

α -Oxy-önanthsäure-äthylester: Aus 24 g α -Brom-önanthsäure-äthylester, 45 g Formamid und 3.6 g Wasser. Ausb. 13 g. Sdp.₇₆₀ 215°.

$C_9H_{18}O_3$ (174.2) Ber. C 62.04 H 10.41 Gef. C 62.06 H 10.31

α -Oxy-butynamid: 16.7 g α -Brom-buttersäure wurden mit 45 g Formamid am Steigrohr 3 Stdn. zum Sieden erhitzt und das Gemisch durch Vak.-Destillation aufgearbeitet. Ausb. 7.2 g (70% d.Th.). Sdp.₁ 124–130°. Schmp. 105°.

$C_4H_9O_2N$ (103.1) Ber. N 13.58 Gef. N 13.53

86. Heinrich Hock und Max Siebert: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XVIII. Mitteil.*): Über Peroxyde von substituierten Styrolen

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie (Clausthal)]

(Eingegangen am 18. Februar 1954)

Die Autoxydation von Styrolhomologen ergibt grundsätzlich die für ein Diensystem zu erwartende 1.4-Addition zu Ringperoxyden von wechselnder Beständigkeit. Im Falle des α -Methylstyrols treten die Spaltprodukte stark in den Vordergrund, im Gegensatz zu dem recht beständigen Ringperoxyd aus β -Isopropylstyrol. Bei letzterem wurde außerdem, und zwar erstmals, die gleichzeitige Bildung von Ring- und Hydroperoxyd beobachtet.

Styrol ist der einfachste Vertreter eines konjugierten aromatisch-olefinischen Diensystems. Die Autoxydation einiger anderer Diensysteme wurde von uns¹⁾ schon früher bearbeitet. Allgemein können Styrole auch als 1.2-Benzo-butadiene aufgefaßt werden. Styrol selbst polymerisiert sehr leicht, im Gegensatz zu α -Methyl- und β -Isopropylstyrol, die sich daher für Autoxydationen besser eignen. Auf frühere anderweitige Ergebnisse mit α -Phenylstyrol²⁾ sowie Styrol als solchem³⁾ wird weiter unten eingegangen.

α -Methylstyrol (I)

Das α -Methylstyrol wurde nach dem „Durchleitverfahren“ mit Sauerstoff bei 40–45° 120 Stdn. autoxydiert; die Flüssigkeit ist alsdann durch ausgetrennten Formaldehyd getrübt. Weder Temperaturerhöhung noch zeitliche Ausdehnung verbesserten die Ausbeute an monomerem Peroxyd. Das nach Entfernung von Formaldehyd und überschüssigem Kohlenwasserstoff mit 20 bis 22% verbleibende Gemisch sauerstoffhaltiger Verbindungen reagierte nicht mit Eisenpentacarbonyl. Mit Eisen(II)-rhodanid trat intensive Rotfärbung ein, die nach ungefähr 3–5 Min. beendet war. Es liegen demnach keine Hydroperoxyde, sondern disubstituierte Peroxyde vor, und zwar in Form von Ringperoxyden.

Die Aufarbeitung der sauerstoffhaltigen Verbindungen ergab etwa 50% Peroxyde, und zwar 10–18% noch unreines monomeres Ringperoxyd neben

*) XVII. Mitteil.: H. Hock u. F. Depke, (Chem. Ber. 84, 356 [1951].

¹⁾ H. Hock u. F. Depke, Chem. Ber. 83, 317 [1950]; 84, 122, 349 [1951].

²⁾ H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1075 [1925].

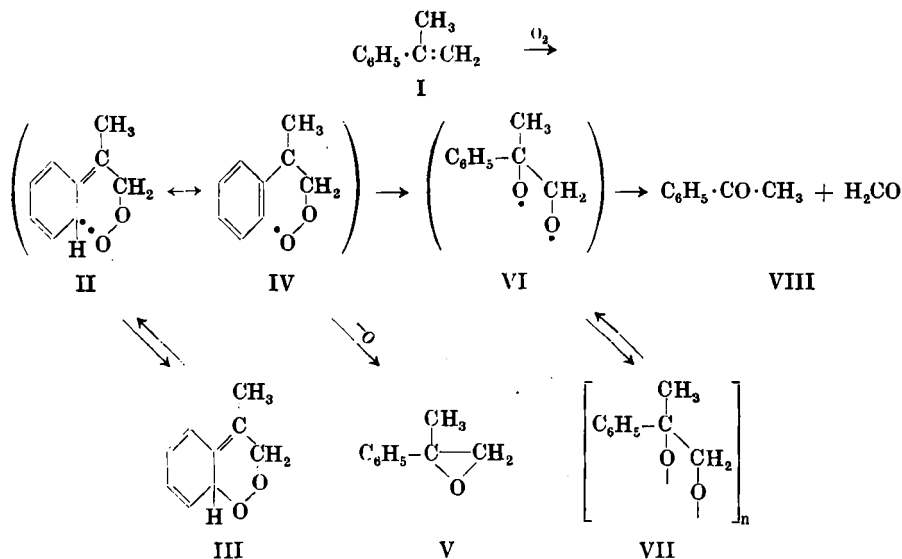
³⁾ C. E. Barnes, J. Amer. chem. Soc. 72, 210 [1950].

