

eingeleitet. Nach 7 Stdn. wurde kein Chlor mehr aufgenommen. Die Gewichtszunahme betrug 45 g (ber. 45.8 g). Anschließend wurde zur Entfernung etwa vorhandenen freien Chlors 1 Stde. ein trockener Luftstrom durch das goldgelbe Reaktionsprodukt gesaugt, das dabei seine Farbe nicht änderte. Danach wurde im Wasserstrahl-Vak. destilliert. Unter Vermeidung einer Siedecapillare wurde mit Patentsiedesteinen gearbeitet. Die Heizung erfolgte durch eine Infrarot-Lampe. Als Destillieraufsatz wurde eine eingeschlifene Widmer-Spirale von 20 cm Länge verwendet. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge bei Sdp.₁₇ 96–104° über. Bei nochmaliger Rektifizierung wurden 120 g (87% d.Th.) 1.2-Dichlor-1.2-dipropoxy-äthan erhalten; Sdp.₁₇ 97°, n_D²⁰ 1.4448, d₄²⁰ 1.0825, Mol.-Refr.: Ber. 52.16, gef. 52.88.

C₈H₁₆O₂Cl₂ (215.2) Ber. C 44.64 H 7.49 Cl 32.96 Gef. C 44.74 H 7.59 Cl 33.05

1.2-Dichlor-1.2-dipropoxy-äthan ist ein wasserklares Öl von würzigem Geruch. Es ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in kalten Alkoholen, Dioxan, Äthyläther, Isopropyläther und Petroläther. Es kann an der Luft ohne Veränderung aufbewahrt werden; erst nach mehreren Tagen tritt oberflächlich Verseifung unter Chlorwasserstoff-Abspaltung ein. Beim Schütteln mit wäbr. Silbernitrat-Lösung oder mit methanol. Kalilauge tritt sofort Ausscheidung von Silberchlorid bzw. Kaliumchlorid ein.

1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan: 17.7 g 1.2-Diäthoxy-äthen wurden wie oben angegeben mit Chlor behandelt; bei zu starker Kühlung schieden sich Kristalle ab. Nach 3stdg. Einleiten betrug die Gewichtszunahme 10.4 g (97% d.Th.). Das ebenfalls gelbgefärbte Produkt wurde wie oben aufgearbeitet und in 79.5-proz. Ausbeute erhalten. Schmp. 33.5–34.5°, Sdp.₂₆ 93.5–94°, n_D²⁰ 1.4400, d₄²⁰ 1.1275; Mol.-Ref.: Ber. 42.93, gef. 43.72.

C₈H₁₂O₂Cl₂ (187.2) Ber. C 38.52 H 6.47 Cl 37.9 Gef. C 38.54 H 6.52 Cl 37.01

Das 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan ist ein wasserklares Öl, das bei Zimmertemperatur erstarrt; sein Geruch ist angenehm obstartig. Beim Stehen an der Luft spaltet es nach einigen Tagen etwas Chlorwasserstoff ab.

99. Wilhelm Treibs, Gottfried Franke, Gert Leichsenring und Hans Röder: Über durch anorganische Persäuren katalysierte Oxydationen, V. Mitteil.*): Die Wasserstoffperoxyd-Oxydation von Cycloolefinen und Hydroaromaten

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 9. Februar 1953)

Die durch Peroxy-Verbindungen des Chroms, Molybdäns, Wolframs und besonders des Vanadins katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation von Cycloolefinen und Hydroaromaten führt zu Ketonen. Aus einigen hydroaromatischen Ketonen wurden durch Umsetzungen mit Grignard-Verbindungen mono- und disubstituierte Hydroaromate und aus diesen durch Dehydrierung die entsprechenden Aromate dargestellt.

In der II. Mitteilung¹⁾ waren oxydative Spaltungen gesättigter Cycloketone mittels Wasserstoffperoxyds mit Peroxy-vanadinsäure als Katalysator im homogenen Medium und in einem zusammenfassenden Vortrag*) einige Oxydationen cyclischer Verbindungen durch das gleiche Oxydationsmittel beschrieben worden. Diese präparativ einfache Methode hat sich zur Darstellung

*) IV. Mitteil.: W. Treibs, Angew. Chem. 52, 698 [1939].

¹⁾ W. Treibs, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1194 [1939].

von Ketonen aus Cycloolefinen und Hydroaromaten so bewährt, daß im folgenden einige charakteristische Beispiele gegeben und einige synthetische Verwendungsmöglichkeiten der dargestellten Ketone beschrieben werden sollen.

Bereits 1930 fanden wir, daß Peroxyde bzw. Peroxysäuren des Chroms, Molybdäns, Wolframs und besonders des Vanadins in geeigneten Lösungsmitteln den aktiven Sauerstoff des Wasserstoffperoxyds auf geeignete organische Verbindungen — Olefine und Ketone — übertragen. Hierbei erwiesen sich entstehende Aldehydgruppen als beständig gegen Wasserstoffperoxyd. Ringsysteme wurden viel leichter angegriffen als analog gebaute Kettenverbindungen, also als Kettenolefine und insbesondere Kettenketone. Die Angreifbarkeit war aber auch von der Ringgröße abhängig und beim 6-Ring größer als beim 5-Ring.

