat in 7 ccm Wasser + 7 ccm Methanol 5 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt und das Reaktionsgemisch ausgeäthert. Der Äther-Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisiert liefert 180 mg Krystalle der Formel $C_{10}H_8O$ (40% d. Th.) vom Schmp. 72–75°.

$C_{10}H_8O$ (144.2) Ber. C 83.33 H 5.55 Gef. C 82.91 H 5.31.

Permanganat-Lösung wird entfärbt, jedoch nicht augenblicklich. Die Verbindung ist geruchlos und gibt mit Eisen(III)-chlorid nur schwache gelbliche Trübung. Mit Semicarbazid erhält man aus 80 mg dieses Stoffes auch nach zwei Wochen kein definiertes Produkt. Mit Grignard-Lösung wurden nur 8% der für 1 OH berechneten Menge an Methan erhalten.

Polymere Peroxyde: Die bei der Reinigung des Rohperoxyds anfallenden polymeren Peroxyde (Frakt. I–III, S. 332) sind alle in Äther schwer- bzw. unlöslich. In Aceton gelöst reagieren sie mit Eisenpentacarbonyl bei Handwärme nach längerer Zeit unter grünbrauner Färbung; Jodwasserstoff sowie Eisen(II)-rhodanid geben langsame, aber deutliche Peroxyd-Reaktion. Die polymeren Peroxyde schmelzen bei 75–80° unter Gasentwicklung (Blähen). In der Flamme lebhaftes Abbrennen, kaum Verpuffen.

$(C_{20}H_{20}O_3)_x$ (340.4)_x Ber. C 70.59 H 5.88

Gef. C 71.14 H 6.16 (I), C 70.21 H 5.86 (II), C 70.48 H 6.52 (III).

Die Mol.-Gew.-Bestimmung in Naphthalin ergab Werte von 644, 658, 670, 679 für II und III (ber. für $C_{40}H_{40}O_{10}$ 680.8), für I 1290, 1320 (ber. für $C_{80}H_{80}O_{20}$ 1361.6); an einem Präparat I wurde sogar etwa 1610 gefunden. Störend macht sich bemerkbar, daß bereits beim Schmp. des Naphthalins beginnende Zersetzung auftritt.

Die Entfärbung von Permanganat kann nicht als sicheres Zeichen für olefinische Doppelbindungen betrachtet werden, da unter gleichen Bedingungen sowohl Tetralin-peroxyd wie auch β -Tetralon-peroxyd ähnlich reagieren (langsamere Entfärbung in der Kälte, sehr rasch bei Erwärmen auf 30–40°).

61. Siegwart Saure: Über die Reaktion von Cyanurchlorid mit Pyridin (Die alkalische Hydrolyse des Cyanurchlorids).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 7. Januar 1950.)

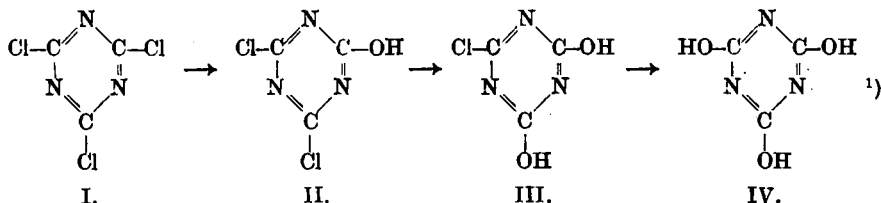
Cyanurchlorid bildet mit Pyridin in Ggw. von Wasser je nach den Bedingungen 4.6-Dioxy-2- α [bzw. γ]-pyridyl-1.3.5-triazin oder [4-Oxy-2- α (bzw. γ)-pyridyl-1.3.5-triazinyl-(6)]-pyridiniumchlorid.

Aus alkalischen Hydrolysenlösungen des Cyanurchlorids läßt sich nach Behandeln mit Pyridin ebenfalls 4.6-Dioxy-2- α [bzw. γ]-pyridyl-1.3.5-triazin isolieren.

Es wird angenommen und wahrscheinlich gemacht, daß diese Verbindungen aus den bisher nicht bekannten Zwischenprodukten der alkalischen Hydrolyse des Cyanurchlorids entstehen.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen, die sich auf die Konstitution der Triazine erstrecken, war es wünschenswert, die Übergangsglieder zwischen 2.4.6-Trichlor-1.3.5-triazin (Cyanurchlorid; I) und 2.4.6-Trioxo-1.3.5-triazin (Cyanursäure; IV) zu fassen, von denen theoretisch 2 zu erwarten sind:

4.6-Dichlor-2-oxy-1.3.5-triazin (II) und 6-Chlor-2.4-dioxy-1.3.5-triazin (III).



Die beiden bisher noch nicht bekannten Verbindungen II und III sollten durch Hydrolyse des Cyanurchlorids (I) unter geeigneten Bedingungen zu erhalten sein.

Zur Hydrolyse des Cyanurchlorids wurden bisher stets nur Säuren und Wasser bzw. wasserhaltige Alkohole benutzt; eine alkalische Hydrolyse ist noch nicht beschrieben.

¹⁾ Die Konstitutionsformeln der Cyanursäure, der Hydrolysen-Zwischenprodukte und der angeführten Derivate aus dieser Reihe werden aus prakt. Gründen hier stets als echte Säureform geschrieben, ohne daß dieser Form damit sachlich der Vorzug gegeben wird.