40–32% polymerem Peroxyd; hiernach dürften etwa 10% des eingesetzten α -Methyl-styrols umgesetzt worden sein. Die Polymerisation erfolgte hauptsächlich schon während der Autoxydation, aber auch im Verlaufe der Aufarbeitung. Die übrigen 50% (einschl. des vorher abgetrennten Formaldehyds) waren Sekundärprodukte, und zwar Acetophenon (VIII), etwas α -Methyl- α -phenyl-äthylenoxyd (V) und ganz geringe Anteile Hydratropaldehyd (IX). Für die Isolierung des monomeren Peroxyds wurden die Oxoverbindungen als Semicarbazone ausgefällt und das Äthylenoxyd V mit Petroläther herausgelöst. Das Oxyd ließ sich durch thermische Umlagerung in Hydratropaldehyd⁴⁾ nachweisen.

Der Rückstand wurde durch Extraktion in polymeres und 80-proz. monomeres Peroxyd zerlegt, aus dem durch Destillation kleiner Mengen (je 1 g) bei 70°/0.05 Torr das flüssige Monomere, $C_9H_{10}O_2$ (III), zwar völlig rein, jedoch nur in einer Ausbeute von etwa 10% erhalten wurde, da größtenteils Zersetzung eintrat.

Über eine abgewandelte, adsorptive Aufarbeitung des Gemisches der sauerstoffhaltigen Produkte vergl. den Versuchsteil.

Das molare Refraktionsinkrement der Peroxy-Gruppe⁵⁾ liegt mit 4.39 etwas höher als bei methylierten Hydroperoxyden⁶⁾. Da das zusätzliche Inkrement der semicyclischen Doppelbindung nicht berücksichtigt werden kann, ist der wirkliche Wert etwas geringer⁷⁾.



Die polymeren Peroxyde sind ein zähflüssiges, schwach gelbgefärbtes Gemisch von vorwiegend di- und trimerem Peroxyd $(C_9H_{10}O_2)_n$ (VII), mit

⁴⁾ S. Danilow u. E. Venus-Danilowa, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1063 [1927].

⁵⁾ H. Hock u. F. Depke, Chem. Ber. 83, 317ff. [1950].

⁶⁾ H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 304 [1942].

⁷⁾ W. A. Roth u. F. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch. Verlag W. de Gruyter, Berlin 1952, S. 107, Fehlergrenzen der Molekularrefraktion.

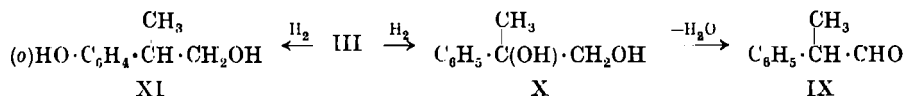
heterocyclischem Acht- und Zwölfring, in etwa vergleichbar dem polymeren Ringperoxyd des 1.2-Dialins⁵⁾, was auch für das Verhalten in der Flamme und beim Erhitzen zutrifft.

Die Autoxydation und die Folgereaktionen lassen sich wie folgt deuten. Ein angeregtes Kohlenwasserstoff-Molekül lagert an der Seitenkette ein Sauerstoffmolekül an (II). Das Addukt II kann sich entweder zum monomeren Peroxyd (III) stabilisieren oder unter Rückbildung des energie-ärmeren benzoiden Systems nach IV weiterreagieren. Im weiteren Verlauf löst sich ein O-Atom aus IV ab, und dieser „Spaltsauerstoff“ kann grundsätzlich auf folgende Arten reagieren:

1. Anlagerung an das zweite C-Atom der (ursprünglichen) Äthylengruppe (VI), was zur Spaltung der Kette in 2 Oxo-Verbindungen (VIII) oder zu polymeren Peroxyden (VII) führt.
2. Angriff an einer anderen reaktiven Stelle der Kette oder des Ausgangskohlenwasserstoffs, wobei sich der „Haftsauerstoff“ in Äthylenoxyd-Form absättigt (V).

Das monomere Peroxyd III kann sich unter Umständen leicht wieder rückwärts zu II aufspalten, da die Bindung des Sauerstoffs am Ring zufolge der Rearomatisierungstendenz des Kerns am schwächsten, jedenfalls aber schwächer als die O-O-Bindung ist. Demzufolge lieferte auch die bei etwa 50–55° beginnende thermische Zersetzung und Verpuffung bei 83° die Produkte VIII, d.h. Acetophenon und Formaldehyd.

