

Mit verd. Schwefelsäure bzw. Natronlauge erhält man analoge Ergebnisse wie bei Cyclopentadien-peroxyd.

Isolierung des monomeren Cyclohexadien-peroxydes: 15 g Rohperoxyde wurden einer Hochvak.-Destillation bei 0.3 Torr unterworfen. Während die Badtemperatur bis auf 90° gesteigert wurde (oberhalb dieser Temperatur wurden die Zersetzungsreaktionen zu lebhaft) destillierte bei 40–55° ein leicht bewegliches Öl (etwa 1 g = 7%), das ähnliche Eigenschaften aufwies wie das aus den Rohperoxyden des Cyclopentadien-peroxyds erhaltene Präparat. Nach langem Absaugen bei Zimmertemperatur an der Ölpumpe bildeten sich Kristallkeime und schließlich verblieben 150 mg kristallisiertes monomeres Cyclohexadien-peroxyd vom Schmp. 82–83°. Da das Gesamtprodukt allein nach der Peroxyd-Titration mehr Peroxyd enthalten hatte (23% = 230 mg mindestens), gehen bei dieser Art der Aufarbeitung noch etwa die Hälfte bis zwei Drittel verloren. Versuche zur andersartigen Aufarbeitung des Destillats zwecks Erhöhung der Ausbeute waren erfolglos.

$C_6H_8O_2$  (112.1) Ber. C 64.28 H 7.14 Mol.-Gew. 112.1

Gef. C 64.12 H 7.81 Mol.-Gew. 114.5

$d_4^{20}$  1.102,  $n_D^{25}$  1.453.

Die Dichte wurde nach den Angaben von W. Hückel<sup>13)</sup> auf 85° umgerechnet und die errechnete Molrefraktion auf 20° reduziert.

$M_D$  Peroxyd . . . . . gef. 29.29

$M_D$  Cyclohexadien -1.73 . . . . . ber. 25.04

$M_D$  -OO- . . . . . gef. 4.25

Die nicht peroxydischen Beimengungen des Destillats wurden nicht weiter untersucht.

## 50. Heinrich Hock und Fritz Depke: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XVII. Mitteil.\*): Über Hydroperoxyde des Dicyclopentadiens

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie Clausthal]

(Eingegangen am 1. Dezember 1950)

Dicyclopentadien bildet vornehmlich ein tertiäres, daneben noch ein sekundäres Hydroperoxyd. Diese sowie die polymeren Peroxyde und sekundären Oxydationsprodukte werden beschrieben. Die Autoxydationsgeschwindigkeit des dimeren Kohlenwasserstoffs ist viel geringer als die des früher untersuchten monomeren.

Da bei der Autoxydation des Cyclopentadiens\*) durch beträchtliche Dimerisation auch gleichzeitig Dicyclopentadien entsteht, interessierte dessen Autoxydationsverhalten schon in diesem Zusammenhange. Aber auch für sich betrachtet erweckt ein Kohlenwasserstoff mit einem derartigen Gerüst besondere Aufmerksamkeit, da nicht abzuschätzen ist, an welchen Stellen und wieviel Sauerstoff eintreten wird.

Schon vor etwa 40 Jahren hat M. Weger<sup>1)</sup> festgestellt, daß das bei 32° schmelzende Dicyclopentadien (I) von Sauerstoff verhältnismäßig leicht angegriffen und bereits an der Luft gelb und schmierig wird. Wir ließen den Sauerstoff nach der Durchströmungsmethode bei 40–50° jeweils 120 Stdn. ein-

<sup>13)</sup> „Theoret. Grundlagen d. Org. Chem.“, Leipzig 1935, 2. Bd., S. 130, Fußn. 1).

\*) XVI. Mitteil.: vorstehende Abhandl., H. Hock u. F. Depke, B. 84, 349 [1951].

1) Ztschr. angew. Chem. 22, 339 [1909].

wirken. Hierbei scheiden sich bald zähe, gelbe peroxydische Harze ab, aber auch die klare Lösung gibt nach Beendigung der Sauerstoff-Behandlung mit Eisenpentacarbonyl eine äußerst lebhaft Gasentwicklung und enthält auf Grund der Titration etwa 30% Hydroperoxyd. Indessen ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme erheblich geringer als beim Cyclopentadien, sie beträgt nur etwa  $\frac{1}{15}$  bis  $\frac{1}{20}$ , bez. auf gleiche Temperaturen. Es ist daher erklärlich, daß unter den Bedingungen, wie sie bei der Autoxydation des Monomeren herrschen und bei denen das Dimere erst nach und nach gebildet wird, die maximale Menge an gleichzeitig autoxydiertem Dicyclopentadien unter 1% liegt und daher nicht stört.