Die blaue „Überchromsäure“, das Chrom(VI)-peroxyd, CrO_5 , vermag den aktiven Sauerstoff des Wasserstoffperoxyds auf Cycloolefine in Äther und Aceton zu übertragen, wobei stets ein Überschuß an Oxydationsmittel vorhanden sein muß, da der Katalysator nach Verbrauch des Wasserstoffperoxyds irreversibel ausfällt. Die Peroxysäuren des Molybdäns und des Wolframs sind ziemlich träge Katalysatoren. Dagegen erwies sich die Peroxysäure des Vanadins $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^2$ als besonders geeigneter Katalysator, wobei die recht beständigen Lösungsmittel Methanol und besonders Aceton auf Grund ihrer guten Lösungseigenschaften auch bei Gegenwart von viel Wasser die Umsetzung in homogener Phase gestatten.

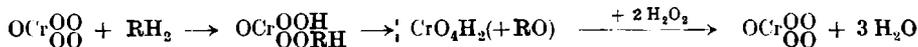
Bei Verwendung von Aceton als Lösungsmittel wurde die Bildung des explosiven Acetonperoxyds nie beobachtet. Während vieler Hunderter von Ansätzen fand nur ein einziges Mal eine explosionsartige Zersetzung bei der Aufarbeitung statt, deren Ursache darin lag, daß die Reaktion durch Fahrlässigkeit nicht zu Ende geführt war. Der deutliche Farbumschlag von Rotgelb nach Rotbraun bzw. nach Grün nach Verbrauch des Wasserstoffperoxyds gestattet eine einwandfreie Überwachung der Umsetzung. Die Verfahren wurden 1938 zum Patent angemeldet.

Die Oxydation ist eine Zwischenstoffkatalyse, wobei der Katalysator zwischen Säure- und Peroxyd-Stufe pendelt und dadurch den aktiven Sauerstoff des Wasserstoffperoxyds auf das Substrat überträgt. Sie ist in ihrem Ablauf und in ihren Ergebnissen der Autoxydation nahe verwandt. Wie dort erfolgt der Angriff bei Cycloolefinen neben der Doppelbindung, bei Hydroaromaten am hydrierten Ring in α -Stellung zum aromatischen Ring, wobei sich Ketone, keine Alkohole, bilden, und zwar dieselben Ketone, wie sie beim Zersetzen der Hydroperoxyde der Autoxydation der gleichen Kohlenwasserstoffe durch Alkali unter Wasser-Abspaltung entstehen.

Die katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation dürfte so verlaufen, daß sich die Peroxysäure mit dem Cycloolefin oder -keton esterartig zu einer labilen peroxydischen Verbindung umsetzt, die spontan in Keton und Säure zerfällt, worauf die Säure durch Wasserstoffperoxyd erneut in die Peroxyform über-

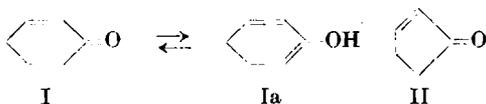
²⁾ H. Remy, Lehrbuch der anorg. Chemie II. Band, S. 100 (4. u. 5. Aufl., Akadem. Verlagsgesellschaft Leipzig 1949).

geführt wird. Dieser Ablauf der Katalyse wird schematisch am einfachsten Beispiel des Chrom(VI)-peroxyds CrO_5 durch folgende Formelreihe beschrieben:



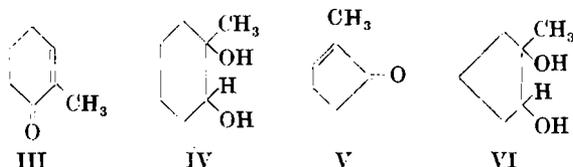
Für die Oxydation von 1 kg Kohlenwasserstoff in der 5fachen Acetonmenge genügen 1–2 g Peroxy-vanadinsäure, die durch Lösen von Vanadin-pentoxyd in überschüssigem Wasserstoffperoxyd dargestellt wird. Da die entstehenden Ketone von Wasserstoffperoxyd ebenfalls, wenn auch langsamer, angegriffen werden, so ist es zweckmäßig, die Oxydation nicht zu weit zu treiben, da sonst größere Mengen an sauren Abbauprodukten entstehen. Die gleiche Oxydation der Cycloolefine oder Hydroaromaten zu Ketonen kann auch mittels Chromsäure, oder durch Autoxydation zu Hydroperoxyden und Zersetzen der letzteren mittels Laugen bewirkt werden. Doch ergaben Parallelversuche, daß die katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation präparativ am einfachsten ist und in den meisten Fällen die besten Ausbeuten ergibt.

Aus Cyclohexen wurden 30–40% Cyclohexanon(I) erhalten. Ein Teil des Reaktionsproduktes ließ sich nach Zeitschel als Borsäureester abscheiden, weshalb wir zunächst glaubten, daß neben Keton auch noch in reichlicher Menge Cyclohexenol entstanden sei, so wie bei der Autoxydation des α -Pinen Verbenon und Verbenol erhalten werden. Eine spätere Prüfung des aus dem Borsäureester regenerierten angeblichen Alkohols ergab aber, daß auch hier Cyclohexanon vorlag, daß dieses Keton also teilweise enolisiert ist, und daß die Enolform Ia sich wie ein Alkohol in einen Borsäureester überführen läßt.



Wie auch durch andere Oxydationsmittel wird Cyclopenten viel langsamer durch Wasserstoffperoxyd und Peroxy-vanadinsäure angegriffen als Cyclohexen und gibt geringere Ausbeuten an Cyclopentenon(II).