Das Ringperoxyd III entfärbte zufolge seiner olefinischen Doppelbindungen acetonsiche Permanganatlösung sofort. Von 20-proz. Natronlauge wurde es bereits bei Zimmertemperatur schnell zersetzt. Die Reduktion mit Zink und ätherischer Salzsäure lieferte α -Methyl- α -phenyl-äthylenglykol (X), das wegen seiner tertiären Hydroxylgruppe bekanntlich leicht Wasser abspaltet und Hydratropaldehyd (IX) bildet⁴⁾. Gemäß der Formel III des Peroxyds wäre statt X ein phenolisches Diol (XI) zu erwarten. Es ist aber anzunehmen, daß sich unter dem Einfluß der Salzsäure die Form II zurückbildet und in weiterer Folge VI entsteht, das dann zum Diol X reduziert wird.



Ein monomeres Peroxyd-Typ wie das Methylstyrol-Peroxyd konnte im Bereich der Styrole bislang noch nicht isoliert werden. So erhielt H. Staudinger²⁾ bei der Autoxydation von α -Phenylstyrol nur polymere Peroxyde, daneben als Zerfallsprodukte Acetophenon und Formaldehyd. Ausgehend von der (allerdings unzutreffenden) Annahme einer 1.2-Addition wurde die Existenzfähigkeit eines monomeren Peroxydes wegen der starken Vierring-Spannung bezweifelt. Auch C. E. Barnes³⁾ erhielt aus Styrol schlechthin nur polymere Produkte und außerdem die zu erwartenden Spaltstücke Benzaldehyd und Formaldehyd.

Das Gemisch der polymeren Peroxyde verhielt sich, unterschiedlich zum Monomeren, gegen Permanganat gesättigt und ließ sich mit Zink und Salzsäure, ebenso wie das Monomere, zu 1-Methyl-1-phenyl-äthylenglykol (X) re-

duzieren. Demnach befinden sich auch die Peroxy-Brücken an benachbarten C-Atomen. Beim längeren Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf 105° entstanden Acetophenon und Formaldehyd.

β-Isopropyl-styrol (XII)

Die Autoxydation mit Sauerstoff nach dem „Durchleitverfahren“ bei 40 bis 45° lieferte nach 150 Stdn. eine gelbe, zähe Flüssigkeit. Mit Eisen(II)-rhodanid trat starke Rotfärbung ein, außerdem reagierte auch Eisenpentacarbonyl positiv. Die Titration mit Bleitetraacetat nach Criegee zur Bestimmung von Hydroperoxyden ergab schwankende Werte, war hier also nicht brauchbar.

Aus einem solchen Rohprodukt wurden durch Destillation 56 % Ausgangsmaterial und 6 % ω,ω-Dimethyl-styrylcarbinol (XVI) abgetrennt. Siedepunktsbestimmung⁸⁾, Elementaranalyse, Gehalt an aktivem Wasserstoff, Verhalten gegen Permanganat und das Mißlingen der Benzoylierung⁹⁾ lieferten die für XVI zu erwartenden Ergebnisse. Mit Soda wurden aus dem Destillationsrückstand 4 % einer kristallinen Säure erhalten. Aus Mol.-Gewichtsbestimmung und Titration war auf eine einbasige Säure zu schließen. Beim Versuch, das gemäß der Elementaranalyse noch vorhandene dritte Sauerstoffatom als einer Oxygruppe zugehörig mit 3.5-Dinitrobenzoylchlorid nachzuweisen, wurde ein kristallines Produkt erhalten, das auf Grund der C,H- und Cl-Bestimmung durch Addition entstanden sein mußte. In Verbindung mit dem negativen Ausfall einiger anderer Gruppenreaktionen wurde auf das Vorliegen einer noch unbekanntes Epoxy-carbonsäure, nämlich der α-Methyl-β,γ-oxido-γ-phenylbuttersäure, C₆H₅·CH $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ CH·CH(CH₃)·CO₂H (XXI) geschlossen.

Auf Grund der positiven Reaktionen mit Eisenpentacarbonyl und Bleitetraacetat wurde versucht, das entsprechende Hydroperoxyd (XV) als Natriumsalz zu isolieren, was aber ebensowenig gelang wie bei den anderen von uns untersuchten olefinischen Hydroperoxyden¹⁰⁾. Um den Gehalt an Hydroperoxyd zu ermitteln, wurde das Peroxydgemisch mit Natriumsulfit behandelt und so das Hydroperoxyd zum Alkohol reduziert. Durch anschließende Destillation ließ sich dann weiteres Dimethyl-styrylcarbinol isolieren, wodurch gleichzeitig die Struktur des Hydroperoxydes XV bewiesen war. Die Ausbeute entsprach einem Gehalt von etwa 15 %, bezogen auf eingesetzten Kohlenwasserstoff.