Nach beendeter Autoxydation wird der unveränderte Kohlenwasserstoff abdestilliert, und im Hochvakuum geht bis 85°/0.5 Torr ein Gemisch von Stoffen der Bruttoformel  $C_{10}H_{12}O$  über (s. unten). Zurück bleiben etwa 35% als sirupartige Masse, die etwas mehr Sauerstoff enthält, als sich für das Peroxyd  $C_{10}H_{12}O_2$  berechnet. Dieser Rückstand wird mittels Benzols und Petroläthers fraktioniert umgefällt (s. Versuchsteil S. 359), wobei das gesuchte Dicyclopentadien-hydroperoxyd als viscoses Öl anfällt, das aber noch nicht einheitlich ist. Bei der Benzoylierung erhält man nämlich neben einer bei 64° schmelzenden Benzoylverbindung (IV), die zweifellos einem tert. Hydroperoxyd des Dicyclopentadiens (IIa) zugehört, in geringer Menge (etwa 10%) ein Keton  $C_{10}H_{10}O$ , das im Kältebad erstarrt ohne zu kristallisieren. Sein Semicarbazon schmilzt bei 192° (Zers.). Dieses Keton kann nur aus einem sekundären Hydroperoxyd entstanden sein. Die Trennung der beiden Peroxyde vor der Veresterung war nicht möglich. Aus der Benzoylverbindung wurde durch Verseifung wieder ein viscoses Öl gewonnen, das im Kältebad langsam Nadeln ausschied, die bei etwa +5° schmolzen. Das Inkrement des Peroxydsauerstoffs errechnet sich zu 3.82.

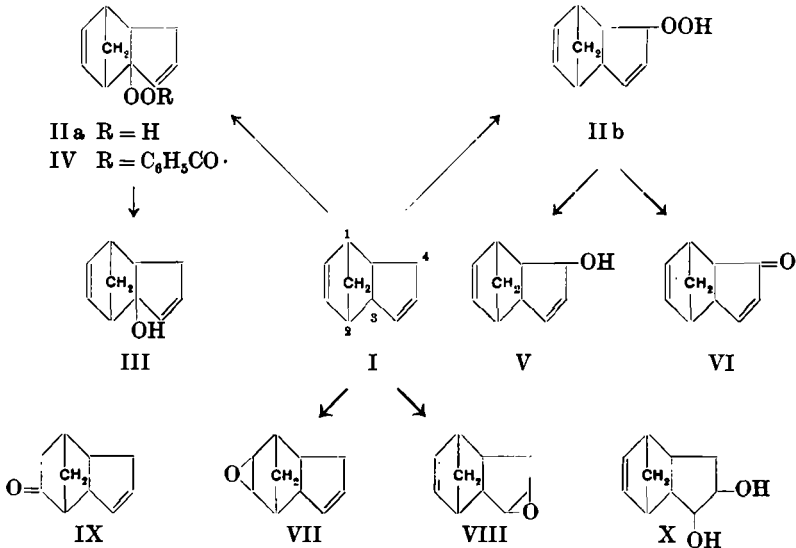
Der Sauerstoff kann theoretisch an vier Stellen eintreten, die wir in der Formel I mit den Ziffern 1–4 bezeichnet haben. Bei Reaktion in 1–3 entstehen tertiäre, in 4 ein sekundäres Hydroperoxyd. Demnach kommt also für das nur in kleiner Menge gebildete sekundäre Hydroperoxyd allein die Formel IIb in Frage und für das zugehörige Keton die Formel VI. Der Eintritt des Sauerstoffs in Stellung 1 oder 2 ist unwahrscheinlich, da vergleichsweise  $\alpha$ -Pinen<sup>2)</sup> ein sekundäres Hydroperoxyd bildet, woraus zu schließen ist, daß an Kohlenstoffatomen, die eine Brücke tragen, kein Sauerstoff eintritt, auch wenn sie als tertiäre an sich bevorzugt sein sollten. Demzufolge glauben wir, dem tertiären Hydroperoxyd die Formel IIa zuerteilen zu können. Für die bei der Reduktion des Peroxyd-Gemisches erhaltenen Alkohole kommen entsprechend die Formeln III und V in Frage.

Die Ausbeute an reinem monomeren Hydroperoxyd-Gemisch aus dem Rückstand beträgt nur etwa 40%, da die Peroxyde, wie alle Hydroperoxyde mit benachbarter olefinischer Doppelbindung, stark zur Polymerisation neigen.