Seitenketten an den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung erhöhen die Reaktionsfähigkeit, doch erfolgt dann der Angriff nicht nur neben, sondern auch an der Doppelbindung. Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1) wurden 35% 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(6)(III) neben 40% *trans*-1-Methyl-cyclohexan-diol-(1.2)(IV), aus 1-Methyl-cyclopenten-(1) 25% 1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5)(V) neben 30% *trans*-1-Methyl-cyclopentan-diol-(1.2)(VI) erhalten.

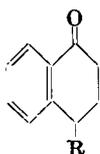


Besser noch als für die Oxydation von Cycloolefinen ist die durch Peroxy-vanadinsäure katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation für die Überführung von kondensierten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen

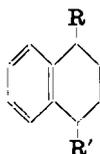
in Ketonen geeignet. Sie gestattet oftmals auch bei sauerstoffbeständigen Kohlenwasserstoffen die Gewinnung der Ketone. Für die präparative Darstellung des α -Tetralons (VII) aus Tetralin dürfte sie die bequemste Methode sein; sie wurde in unserem Laboratorium bereits seit Jahren in vielen Ansätzen erprobt.

Ebenso wenig wie es möglich war, in das Tetralin-hydroperoxyd durch weitere Autoxydation noch eine 2. Peroxygruppe einzuführen, gelang die katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation des α -Tetralons zum 1.4-Diketon.

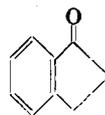
Durch Grignard-Reaktion wurde aus α -Tetralon das 1-Methyl-dialin erhalten, das gegenüber H_2O_2 und Peroxy-vanadinsäure beständig ist. Dagegen ließ sich sein Reduktionsprodukt, das 1-Methyl-tetralin, durch dieses Oxydationsmittel leicht in das 1-Methyl-tetralon-(4) (VIII) überführen, das seinerseits durch Grignard-Reaktion und Reduktion das 1.4-Dimethyl-tetralin (IX) ergab.



VII: R = H
VIII: R = CH₃
X: R = C₆H₅



IX: R = R' = CH₃
XI: R = CH₃, R' = C₆H₅
XII: R = R' = C₆H₅



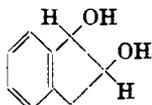
XIII

Durch die gleiche Reaktionsfolge wurden das 1-Phenyl-tetralon-(4) (X), das 1-Methyl-4-phenyl-tetralin (XI) und das 1.4-Diphenyl-tetralin (XII) dargestellt.

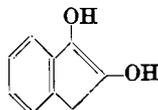
Die beschriebenen alkylierten Tetraline ließen sich sowohl durch Brom wie durch Erhitzen mit 5-proz. Palladium-Tierkohle zu den entsprechenden Aromaten, zum 1.4-Dimethyl-naphthalin, zum 1-Methyl-4-phenyl-naphthalin und zum 1.4-Diphenyl-naphthalin dehydrieren.

Wie sich auch in anderen Fällen gezeigt hatte, daß Fünfring-Systeme gegen oxydativen Angriff – z.B. von Luftsauerstoff³⁾ – beständiger sind als Sechsering-Systeme, so erfolgte die katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation des Hydrindens erheblich langsamer als die des Tetralins und führte in 55-proz. Ausbeute zum α -Hydrindon (XIII).

Dagegen wurde Inden durch Wasserstoffperoxyd i. Ggw. von Peroxy-vanadinsäure überaus schnell angegriffen, wobei neben Polymerisationsprodukten als Hauptreaktionsprodukt *trans*-Hydrindenglykol-(1.2) (XIV) entstand.



XIV



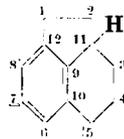
XV

Daneben wurde eine laugelösliche Verbindung C₉H₈O₂ vom Schmp. 187° erhalten, die durch Hydrierung mit Raney-Nickel in *trans*-Hydrindenglykol-(1.2) übergeführt und durch alkalische Permanganat-Lösung zu Phthalsäure oxydiert wurde. Es könnte ihr demnach die Konstitution eines Endiols XV zukommen.

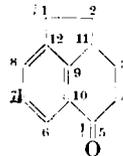
³⁾ H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 300 [1942].

Styrol verhielt sich bei der katalysierten Wasserstoffperoxyd-Umsetzung erwartungsgemäß analog wie Inden, indem neben Polymerisation Oxydation zu Phenyl-äthylenglykol erfolgte.

Während Acenaphthen durch Wasserstoffperoxyd und Peroxy-vanadinsäure sehr langsam und in geringer Ausbeute in Acenaphthen-chinon übergeführt wurde, erfolgte der Angriff des gleichen Oxydationsmittels beim Tetrahydro-acenaphthen (XVI) ebenso schnell wie beim Tetralin und führte in guter Ausbeute zu einem Keton, das in erheblich geringerer Ausbeute auch durch Chromsäure-Oxydation und, wie in der folgenden Mitteilung gezeigt werden wird, auch durch Autoxydation des gleichen Kohlenwasserstoffs erhalten werden konnte. Da nach vielen Erfahrungen der Sechsring leichter durch Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd angegriffen wird als der Fünfring, so ist zweifellos das Tetrahydro-acenaphthenon-(5) (XVII) entstanden. Das sonst so oxydationsfähige tertiäre Kohlenstoffatom II wird merkwürdigerweise durch Wasserstoffperoxyd nicht angegriffen. Unser über das Semicarbazon gereinigtes Keton XVII schmilzt bei 75.5°⁴).