Aus dem Peroxydgemisch ließ sich das monomere Ringperoxyd C₁₁H₁₉O₂ (XIV), das hier in erster Linie interessierte, nicht durch Destillation gewinnen, da bei der hierbei aufzuwendenden Badtemperatur von rd. 100° Zersetzung eintrat. Indessen ließen sich die Begleitstoffe durch chromatographische Adsorption abtrennen, wobei das Peroxyd als ölige, farblose Flüssigkeit in 9.4 proz. Ausbeute rein gewonnen wurde. Unter Berücksichtigung der Verluste

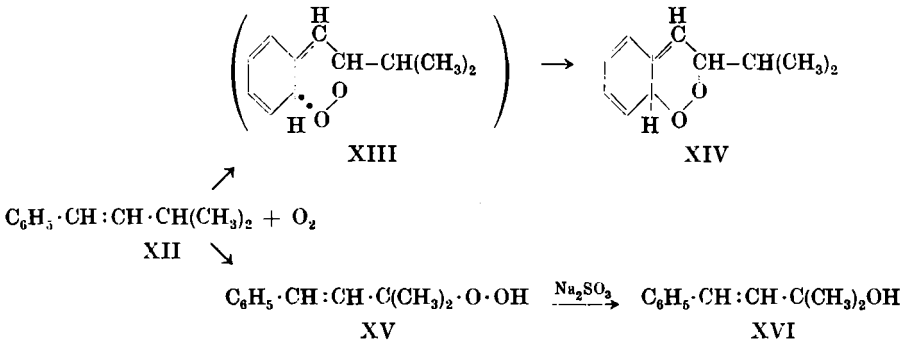
⁸⁾ E. P. Kohler u. G. Heritage, Amer. chem. J. **33**, 28 [1905].

⁹⁾ W. Hückel, J. prakt. Chem. **149**, 310 [1937].

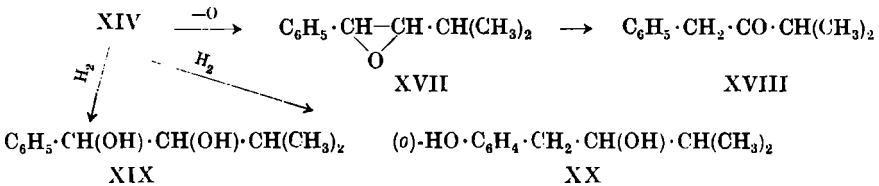
¹⁰⁾ H. Hock u. K. Gänicke, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1431 [1938]; H. Hock u. F. Depke, Chem. Ber. **83**, 328 [1950].

ergibt sich, daß im ursprünglichen Rohprodukt etwa 14% Ringperoxyd vorhanden waren. Merkliche Mengen polymeren Peroxydes waren nicht entstanden. Das Monomere zersetzte sich bemerkenswerterweise erst bei 115 bis 120° unter Sauerstoffabspaltung ohne Verpuffung; auch in der Flamme verbrannte es ruhig. Permanganat in Acetonlösung wurde rasch entfärbt. Das Refraktionsinkrement der O₂-Gruppe ergab sich zu 4.35.

Zum Mechanismus der Bildung des monomeren Ringperoxydes wird auf das beim α -Methyl-styrol Gesagte verwiesen. Der geringe Anteil polymerer Peroxyde und Spaltprodukte sowie die größere Beständigkeit des monomeren Ringperoxydes kann auf die Verringerung der Rearomatisierungstendenz durch die Isopropyl-Gruppe zurückgeführt werden. Außerdem ist dem Isopropylstyrol bei der Autoxydation die Ausweichmöglichkeit zur Bildung von Hydroperoxyd gegeben. Es ist dies wohl der erste Fall einer Autoxydation eines Kohlenwasserstoffs, bei dem Hydro- und Ringperoxyd nebeneinander entstehen.



Das monomere Ringperoxyd XIV wurde bei Zimmertemperatur durch 20-proz. Natronlauge nur langsam zersetzt. Aus dem öligen Reaktionsprodukt ließen sich durch Destillation 17% Isopropyl-benzyl-ke-ton, C₁₁H₁₄O (XVIII), isolieren und als Semicarbazon identifizieren. Der Rest bestand im wesentlichen aus hoch siedenden, nicht näher untersuchten Produkten.



Das Keton XVIII wird analog dem Hydratropaldehyd (s. oben) über das Epoxyd XVII und dessen Umlagerung entstanden sein.