Bei dem durch Destillation abgetrennten Gemisch der Bruttoformel  $C_{10}H_{12}O$  (s. oben) handelt es sich um die beiden möglichen Oxyde VII und VIII sowie

<sup>2)</sup> K. Suzuki, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 30, 662 [1936] (C. 1937 I, 2612).

um das Keton IX, das aus VII entstanden sein dürfte. Alle drei Stoffe sind bereits bekannt und beschrieben<sup>3, 4, 5</sup>). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wurde aus diesem Gemisch noch ein Diol erhalten. Nach der Lage des Schmelzpunktes (102–104°) möchten wir annehmen, daß es sich um ein *trans*-Diol der Formel X handelt<sup>3</sup>), das aus dem Oxyd VIII durch Hydratisierung entstanden ist, während VII offenbar leicht in das Keton IX umgelagert wird und als solches unter den genannten Bedingungen teilweise verharzt. Größere Mengen des Ketons wurden jedoch durch Wasserdampfdestillation rein erhalten und durch sein Semicarbazon charakterisiert.



Wird das Autoxydationsprodukt i. Vak. über 85°, d. h. bis etwa 100° und darüber, erhitzt, so treten Zersetzungen und Polymerisationen auf, und aus dem zurückbleibenden Harz lassen sich mit siedendem Wasser zwei feste Stoffe extrahieren. Der eine, stärker wasserlösliche, ist ein Diol C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, das mit dem oben erwähnten (X) offensichtlich identisch ist. Der andere stellt ein hydratisiertes Zwischenprodukt der Polymerisation dar; er schmilzt bei 181° und hat nach den Analysen die Bruttoformel C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Man könnte sich vorstellen, daß ein Molekül tertiären Hydroperoxyds zum Alkohol reduziert und dieser mit einem unveränderten Peroxydmolekül unter Wasseraustritt verbunden ist, während an zwei Doppelbindungen Sauerstoff-Anlagerung und Hydratisierung eingetreten sind, so daß vier Oxy-Gruppen und eine Peroxyd-Brücke den Charakter des Stoffes bestimmen würden.

#### Beschreibung der Versuche

**Autoxydation:** Dicyclopentadien (I) wurde bei 40–50° mit getrocknetem Sauerstoff durchströmt. Der Kohlenwasserstoff färbte sich sehr bald gelb, und am Gefäßboden

<sup>3</sup>) H. Wieland u. F. Bergel, A. 446, 13 [1926].

<sup>4</sup>) F. Bergel u. E. Widmann, A. 467, 76 [1928].

<sup>5</sup>) K. Alder u. G. Stein, A. 485, 223 [1930].

schieden sich gelbbraune Harze ab. Bei diesen handelte es sich um hochpolymerisierte, peroxydische Produkte, die am Kolben hafteten und nicht weiter untersucht wurden. Nach 120 Stdn. wurden nach G. F. Richmond und A. M. Clover<sup>6)</sup> 30–33% Peroxyd titriert. Mit Eisenpentacarbonyl erfolgte eine stürmische Gasentwicklung.

Zur Aufarbeitung wird der unveränderte Kohlenwasserstoff bei 35°/3 Torr abdestilliert. Anschließend geht von 55–85°/0.5 Torr ziemlich kontinuierlich ein Gemisch von Oxydationsprodukten der Formel  $C_{10}H_{12}O$  über, dessen Trennung auf S. 360 beschrieben ist. Der Rückstand, d. h. das bereits polymere Peroxyde enthaltende Rohperoxyd, wird in der etwa 5fachen Menge Benzol gelöst und dann mit der 3fachen Menge Petroläther versetzt. Der ausfallende schleimige Niederschlag wird mit Petroläther gewaschen und der Petroläther-Auszug mit der Lösung vereinigt. Die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt. Nach dem Abdampfen wird mit der 10–15fachen Menge Petroläther + Benzol (5 : 1) längere Zeit unter leichter Erwärmung geschüttelt, dann filtriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittel verdampft, wobei das weitgehend gereinigte monomere Peroxyd (etwa 40% der Rohperoxyde) als Rückstand verbleibt. Die beiden vorher abgetrennten Anteile enthalten ein Gemisch niedrig-polymerer Peroxyde, das nach scharfem Absaugen als feinkristalliner Schaum erstarrt.

Dicyclopentadien-hydroperoxyde: Das Gemisch der reinen Produkte ist zähflüssig, fast farblos und von etwas stechend terpeninähnlichem Geruch.