XVI



XVII

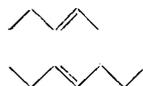
Von besonderem Interesse sind Autoxydation und katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation hydrierter Anthracene. Während das Anthracen selbst infolge seiner Schwerlöslichkeit in wasserhaltigem Aceton durch Wasserstoffperoxyd und Peroxy-vanadinsäure nur unvollkommen in Anthrachinon übergeführt wurde, entstand das gleiche Oxydationsprodukt aus 9.10-Dihydroanthracen ziemlich schnell und in guter Ausbeute. Die Bildung von Anthron wurde nicht beobachtet. Dagegen wurde das 1.2.3.4-Tetrahydroanthracen merkwürdigerweise durch unser Oxydationsgemisch kaum angegriffen. Das 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydroanthracen, im folgenden Oktracen benannt, verhielt sich bei der gleichen Behandlung wie das Tetralin, indem es in 47-proz. Ausbeute in das Oktracenon-(1) (XVIII) übergeführt wurde, das damit präparativ bequem zugänglich geworden ist. Eine zweite Ketogruppe konnte nicht eingeführt werden. Durch die benachbarte Ketogruppe ist demnach das Elektronensystem des mittleren aromatischen Rings in dem Sinne beeinflusst, daß die Reaktionsfähigkeit der beiden Methylengruppen 5 und 8 im zweiten hydrierten Sechsring vermindert wird, so daß keine Ablösung der Wasserstoffatome und damit kein oxydativer Angriff mehr möglich ist. Bei der Autoxydation des Oktracens sind ähnliche Ergebnisse zu erwarten.

⁴) A. G. Anderson jr. u. R. H. Wade geben (Amer. chem. Soc. 74, 2274 [1952]) für ein synthetisch aus α -Hydrindon dargestelltes Keton, für das sie die gleiche Formel XVI annehmen, den Schmp. 83–84° an.

Durch Grignard-Reaktion ließ sich das Oktracanon-(1) in das 1-Methyl-3.4.5.6.7.8-hexahydro-anthracen (XIX) und durch nachfolgende Reduktion in das 1-Methyl-oktracen (XX) überführen. Analog wurden das 1-Phenyl-3.4.5.6.7.8-hexahydro-anthracen (XXI) und das 1-Phenyl-oktracen (XXII) dargestellt. XIX und XXI sind beide erwartungsgemäß der katalysierten Wasserstoffperoxyd-Oxydation zugänglich, doch mußten die betreffenden Untersuchungen infolge Mangels an Ausgangsmaterial vorübergehend ausgesetzt werden. Die Darstellung der entsprechenden Ketone und Dialkyloktracene wird demnächst mitgeteilt werden.



XVIII

XIX: R = CH₃
XXI: R = C₆H₅XX: R = CH₃
XXII: R = C₆H₅

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Methylengruppen in Nachbarschaft zum aromatischen Ring wurden genau so durch die katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation zu Ketonen oxydiert wie durch Autoxydation. Aus Äthylbenzol wurde Acetophenon, aus *n*-Butylbenzol Propylphenylketon und aus Diphenylmethan Benzophenon erhalten. Jedoch erfolgte der Angriff träge, und die Ausbeuten waren erheblich geringer als bei kondensierten hydroaromatischen Systemen.

Daß bei bestimmten konstitutionellen Voraussetzungen die katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation auch zu Epoxyden führen kann, zeigten wir in einer früheren Mitteilung am Beispiel des bicyclischen Caryophyllens⁵⁾.

Die Anwendung der Reformatzki-Reaktion und der Stobbe-Kondensation auf die durch die katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation leicht zugänglichen hydroaromatischen Ketone und die Cyclisierung der dabei entstehenden Säuren wird z.Zt. in unserem Laboratorium geprüft.

Die Analysen wurden durch R. Martin in der mikroanalytischen Abteilung unseres Institutes ausgeführt.

Beschreibung der Versuche

Ausführung der Oxydationen

1 g Vanadinpentoxyd wird unter starker Kühlung und Schütteln teilweise in 10 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd eingetragen, bis völlige Lösung zu einer gelbroten Flüssigkeit erfolgt ist, diese mit 100 ccm Aceton verdünnt und durch Glaswolle filtriert. Der Katalysator wird zur Lösung von 500 g Kohlenwasserstoff in 5 l Aceton gefügt und bei 30° unter Rühren teilweise mit je 50 ccm 30–40-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Der völlige Verbrauch des Wasserstoffperoxyds wird jeweils durch Farbumschlag von Gelbrot in Bräunlichrot oder Grün angezeigt, wonach der nächste H₂O₂-Anteil zugefügt wird. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Nach Abkühlen wird der Rückstand abgetrennt, die wäßr. Schicht wiederholt ausgeäthert und das gesamte neutrale Reaktionsprodukt fraktioniert. Beim Cyclohexen und Cyclopenten müssen sämtliche Destillationen über wirksame Kolonnen (Perlen- oder Vigreux-Kolonnen) vorgenommen werden.

Bei kleineren Ansätzen werden etwa die gleichen Mengenverhältnisse verwandt.

⁵⁾ W. Treibs, Chem. Ber. 80, 56 [1947].

Oxydation von Cycloolefinen

α -Cyclohexanon (I): 500 g Cyclohexen wurden in 5 l Aceton mit 100 g 30-proz. H_2O_2 oxydiert; zurückgewonnen wurden 120 g Cyclohexen. Das Cyclohexanon (120 g = 43% des umgesetzten Kohlenwasserstoffs) siedete bei 69–70°/16 Torr; d_4^{20} 0.987, n_D^{20} 1.4753. Das Semicarbazon schmolz bei 161°.