Die katalytische Hydrierung von XIV ergab überwiegend α -Isopropyl- β -phenyl-glykol (XIX), analog den Befunden bei der Hydrierung des Ringperoxydes aus α -Methyl-styrol. Daneben entstand, wenn auch nur untergeordnet, ein isomerer phenolischer Alkohol, wahrscheinlich [2-Oxy-benzyl]-

isopropyl-carbinol (XX). Auch die beiden Dioxyverbindungen dürften auf dem schon beim α -Methyl-styrol beschriebenen Wege entstanden sein.

Die Bildung von Alkoholen aus den entsprechenden Hydroperoxyden ist eine bekannte Begleiterscheinung bei der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen. Gelegentlich wurde auch die Umsetzung von Olefinen zu Epoxyden unter der Einwirkung von Hydroperoxyden¹¹⁾ beobachtet. So könnte auch die bereits erwähnte Epoxycarbonsäure XXI über die Epoxy-Verbindung des isolierten Carbinols XVI, Wasserabspaltung zum Epoxy-olefin, Oxydation zum Di-epoxyd, Umlagerung zum Epoxy-aldehyd und weitere Oxydation entstanden sein.

Beschreibung der Versuche

α -Methyl-styrol (I)

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurde Isopropylbenzol durch Autoxydation und anschließende Reduktion des Isopropylbenzol-hydroperoxyds in Dimethyl-phenyl-carbinol übergeführt¹²⁾. Aus diesem wurde nach H. Staudinger¹³⁾ I mittels Acetanhydrids in 75-proz. Ausbeute erhalten.

Autoxydation und Isolierung der Produkte: 59 g I wurden bei 45° nach dem Durchleitverfahren mit Sauerstoff 120 Stdn. autoxydiert. Die Zunahme des Peroxyd-gehaltes wurde täglich geprüft. Der ausgeflockte polymere Formaldehyd wurde abfiltriert (0.3 g, entspr. 0.5%) und durch Violettfärbung mit Fuchsin-schwefliger Säure, die sich nach Zusatz von konz. Salzsäure vertiefte, nachgewiesen. Bei der anschließenden Vakuumdestillation (50°/2–3 Torr) wurden 46 g α -Methyl-styrol (78%) wiedergewonnen.

Der leicht gefärbte Destillationsrückstand, etwa 13 g, entspr. 22%, wurde mit 4.5 g Semicarbazid-hydrochlorid und 4.5 g Kaliumacetat in 15 ccm Wasser versetzt, 2 Stdn. gerührt und unter öfterem Umschütteln noch 12 Stdn. stehengelassen. Das abfiltrierte Semicarbazon des Acetophenons wurde mit absol. Äther farblos gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 200°, Ausb. 5.75 g entspr. 3.9 g Acetophenon, entspr. 6.6% des eingesetzten Kohlenwasserstoffes.

Die verbliebenen 8 g wurden bei –10° mit Petroläther (Sdp. unter 50°) ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Petroläthers verblieben 0.7 g Methyl-phenyl-äthylenoxyd (V), entspr. 1.2% des eingesetzten Kohlenwasserstoffes. Beim Erhitzen entstand Hydratrop-aldehyd (IX), Sdp. 202°, kenntlich an seinem charakteristischen Geruch.

Der Extraktionsrückstand von 6.2 g, entspr. 10.5%, bestand aus Peroxyden und wurde mit 15 ccm Petroläther/Äther (4:1) versetzt. Nach 2stdg. Aufbewahren bei –10° wurde vom ungelösten polymeren Peroxyd dekantiert und das Lösungsmittel entfernt. Es hinterblieb etwa 1 g, entspr. 1.7%, monomeres Peroxyd (III) in etwa 80-proz. Reinheit, wie Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben.

$C_9H_{10}O_2$ (150.1) Ber. C 72.00 H 6.67 Gef. C 71.11 H 6.78 Mol.-Gew. 189 (in Bzl.)

Aufarbeitung durch Chromatographie: 14 g Destillationsrückstand einer Autoxydation wurden in 10 ccm absol. Äther gelöst und auf eine mit 25 ccm absol. Äther benetzte 30 cm lange Säule (\varnothing 1.6 cm) aus Aluminiumoxyd nach Brockmann gegeben. Zum Entwickeln wurden 15 ccm absol. Äther verwendet. Mit weiteren 10 ccm wurde das am wenigsten adsorbierte monomere Peroxyd III zusammen mit Methyl-phenyl-äthylenoxyd (V) abgetrennt, während ungefähr 10 g polymeres Peroxyd (VII) und Acetophenon mit 40 ccm Methanol eluiert wurden. Das vom Äther befreite Gemisch von 3 g III und V wurde, wie oben beschrieben, mit Petroläther behandelt und ergab ein gleichartiges Produkt.

¹¹⁾ E. G. E. Hawkins, J. chem. Soc. [London] 1950, 2169.

¹²⁾ H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 257 [1944].

¹³⁾ H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 449 [1929].