$C_{10}H_{12}O_2$  (164.2) Ber. C 73.17 H 7.32 Mol.-Gew. 164.2

Gef. C 73.64 H 7.61 Mol.-Gew. 169.0, 171.2

$d_{25}^{25}$  1.1505,  $n_D^{25}$  1.5394.

$M_D$  Peroxyd . . . . . gef. 44.67

$M_D$  Kohlenwasserstoff . . . . . ber. 40.85

$M_D$  –OO– . . . . . gef. 3.82

144 mg in Benzol gelöst entfärben 6.1 ccm Brom-Kohlenstofftetrachlorid (47.4 mg Brom/ccm) entsprechend 104% der für zwei Doppelbindungen berechneten Menge.

Die Isolierung der monomeren Peroxyde mit Natronlauge (nach Abdestillieren der sekundären Oxydationsprodukte) ist wenig empfehlenswert, da der überwiegende Teil unter sofortiger Braunfärbung infolge der beiden isolierten Doppelbindungen zersetzt wird. Schüttelt man gleichzeitig mit Benzol aus, so erhält man allerdings ein ziemlich reines monomeres Peroxyd, jedoch nur zu etwa 10%. Aus der alkal. Lösung fällt man mit verd. Schwefelsäure einen Stoff der ungefähren Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O_3$  vom Schmp. 170–174°, vermutlich ein Triol. Anschließend läßt sich mit Äther noch ein Gemisch von Stoffen der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_5$  bis  $C_{10}H_{18}O_6$  extrahieren, wohl ein Gemisch verschiedener Säuren, die teilweise auch Zersetzungsprodukte der Polymeren darstellen. Ein erheblicher Teil bleibt wasserlöslich zurück. Auf eine Isolierung und Identifizierung dieser Produkte wurde verzichtet.

Die Reduktion der monomeren Hydroperoxyde wurde in der bekannten Weise<sup>7)</sup> mit Natriumsulfit durchgeführt und in 70-proz. Ausbeute ein Gemisch von Alkoholen (III und V) erhalten, das bei Zimmertemperatur flüssig blieb. Eine Trennung wurde nicht vorgenommen.

$C_{10}H_{12}O$  (148.2) Ber. C 81.08 H 8.11 Gef. C 80.49 H 7.99

Trennung der Dicyclopentadien-hydroperoxyde (IIa und b): 5 g Peroxyd wurden unter guter Kühlung in absol. Pyridin mit 5 g Benzoylchlorid versetzt. Nach Umkristallisieren des Umsetzungsproduktes aus verd. Methanol erhielt man lanzettförmige Blättchen der Benzoylverbindung IV vom Schmp. 63–64°; Ausb. 5.1 g, entspr. 63% d. Theorie.

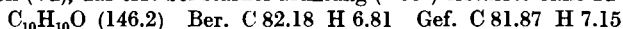
$C_{17}H_{16}O_3$  (268.3) Ber. C 76.10 H 6.01 Gef. C 75.92 H 6.38

4 g des Esters wurden in wäbr.-methanol. Salzsäure 2 Stdn. auf 50–60° erwärmt, dann wurde mit einem Gemisch von Petroläther + Benzol (5 : 1) ausgeschüttelt. Hieraus erhielt man 1.25 g Peroxyd (entspr. 52% d. Th.). Das Peroxyd hatte die gleiche Zusammensetzung ( $C_{10}H_{12}O_2$ ) und Eigenschaften (d, n) wie das oben beschriebene Gemisch.

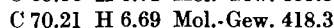
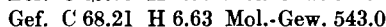
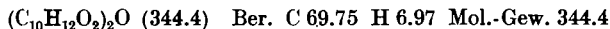
<sup>6)</sup> Amer. chem. Journ. 29, 184 [1903]; vergl. J. Houben, „Die Methoden d. org. Chemie“, III. Aufl., Bd. 3, S. 391 (Leipzig 1930). <sup>7)</sup> H. Hock u. S. Lang, B. 75, 313 [1942].

Es erstarrt im Kältebad glasig, wobei sich am Rand feine Nadeln ausschieden (IIa), die bei etwa  $+5^{\circ}$  schmolzen.

Aus den Mutterlaugen der Veresterung wurden mit einer auf 35% der eingesetzten Menge Peroxyd ber. Menge Semicarbazidhydrochlorid in der üblichen Weise 700 mg eines bei  $192^{\circ}$  (Zers.) schmelzenden Semicarbazons erhalten, entspr. 10% an Keton, bez. auf Gesamtperoxyd. Die Spaltung mit 25-proz. Schwefelsäure bei  $40^{\circ}$  ergab etwa 350 mg flüssiges Keton (VI), das erst bei starker Kühlung ( $-50^{\circ}$ ) erstarrte ohne zu kristallisieren.