$C_6H_{11}ON_3$ (153.2) Ber. C 54.89 H 7.23 Gef. C 55.14 H 6.96

Aus der wädr. Reaktionslösung wurden 32 g *trans*-Cyclohexandiol vom Schmp. 103–104° (Misch-Schmp.) und 41 g Adipinsäure vom Schmp. 103° (Misch-Schmp.) gewonnen, die beide von der nicht katalysierten Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an die Doppelbindung des Cyclohexens herrühren.

α -Cyclopentenon (II): 100 g Cyclopenten wurden in 1 l Aceton mit 300 g 30-proz. H_2O_2 oxydiert. Der Angriff erfolgte viel langsamer als beim Cyclohexen. Das H_2O_2 war erst nach 60 Stdn. verbraucht; zurückgewonnen wurden 30 g Cyclopenten.

Das Cyclopentenon (25 g = 35% des umgesetzten Kohlenwasserstoffs) siedete bei 46–47°/20 Torr; d_4^{20} 0.983, n_D^{20} 1.462.

Das Semicarbazon schied sich aus verd. essigsaurer Lösung in mikrokristallinen Blättchen vom Schmp. 214° ab.

$C_5H_9ON_3$ (139.2) Ber. C 51.77 H 6.52 Gef. C 52.04 H 6.71

Daneben wurden aus einer Nebenreaktion 8 g *trans*-Cyclopentandiol vom Sdp. 130°/20 Torr und vom Schmp. 47–48° erhalten.

$C_5H_{10}O_2$ (102.1) Ber. C 58.83 H 9.86 Gef. C 58.89 H 9.55

1-Methyl-cyclohexen-(1)-on(6) (III): Das 1-Methyl-cyclohexen-(1) wurde aus Cyclohexanon durch Umsetzung mit CH_3MgBr und Erhitzen des erhaltenen 1-Methyl-cyclohexanols-(1) mit wasserfreiem Zinkchlorid auf 160° dargestellt⁶⁾.

50 g 1-Methyl-cyclohexen-(1) wurden in 500 ccm Aceton mit 150 g 30-proz. H_2O_2 oxydiert. Der Angriff erfolgte sehr schnell und war bereits nach 15 Stdn. beendet; zurückgewonnen wurden 10 g Methylcyclohexen. Das erhaltene 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(6) (III) (14 g = 35% des umgesetzten Kohlenwasserstoffs) siedete bei 94–96°/20 Torr; d_4^{20} 0.970, n_D^{20} 1.496.

Das Semicarbazon schied sich aus verd. essigsaurer Lösung in feinen Nadelchen ab und schmolz bei 198°.

$C_8H_{13}ON_3$ (167.2) Ber. C 57.46 H 7.78 Gef. C 57.25 H 7.71

Daneben wurden 17 g (= 40%) *trans*-1-Methyl-cyclohexan-diol-(1.2) (IV) vom Schmp. 84–85° erhalten.

$C_7H_{14}O_2$ (130.2) Ber. C 65.13 H 10.84 Gef. C 64.93 H 10.58

1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (V): Das 1-Methyl-cyclopenten-(1) wurde genau so wie das Methyl-cyclohexen aus Cyclopentanon dargestellt.

50 g 1-Methyl-cyclopenten-(1) wurden in 500 ccm Aceton mit 165 g 30-proz. H_2O_2 oxydiert. Der Angriff erfolgte schnell und war nach 24 Stdn. beendet; zurückgewonnen wurden 10 g Kohlenwasserstoff. Das erhaltene 1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (10 g = 25%) siedete von 157–158°/760 Torr; d_4^{20} 0.975, n_D^{20} 1.473.

Das Semicarbazon schied sich aus verd. essigsaurer Lösung in feinen Blättchen vom Schmp. 230° aus.

$C_7H_{11}ON_3$ (153.2) Ber. C 54.90 H 7.18 Gef. C 54.81 H 7.16

Als höhere Fraktion wurden 12 g = 30% *trans*-1-Methyl-cyclopentan-diol-(1.2) (VI) vom Schmp. 64–65° erhalten.

$C_8H_{12}O_2$ (116.2) Ber. C 62.03 H 10.70 Gef. C 61.98 H 10.02

Oxydation von hydrierten Naphthalin-Verbindungen

α -Tetralon (VII): 500 g Tetralin wurden bei 30° in 5 l Aceton mit 1750 g 30-proz. H_2O_2 oxydiert, die nach 72 Stdn. verbraucht waren. Die Oxydation ließ sich durch Erwärmen auf 50–60° stark beschleunigen, erforderte dann aber eine größere H_2O_2 -Menge, da viel Sauerstoff entwich; zurückgewonnen wurden 220 g Tetralin. Das α -Tetralon

⁶⁾ A. Sabatier u. A. Mailhe, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 138, 1321 [1904].

(VII) (185 g = 65% des verbr. Kohlenwasserstoffs) siedete bei 121–123°/4 Torr; d_4^{20} 1.099, n_D^{20} 1.563.

Das aus Methanol umkristallisierte Semicarbazon schmolz bei 218°.