Monomeres Ring-Peroxyd (III): Das nach einem der beiden Verfahren gewonnene 80-proz. monomere Peroxyd wurde durch Vakuumdestillation kleiner Mengen rein erhalten, jedoch nur in einer Ausbeute von rd. 10%. Das leicht bewegliche, farblose Öl vom Sdp._{0,05} 70° erstarrte bei -5°. Es zersetzte sich unter Gelbfärbung, und zwar besonders leicht in ungereinigtem Zustand. Permanganatlösung in Aceton wurde rasch entfärbt. Mit Eisenpentacarbonyl reagierte es auch nach längerer Zeit nicht.

| | | | |
|--|-----------------------------|---------------------|---------------------------|
| $C_9H_{10}O_2$ (150.1) | Ber. C 72.00 H 6.67 | Gef. C 72.24 H 6.65 | Mol.-Gew. 150.7 (in Bzl.) |
| d_4^{20} : 1.09; n_D^{20} : 1.542. | M_D Peroxyd (III) | | Gef. 43.31 |
| | M_D Kohlenwasserstoff (I) | | Gef. 38.92 |
| | M_D -O.O- | | Gef. 4.39 |

Thermisches Verhalten: Beim langsamen Erhitzen von 2 g reinem Peroxyd begann bei 50° Braunfärbung; bei 83° Verpuffung unter starker Gasentwicklung und Geruch nach Formaldehyd. Das in Aceton aufgenommene Zersetzungsprodukt wurde vom ungelösten polymeren Formaldehyd (0.1 g) abfiltriert und mit Semicarbazid/Acetat-Lösung das Semicarbazon des Acetophenons (1.2 g) isoliert (Schmp. und Misch-Schmp. 197°).

Reduktion: 500 mg monomeres Peroxyd III in 10 ccm Äther wurden mit 3 g Zink und 50 ccm 2 *n* äther. HCl versetzt und unter Rückfluß 2 Stdn. gekocht. Anschließend wurde der Äther zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Das verbleibende, braun gefärbte α -Methyl- α -phenyl-äthylen-glykol (X) (360 mg, 71% d.Th.) spaltete mit Oxalsäure nach kurzem Erhitzen Wasser zum Hydratropaldehyd (IX) ab.

| | | |
|------------------------|---------------------|---------------------|
| $C_9H_{12}O_2$ (152.2) | Ber. C 71.05 H 7.90 | Gef. C 71.15 H 7.78 |
|------------------------|---------------------|---------------------|

Polymere Peroxyde: Als Rückstand der Petroläther/Äther-Extraktion verblieb das gelbe, sehr zähflüssige Gemisch der polymeren Peroxyde, das die gleichen Peroxydreaktionen wie das Monomere zeigte, ohne jedoch acetonische Permanganatlösung zu entfärben.

| | | |
|------------------------------|---------------------|-------------------------|
| $(C_9H_{10}O_2)_n$ (300-450) | Ber. C 72.00 H 6.67 | |
| n=2-3 | Gef. C 72.60 H 6.65 | Mol.-Gew. 375 (in Bzl.) |

Verhalten gegen verd. Schwefelsäure: 1 g Polymer-peroxyd wurde mit 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. bei 105° unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen das nach Acetophenon riechende Öl mit Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet, der Äther verdampft und das Semicarbazon dargestellt. Schmp. 190°; mit Acetophenon-semicarbazon keine Erniedrigung. Ausb. auf Acetophenon ber. 0.67 g (83% d.Th.). Hieraus errechnen sich 0.17 g Formaldehyd.

β -Isopropyl-styrol (XII)

Darstellung des β -Isopropyl-styrols: Da die Herstellung des Kohlenwasserstoffs nach B. Klages^{14a)} und V. Grignard^{14b)} schlechte Ausbeuten lieferte, wurde Isobutanol in Isobutylbromid übergeführt¹⁵⁾. Zu der aus 9 g Magnesium und 44 g Isobutylbromid erhaltenen Grignard-Lösung wurden unter Kühlung mit Eiswasser in schneller Tropfenfolge 36 g Benzaldehyd in 40 ccm Äther gegeben. Die Mischung wurde 15 Min. gekocht, dann mit 60 ccm 5*n* HCl zersetzt, die äther. Lösung abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther abdestilliert und Isobutyl-phenylcarbinol durch Vakuumdestillation gewonnen. Sdp.₁₁ 118°. Ausb. 32 g (60% d.Th.).

Durch wiederholte langsame Destillation bei normalem Druck wurde aus dem Carbinol Wasser abgespalten. Sdp. 201°, Ausb. 20 g reines β -Isopropyl-styrol (XII), entspr. 41% d.Th., bezogen auf eingesetztes Isobutylbromid.