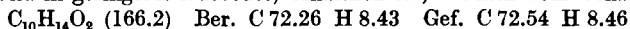


Polymere Peroxyde: Die bei der Aufarbeitung der Rohperoxyde feinkristallin anfallenden niedrigpolymeren Peroxyde zeigen, je nach dem Mol.-Gewicht, Schmelzpunkte zwischen  $50$  und  $75^{\circ}$ . Mit Eisenpentacarbonyl findet noch eine beträchtliche Gasentbindung statt.

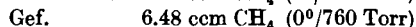
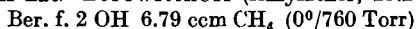


Die Brom-Addition geht zurück. Werden in vorstehender Formel vier Doppelbindungen angenommen, so entspricht die aufgenommene Brommenge 61–67% d. Theorie.

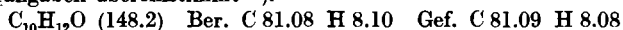
Sekundärprodukte: Das rohe Gemisch, das bei der Destillation zwischen 55 und  $85^{\circ}/0.5$  Torr übergeht, ist fest und schmilzt in dem sehr weiten Intervall von 64 bis  $76^{\circ}$ . Nach der Zerewitinoff-Bestimmung ist der Anteil an Alkohol (III und V) nur sehr gering (unter 5%). In der Hauptsache handelt es sich um die beiden Oxyde VII und VIII sowie das Keton IX. Letzteres konnte über sein Semicarbazon in einer Menge von etwa 15% isoliert werden. In größerer Menge wurde es unmittelbar durch Wasserdampfdestillation aus dem Gemisch erhalten; Schmp.  $81-82^{\circ}$  <sup>3,5</sup>. Aus dem verfärbten Rückstand erhält man nach 1stdg. Erhitzen mit verd. Schwefelsäure ein kristallisiertes Diol (X), das auch aus dem ursprünglichen Gemisch direkt mit Schwefelsäure oder Wasser (nach längerem Kochen und in geringerer Ausbeute) erhältlich ist; Nadeln vom Schmp.  $102-104^{\circ}$ .



Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Amyläther, 25.2 mg Sbst.):

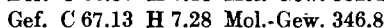
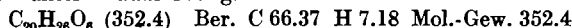


Das Gemisch der Oxyde VII und VIII, das man aus der Mutterlauge nach der Abscheidung des Semicarbazons mit Petroläther extrahiert, schmilzt bei  $71-80^{\circ}$ , was mit den Literaturangaben übereinstimmt<sup>3,5</sup>.



Wird schließlich das Autoxydationsprodukt über  $85^{\circ}$  hinaus weiter destilliert, so beginnt alsbald eine langsame, stetig zunehmende Zersetzung und Polymerisation der Peroxyde. Die übergehende Fraktion ist ein Gemisch von etwas unzersetztem Hydroperoxyd, Alkohol und Keton. Da es sich dabei insgesamt um verhältnismäßig geringe Mengen handelt, ist eine Trennung sehr unproduktiv. Nach Abbruch bei etwa  $130^{\circ}$  hinterbleibt ein zähes peroxydisches Harz, das analytisch etwas mehr Sauerstoff enthält, als der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  entspricht. Das durchschnittliche Mol.-Gewicht liegt über 450.

Aus diesem Harz erhält man durch Extraktion mit siedendem Wasser zwei definierte Produkte. Das eine, das beim Abkühlen der wäbr. Lösung sehr bald amorph und blaß-gelb gefärbt ausfällt, ist ein dimeres Kondensations- und Hydratations-Produkt vom Schmp.  $181-182^{\circ}$  unter Braunfärbung.



Die Substanz reagiert mit Eisen(II)-rhodanid langsam aber deutlich positiv, Permanganat wird ziemlich rasch entfärbt. Eine einwandfreie OH-Bestimmung war nicht möglich, da die Verbindung nur in heißem Wasser und Aceton genügend löslich ist. Doch liegen zweifellos OH-Gruppen vor, worauf schon die Wasserlöslichkeit trotz Vorhandensein einer substituierten Peroxydgruppe hinweist.

Das zweite Produkt, das erst langsam in nadelförmigen Kristallen ausfällt, ist mit dem Diol  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (X) identisch (Misch.-Schmp.  $100-103^{\circ}$ ).