$C_{11}H_{15}ON_3$ (203.1) Ber. C 65.03 H 6.45 Gef. C 65.48 H 6.88

4-Oxo-1-methyl-tetralin (VIII): 1-Methyl-tetralin wurde aus Tetralon mittels CH_3MgBr , Wasserabspaltung des zunächst erhaltenen *ac*-1-Methyl-tetralols-(1) mittels Zinkchlorids und Reduktion des 1-Methyl-dialins mit Natrium in Amylalkohol nach H. Hoek u. S. Lang³⁾ dargestellt; d_4^{20} 0.9726, n_D^{20} 1.5450.

125 g 1-Methyl-tetralin wurden in 1250 ccm Aceton mit 375 g 30-proz. H_2O_2 innerhalb 36 Stdn. oxydiert; zurückgewonnen wurden 40 g Kohlenwasserstoff. Das 4-Oxo-1-methyl-tetralin (VIII) (25 g = 30% des verbr. Kohlenwasserstoffs) bildete roh eine gelbliche Flüssigkeit, die bei 128–133°/14 Torr destillierte.

Sein Semicarbazon schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 90-proz. Methanol bei 210° und bildete farblose, dünne Blättchen.

$C_{12}H_{15}ON_3$ (217.3) Ber. C 66.36 H 6.91 N 19.35 Gef. C 65.91 H 6.88 N 19.18

Das durch Spaltung mittels heißer wäbr. Oxalsäure-Lösung und Wasserdampf-Destillation gereinigte Keton VIII bildete ein farbloses, tetralonartig riechendes Öl vom Sdp.₁₂ 127°; d_4^{20} 1.1152, n_D^{20} 1.5569.

$C_{11}H_{12}O$ (160.2) Ber. C 82.50 H 7.50 Gef. C 82.60 H 7.46

Das Phenylsemicarbazon kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei 239° (Zers.) schmelzen, das *p*-Nitro-phenylhydrazon in roten Blättchen, die bei 246° (Zers.) schmelzen, und das Oxim farblose Blättchen, die bei 111° (Zers.) schmelzen.

4-Oxo-1-phenyl-tetralin (X): Aus α -Tetralon und C_6H_5MgBr wurde nach R. Weiß u. R. Woidich⁷⁾ 1-Phenyl-dialin-(1.2) dargestellt. 184 g dieses Kohlenwasserstoffs vom Sdp.₁₂ 175–177° wurden in 1600 ccm siedendem Amylalkohol mit 160 g metall. Natrium zum 1-Phenyl-tetralin reduziert, das bei 168–169°/12 Torr siedete und ein farb- und geruchloses Öl darstellt; d_4^{20} 1.0459, n_D^{20} 1.5913.

$C_{16}H_{16}$ (208.2) Ber. C 92.31 H 7.69 Gef. C 92.10 H 7.59

100 g 1-Phenyl-tetralin in 1000 ccm Aceton wurden mit 250 g 30-proz. H_2O_2 in 36 Stdn. oxydiert; zurückgewonnen wurden 30 g Kohlenwasserstoff. Das 4-Oxo-1-phenyl-tetralin (X) (28 g = 40% des umgesetzten Kohlenwasserstoffs) siedete bei 200 bis 208°/12 Torr und bildete nach Reinigung über das Semicarbazon ein farbloses, geruchloses, zähflüssiges Öl vom Sdp.₁₂ 203–205°; d_4^{20} 1.1662, n_D^{20} 1.6150.

$C_{16}H_{14}O$ (222.3) Ber. C 86.49 H 6.30 Gef. C 86.62 H 6.33

Semicarbazon: Aus 90-proz. Methanol Kristallmehl vom Schmp. 219–220°.

Phenyl-semicarbazon: Verfilzte Nadeln vom Schmp. 248° (Zers.); *p*-Nitro-phenyl-semicarbazon: Rote Nadeln vom Schmp. 252° (Zers.); Oxim: Farblose Blättchen vom Schmp. 120° (Zers.).

1.4-Dimethyl-tetralin (IX): Zur Grignard-Lösung aus 2.4 g Magnesium, 70 ccm Äther und Methylbromid wurden 16 g 4-Oxo-1-methyl-tetralin (VIII) gefügt und wie üblich aufgearbeitet, wobei 14 g rohes 1.4-Dimethyl-tetralol-(4) erhalten wurden. Sie wurden durch 1stdg. Erhitzen mit der gleichen Zinkchlorid-Menge auf dem Wasserbad zum Gemisch von 1.4-Dimethyl-dialin-(3.4) und 1-Methyl-4-methyl-tetralin vom Sdp.₁₄ 115–120° einem farblosen Öl von Naphthalingeruch (6g) dehydratisiert.

Dieses Öl wurde wie oben beschrieben durch 6 g Natrium in 60 ccm siedendem Amylalkohol zum 1.4-Dimethyl-tetralin (IX) reduziert. Der Kohlenwasserstoff siedete nach Destillation über Natrium bei 108–110°/14 Torr und bildete ein farbloses, zugleich minzig und tetralinähnlich riechendes Öl; d_4^{20} 0.9599, n_D^{20} 1.5378.

$C_{12}H_{16}$ (160.3) Ber. C 90.00 H 10.00 Gef. C 90.15 H 9.70

Das 1.4-Dimethyl-tetralin (IX) wurde nach N. Zelinski⁸⁾ durch 90 Min. Erhitzen mit der gleichen Menge 5-proz. Palladium-Tierkohle im Metallbad unter Rückfluß bei 200–220° dehydriert, i. Vak. abdestilliert und mittels kalt gesätt. alkohol. Pikrinsäure-Lösung in das Pikrat übergeführt, das nach Umkristallisieren aus Methanol bei 140°

⁷⁾ Mh. Chem. 46, 453 [1925].