Autoxydation: 51 g Kohlenwasserstoff wurden bei 40-45° 150 Stdn. autoxydiert. Proben des Reaktionsgemisches wurden mit Fe(SCN)₂ und Fe(CO)₅ geprüft. An der Zunahme der Intensitäten der Reaktionen ließen sich die jeweiligen Peroxydgehalte roh abschätzen.

^{14a)} Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2316 [1904]; ^{b)} C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **130**, 1323 [1900]. ¹⁵⁾ Org. Syntheses **13**, 20.

Isolierung des monomeren Ringperoxydes XIV: Das erhaltene Rohprodukt wurde bei 0.1–0.05 Torr fraktioniert.

| | | | |
|--------------|---|-------|--------------|
| 29.0 g (57%) | β -Isopropyl-styrol (XII) | | Sdp. 34°–50° |
| 3.1 g (6%) | ω - ω -Dimethyl-styryl-carbinol (XVI) | „ | 82°–84° |
| 18.3 g (36%) | Rückstand | | |

Der Rückstand wurde 1 Stde. mit gesättigter Natriumcarbonatlösung geschüttelt. Aus dem Extrakt fielen mit Salzsäure 2.1 g, entspr. 4.0% Epoxy-carbonsäure XXI aus. Aus den verbliebenen 16.3 g wurden die Begleitstoffe durch zweimalige chromatographische Adsorption (siehe oben) vom monomeren Ringperoxyd getrennt. Ausb. 4.3 g (26.4%) reines monomeres Ringperoxyd XIV.

Entfernung des Hydroperoxydes: 10.8 g eines wie vorstehend erhaltenen Peroxydrückstandes wurden mit 50 ccm 40-proz. Natriumsulfidlösung 7–8 Stdn. bei Zimmer-temperatur kräftig gerührt und 1 Stde. auf 60–70° erhitzt. Aus dem in Äther aufgenommenen und getrockneten Reaktionsprodukt wurden durch Vak.-Destillation 4.6 g, entspr. 42% ω - ω -Dimethyl-styrylcarbinol (Sdp_{0.06} 86°), gewonnen. Als Rückstand verblieben 5.84 g überwiegend monomeres Ring- und wenig polymeres Peroxyd.

Eigenschaften des monomeren Ringperoxydes XIV: Das durch chromatographische Adsorption gewonnene reine Peroxyd ist ein farbloses Öl, das bei –20° glasig erstarrt. In Petroläther mäßig, in Wasser unlöslich. Permanganat in Aceton wird schnell entfärbt.

| | | |
|--|----------------------------------|-------------------------|
| $C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) | Ber. C 74.16 H 7.86 | |
| | Gef. C 74.19, 74.39 H 8.06, 7.96 | Mol.-Gew. 180 (in Bzl.) |
| d_4^{20} : 1.086; n_D^{20} : 1.539 | M_D Peroxyd | Gef. 51.34 |
| | M_D Kohlenwasserstoff | Ber. 46.99 |
| | $M_D - O \cdot O -$ | Gef. 4.35 |

Verunreinigtes Peroxyd zersetzte sich bereits bei 80–90°. Reines Peroxyd (2 g) färbte sich bei 115° leicht braun, entwickelte Gas und wurde bei 125° dunkelbraun und zähflüssig, bei nur noch schwacher Peroxydreaktion. Rückstand 1.88 g, entspr. 94%, verharzt.

Verhalten gegen Natronlauge: 3.05 g Ringperoxyd wurden mit 30 g 20-proz. Natronlauge kräftig gerührt. Nach 2 Stdn. zeigte sich noch schwache Peroxydreaktion, die nach weiteren 5 Stdn. (bei 50°) verschwunden war. Aus dem in Äther aufgenommenen Reaktionsprodukt konnten durch Vakuumdestillation 520 mg, entspr. 17%, Isopropyl-benzyl-keton (XVIII) isoliert werden. Sdp₁ 105°¹⁶⁾. Es verblieb ein verharzter Rückstand.

| | | |
|-------------------------|---|--|
| $C_{11}H_{14}O$ (162.2) | Ber. C 81.48 H 8.64 | Gef. C 81.14 H 9.08 |
| | Permanganat in Aceton wurde nicht entfärbt. | Semicarbazon: Schmp. 138° ¹⁶⁾ . |

Katalytische Hydrierung des Ringperoxydes XIV: 2.03 g Verb. XIV, gelöst in 40 ccm Eisessig, wurden unter Zugabe von 4 ccm Palladiumsol⁵⁾ hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach 12 Stdn. beendet. Aus der vom Katalysator befreiten Lösung wurde der Eisessig i. Vak. bei 0° abgedampft und der zähflüssige Rückstand destilliert. Sdp_{0.1} 75–90°. Ausb. 829 mg (41% d.Th.) α -Isopropyl- β -phenyl-glykol (XIX).

| | | |
|---------------------------|--|-------------------------------------|
| $C_{11}H_{16}O_2$ (180.2) | Ber. C 73.45 H 8.89 | Gef. C 73.64 H 8.67 |
| | Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Amylätber, 72.6 mg Sbst.) | |
| | Ber. f. 2OH 18.0 ccm CH_4 (0°/760 Torr) | Gef. 18.2 ccm CH_4 (0°/760 Torr). |

Die Substanz war gegen Permanganat beständig, in heißem Wasser wenig löslich, färbte sich mit $FeCl_3$ schwach grau-grün. Ein Teil der Substanz löste sich in Natronlauge. Mit Bleitetraacetatlösung trat in der Wärme schwacher Geruch nach Benzaldehyd auf.

¹⁶⁾ E. F. Blaise, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 182, 480 [1901].

Nebenprodukte der Autoxydation

ω,ω -Dimethyl-styrylcarbinol (XVI): Der Alkohol ließ sich mit Benzoylchlorid nicht verestern, sondern spaltete Wasser ab. Er reagierte gegen Kaliumpermanganatlösung ungesättigt.

$C_{11}H_{16}O$ (164.2) Ber. C 81.48 H 8.64 Gef. C 81.24 H 8.71

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (Amylätber, 78.0 mg Sbst.)

Ber. f. 1 OH 10.8 ccm CH_4 (0°/760 Torr) Gef. 10.6 ccm CH_4 (0°/760 Torr).

Epoxy-carbonsäure XXI: Schmp. 117–118°, Sdp._{0.1} 90°. Die krist. Säure war gegen Permanganat beständig; Brom in Tetrachlorkohlenstoff wurde nicht entfärbt. In heißem Wasser und Natriumcarbonatlösung gut, in Äther und Chloroform mäßig löslich.

$C_{11}H_{12}O_3$ (192.2) Ber. C 68.75 H 6.25

Gef. C 68.54 H 6.49 Mol.-Gew. 196 (in Bzl.)

Äquiv.-Gew. Ber. 192, Gef. 196 (mit $n/_{10}$ NaOH titriert). (Indikator: Phenolphthalein).

Die Prüfungen auf Ketogruppen mit *p*-Nitrophenylhydrazin bzw. Semicarbazid, auf phenolische OH-Gruppen mit $FeCl_3$ -Lösung, auf α -Oxysäure nach H. Meyer (Mangan-(III)-oxyhydrat)¹⁷⁾ und auf β -Oxysäure durch Wasserabspaltung verliefen negativ. Mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin wurde ein krist., halogenhaltiges Benzoyl-Anlagerungsprodukt erhalten.

$C_{18}H_{15}O_8N_2Cl$ (422.7) Ber. C 51.30 H 3.56 Cl 8.40 Gef. C 52.26 H 4.42 Cl 7.38

(Die höheren Werte für C und H entstanden durch leicht erfolgende HCl-Abspaltung).

87. Heinrich Hock und Max Siebert: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XIX. Mitteil.*): Über Peroxyde aus 1-Phenyl-cyclohexen-(1) und $\Delta^{1,1'}$ -Dicyclohexenyl

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie Clausthal]

(Eingegangen am 18. Februar 1954)

Die Autoxydation der zwei untersuchten Kohlenwasserstoffe führte in beiden Fällen durch 1.4-Addition an das Diensystem zu stabilen Ringperoxyden. Gleichzeitig wurden durch substituierende Addition in Nachbarschaft zur Doppelbindung und Verknüpfungsstelle der Ringe auch Hydroperoxyde gebildet.

Die nachfolgenden Untersuchungen befassen sich mit der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, in denen die für die Sauerstoff-Addition in Frage kommenden konjugierten Doppelbindungen sich in zwei durch eine einfache Bindung miteinander verknüpften Ringen befinden. Über entsprechende Untersuchungen an kondensierten Ringsystemen, wie sie im 1.2-Dialin¹⁾ oder im Inden²⁾ vorliegen, wurde bereits früher berichtet und gezeigt, daß hierbei ausschließlich 1.4-Addition des Sauerstoffes erfolgt.

1-Phenyl-cyclohexen-(1) (I)

Dieser Kohlenwasserstoff (I), ein Beispiel für ein konjugiertes aromatisch-cyclo-olefinisches Diensystem, verhielt sich bei der Autoxydation ähnlich wie

¹⁷⁾ H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung, 6. Aufl., Springer Verlag Wien, 1938, S. 511.

*) XVIII. Mitteil.: H. Hock u. M. Siebert, Chem. Ber. 87, 546 [1954], voranstehend. ¹⁾ H. Hock u. F. Depke, Chem. Ber. 84, 122 [1951].

²⁾ H. Hock u. F. Depke, Chem. Ber. 83, 317 [1950].