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3121 [1911].

schmolz und im Gemisch mit einem nach Darzens⁹⁾ dargestellten 1.4-Dimethylnaphthalin-pikrat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung gab.

4 1-Methyl-4-phenyl-tetralin (XI): In die Grignard-Lösung aus 2.4 g Magnesium, 15.7 g Brombenzol und 50 ccm Äther wurden 16 g 4-Oxo-1-methyl-tetralin (VIII) in 20 ccm Äther getropft, 1 Stde. erhitzt und das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Das 1-Methyl-4-phenyl-dialin-(3.4) wurde mit Wasserdampf destilliert und bildete ein sehr viscoses, schwach hellblau fluorescierendes Öl vom Sdp.₁₂ 180–182°; Ausb. 6 g.

6 g 1-Methyl-4-phenyl-dialin-(3.4) wurden, wie oben beschrieben, in 60 ccm siedendem Amylalkohol mit 3.1 g Natrium reduziert. Das 1-Methyl-4-phenyl-tetralin (XI) siedete nach Destillation über Natrium bei 175°/12 Torr und bildete ein sehr viscoses Öl von sehr schwachem Tetralingeruch; d_4^{20} 1.0437, n_D^{20} 1.5910.

$C_{17}H_{18}$ (222.3) Ber. C 91.89 H 8.11 Gef. C 92.03 H 7.49

Die Dehydrierung, die wie oben beschrieben mittels Palladium-Tierkohle bei 250° durchgeführt wurde, ergab ein Öl, das bisher nicht kristallisiert erhalten wurde und ein tiefrotes öliges, nicht kristallisierbares Pikrat bildete.

1.4-Diphenyl-tetralin (XII): Das 1.4-Diphenyl-dialin-(3.4) (5 g) wurde, wie oben beschrieben, durch Umsetzung einer Grignard-Lösung aus 3 g Magnesium, 16 g Brombenzol und 20 g 4-Oxo-1-phenyl-tetralin (X) dargestellt und ging über Natrium als farbloses, violett fluorescierendes Öl bei 238°/12 Torr über, das erstarrte. Es kristallisierte aus Methanol in langen Nadeln vom Schmp. 120–122°.

5 g 1.4-Diphenyl-dialin-(3.4) wurden in 50 ccm siedendem Amylalkohol mit 4 g Natrium reduziert. Das 1.4-Diphenyl-tetralin (XII) (1.1 g) ging über Natrium bei 230°/12 Torr über und bildete eine salbenartige Masse; d_4^{20} 1.0441, n_D^{20} 1.5895.

$C_{22}H_{20}$ (284.4) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 93.10 H 7.18

1 g 1.4-Diphenyl-tetralin wurde, wie oben beschrieben, mit 0.5 g 5-proz. Palladium-Tierkohle bei 250–270° dehydriert. Das 1.4-Diphenyl-naphthalin schmolz nach Umkristallisieren bei 135°. Für ein von R. Weiß u. A. Abels¹⁰⁾ aus α,α' -Diphenyl- β,β' -benzofuran und Acrolein gewonnenes 1.4-Diphenyl-naphthalin ist der Schmp. 137° angegeben.

Oxydation von Hydrinden und Inden

α -Hydrindon (XIII): 50 g Hydrinden wurden in 500 ccm Aceton mit 160 g 30-proz. H_2O_2 oxydiert. Der Angriff erfolgte viel langsamer als beim Tetralin; zurückgewonnen wurden 36 g Hydrinden. Das α -Hydrindon (9 g = 65% des verbr. Kohlenwasserstoffs) siedete bei 130°/4 Torr und schmolz bei 40° (Misch-Schmelzpunkt).

Das Semicarbazon schmolz bei 233° (Zers.).

$C_{10}H_{11}ON_3$ (189.2) Ber. C 63.51 H 5.86 Gef. C 63.87 H 6.01

H_2O_2 -Oxydation des Indens: 50 g frisch dest. Inden wurden in 500 ccm Aceton mit 160 ccm 30-proz. H_2O_2 oxydiert. Der Angriff erfolgte schnell; es wurden 10 g unverändertes Inden zurückgewonnen. 18 g *trans*-Hydrinden-glykol-(1.2) (XIV) vom Schmp. 158–159° (= 45% des verbr. Kohlenwasserstoffs) kristallisierten nach Abfiltrieren erheblicher Mengen weißer Polymerisationsprodukte aus der alkalisch gemachten, eingeeengten, wäbr. Lösung aus.

$C_9H_{10}O_2$ (150.2) Ber. C 72.08 H 6.71 Gef. C 72.49 H 6.81

Aus der alkal. Lösung wurde beim Ansäuern eine feste Abscheidung XV erhalten, die nach Umkristallisieren aus heißem Benzol bei 187° schmolz.

$C_9H_8O_2$ (148.2) Ber. C 72.97 H 5.39 Gef. C 72.53 H 5.43

0.5 g wurden in einer wäbr. Lösung von 0.5 g Natriumhydroxyd gelöst und 15 Stdn. mit einer 5-proz. wäbr. Lösung von 2 g Kaliumpermanganat auf dem Wasserbad bis zur Entfärbung erwärmt. Die dabei entstandene, feste, weiße Säure schmolz bei raschem Erhitzen unter Gas-Entwicklung bei 195–200°, sublimierte und wurde durch Fluoresceinbildung beim Erhitzen mit Resorcin und Zinkchlorid als Phthalsäure identifiziert. 2 g der Verbindung wurden in 50 ccm Methanol mit 0.2 g Raney-Nickel bei 150 Atü Wasser-

⁹⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 190, 1562 [1930].

¹⁰⁾ Mh. Chem. 61, 162 [1932].

stoff und 130° 12 Stdn. hydriert, wobei sie quantitativ in *trans*-Hydrindenglykol-(1.2) vom Schmp. 158–159° (Misch-Schmp.) übergeführt wurde.

Oxydation von Tetrahydro-acenaphthen

Tetrahydro-acenaphthenon-(5) (XVII): Das Tetrahydro-acenaphthen wurde durch Hydrierung von Acenaphthen in Gegenwart von Raney-Nickel bei 150 Atü und 210° gewonnen und siedete bei 115°/12 Torr; d_4^{20} 1.029, n_D^{20} 1.577.

100 g Tetrahydro-acenaphthen wurden in 1500 ccm Aceton mit 300 g 30-proz. H₂O₂ oxydiert. Der Angriff erfolgte ebenso schnell wie beim Tetralin und war in 24 Stdn. beendet; zurückgewonnen wurden 100 g Kohlenwasserstoff. Das Tetrahydro-acenaphthenon-(5) (XVII) (75 g = 75% des umgesetzten Kohlenwasserstoffs) siedete bei 180 bis 185°/20 Torr; d_4^{20} 1.034, n_D^{20} 1.581.

Das Semicarbazon kristallisierte aus Methanol in Würfeln, die bei 226° (Zers.) schmolzen. C₁₃H₁₆ON₃ (229.3) Ber. C 68.10 H 6.96 Gef. C 68.29 H 6.78

Das aus dem Semicarbazon mit heißer verd. Schwefelsäure in Freiheit gesetzte, mit Wasserdampf destillierte Keton XVII schmolz bei 75.5°.

C₁₃H₁₂O (172.2) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 83.81 H 6.93

Das 3.5-Dinitro-phenylhydrazon des Ketons schmolz bei 235°.

Oxydation hydrierter Anthracene

H₂O₂-Oxydation des 9.10-Dihydro-anthracens: 25 g Dihydroanthracen wurden in 500 ccm Aceton mit 90 ccm 30-proz. H₂O₂ oxydiert. Erhalten wurden 17 g Anthrachinon neben 7 g unverändertem Kohlenwasserstoff.

Oktracenen-(1) (XVIII): 300 g Oktracenen vom Sdp.₃ 147–150° und Schmp. 73–74° wurden in 3000 ccm Aceton mit 1 g Katalysator und 450 ccm 30-proz. H₂O₂ bei 30–40° oxydiert. Nach Verbrauch des H₂O₂, durch Farbumschlag von Rotgelb nach Grün angezeigt, wurde der braune, ölige Acetonrückstand 2 mal über eine 10 cm lange mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne fraktioniert, wobei 94 g Oktracenen zurückgewonnen wurden und das Oktracenen-(1) (XVIII) bei 170–185°/4 Torr übergang und erstarrte. Nach Umkristallisieren aus Petroläther schmolz es bei 47°. Sein Semicarbazon schmolz bei 250°; sein Oxim kristallisierte aus Methanol in Blättchen vom Schmp. 146°.

1-Methyl-oktracenen (XX): In die Grignard-Lösung aus 15 g Magnesium und Methylbromid in Äther wurden 100 g Oktracenen-(1) eingetroppt. Nach 15 Min. Erhitzen wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt. Der Ätherrückstand wurde durch 2stdg. Erhitzen mit der gleichen Menge wasserfreiem Zinkchlorid auf dem Wasserbad dehydratisiert und nach Abtrennen vom Zinkchlorid in 500 ccm siedendem Amylalkohol mit 50 g Natrium reduziert. Das 1-Methyl-oktracenen (XIX) destillierte über Natrium bei 149 bis 151°/4 Torr und kristallisierte langsam in einer Kältemischung. Nach Abpressen auf Ton und mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther schmolz es bei 64°¹¹⁾.

1-Phenyl-hexahydroanthracenen (XXI): In die Grignard-Lösung aus 30 g Magnesium und 185 g Brombenzol in 400 ccm Äther wurden 210 g Oktracenen-(1) in 250 ccm Äther eingetroppt. Die Reaktionslösung wurde wie oben aufgearbeitet, wobei unter spontaner Wasser-Abspaltung sofort 1-Phenyl-hexahydroanthracenen (180 g) erhalten wurde, das bei 203–205°/2 Torr siedete und aus der Lösung in viel Alkohol kristallisierte; es schmolz bei 67–68°.

C₂₀H₃₀ (260.4) Ber. C 92.3 H 7.7 Gef. C 92.21 H 7.75

1-Phenyl-oktracenen (XXII): Zur Lösung von 65 g Phenyl-hexahydroanthracenen (XXI) in 1.5 l siedendem Amylalkohol wurden innerhalb 2 Stdn. 120 g Natrium zugesetzt. Das Reaktionsprodukt siedete bei 220–230°/9 Torr und erstarrte in der Kälte. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol bildete es weiße, lange Nadeln vom Schmp. 96–97°.

C₂₀H₂₂ (262.4) Ber. C 91.55 H 8.45 Gef. C 92.00 H 8.51

¹¹⁾ Vergl. J. Braun, Liebigs Ann. Chem. 459, 287 [1927].