

Über die Autoxydation peri-kondensierter tricyclischer Systeme und Abwandlungen der tertiären Hydroperoxyde

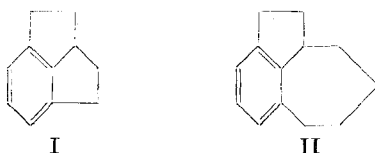
VON GERHARD MANN¹⁾

Inhaltsübersicht

Die Autoxydation der tricyclischen Systeme Cyclopent-[c.d]-indan (I) und Cyclohept-[c.d]-indan (II) wurde untersucht. Nur Cyclohept-[c.d]-indanyl-hydroperoxyd (IV) gibt mit p-Nitrobenzoesäure einen Perester, der bei CRIEGEE-Umlagerung in den Lactol-ester (XIII) übergeht. Der Lactol-ester XIII gibt bei Verseifung das Halbketal XV, das alkalisch zum 10-Ringsystem des Ketophenols XV a isomerisiert.

Der Vergleich mit den bereits in der Literatur mitgeteilten Ergebnissen am Tetraphthen und Hexahydrophenalin zeigt in Übereinstimmung mit Modellvorstellungen, daß der Einschub des Sauerstoffs als „transannulare“ Brücke (wie ihn die Bildung der Lactol- aus den Persäureestern erfordert) eines 9- und 10-Ringsystems möglich ist, den aber beim 8-gliedrigen Ringsystem (aus I) sterische Gründe verhindern. Die Isomerisierung der Lactol- formen zu Ketophenolen gelingt, ebenfalls sterisch bedingt, nur, falls die Ausgangsverbin- dungen die Bildung eines zum Hydroxyl peripheren Ringes mit mindestens 10 C-Atomen gestatten.

In Fortführung der Arbeiten über die Autoxydation mehrkerniger, partiell hydrierter Aromaten²⁾³⁾ untersuchten wir die Autoxydation der beiden tricyclischen Systeme Cyclopent-[c.d]-indan (I) und Cyclohept-[c.d]-indan (II) und die Möglichkeit der Überführung ihrer tertiären Hydroperoxyde (III bzw. IV) in Halbketale bzw. Ketophenole.



Die Synthese des Cyclopent-[c.d]-indans, die lange vergeblich versucht worden war, beschrieben 1956 H. RAPOPORT und J. PASKY⁴⁾. Der zur Autoxydation benötigte Kohlen-

¹⁾ Teil der Dissertation Leipzig 1962; vgl. W. TREIBS, *Angew. Chem.* **74**, 699 (1962).

²⁾ W. TREIBS u. E. HEYNER, *Chem. Ber.* **94**, 1915 (1961).

³⁾ W. TREIBS u. J. THÖRMER, *Chem. Ber.* **94**, 1925 (1961).

⁴⁾ H. RAPOPORT u. J. Z. PASKY, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3788 (1956).

wasserstoff wurde von uns im wesentlichen nach dem dort beschriebenen Verfahren gewonnen. Allerdings erwies sich die Darstellung des Indanyl-(1)-propionsäureesters nach Art einer MICHAEL-Addition aus Acrylester und Inden als nicht reproduzierbar, da unter den angegebenen Bedingungen in methanolischer Verdünnung der Acrylester sich vollständig zu β -Methoxy-propionsäureester umsetzte. Wir gewannen deshalb den benötigten Indanyl-(1)-propionsäureester durch Malonestersynthese aus 1-Chlor-indan mit anschließender Kettenverlängerung nach ARNDT-EISTERT.

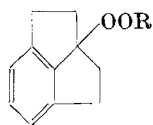
Außer der von RAPOPORT und PASKY bereits erwähnten leichten Hydrierbarkeit des Cyclopent-[c,d]-indans sind zwei weitere Eigenschaften dieses Ringsystems anzuführen, die auf eine Minderung des aromatischen Charakters des Benzolkerns infolge der Spannung durch 2 perikondensierte Fünfringe hinweisen:

1. Mit kalter 80proz. Schwefelsäure tritt unter Verfärbung Reaktion ein.
2. Die C—C-Valenzschwingung des aromatischen Kerns zeigt im IR-Spektrum gegenüber analogen Systemen eine Verschiebung um etwa 35 K (1635 K).

Cyclohept-[c,d]-indan (II) wurde aus Benzuberon durch eine REFORMATZKY-Reaktion und Ringschluß nach FRIEDEL-CRAFTS dargestellt⁵⁾).

Nach gründlicher Reinigung der Kohlenwasserstoffe mit 50proz. Schwefelsäure, mit Natrium und durch mehrmaliges Destillieren konnten 9 g I und 30 g II in reinster Form zur Autoxydation eingesetzt werden.

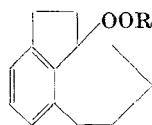
Die Substanzen I und II sind in ähnlichem Umfange autoxydabel wie die analogen tricyclischen Systeme Hexahydrophenalin²⁾ und Tetraphthen³⁾. Um aus den geringen zur Verfügung stehenden Mengen der Kohlenwasserstoffe I und II kristalline tertiäre Hydroperoxyde zu gewinnen, erwies sich eine im Versuchsteil näher beschriebene Verfahrensweise als notwendig, nach der die Autoxydation der Kohlenwasserstoffe durch vor-autoxydierte Proben initiiert wurde. — Die Isolierung der Hydroperoxyde erfolgte durch wiederholte Verteilung zwischen n-Pentan und 90proz. Methanol. Die tertiären Hydroperoxyde III [Schmp. 42°] und IV (Schmp. 69°) konnten durch Kristallisation von den übrigen Hydroperoxyden abgetrennt und gereinigt werden. Die Ausbeute, bezogen auf Rohhydroperoxyd-Gemisch, betrug 50–60%.



III: R = H

V: R = Xanthyl-

IX: R = Cyclopentindanyl-



IV: R = H

VI: R = Xanthyl-

X: R = Cycloheptindanyl-

Im Gegensatz zu verunreinigten flüssigen und sekundären Hydroperoxyden sind die kristallinen Verbindungen III und IV von großer Beständigkeit. Warme konzentrierte Natronlauge erzeugt keine Verfärbung. Bei Zim-

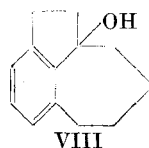
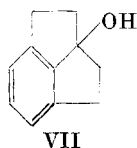
⁵⁾ J. v. BRAUN, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1182 (1927).

⁶⁾ S. DEV, J. Indian chem. Soc. **32**, 513 (1955).

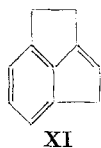
mertertemperatur aufbewahrt setzt erst nach einigen Wochen allmählich Abspaltung von H_2O und H_2O_2 unter Bildung dimerer Peroxyde ein, wobei die kristallinen Produkte allmählich zähflüssig werden. III und IV oxydieren rasch und quantitativ Jodid (Eisessiglösung). ZEREWITINOFF-Reagens zeigt ein aktives Wasserstoffatom pro Molekül an. — Die Bande der aromatischen C—C-Valenzschwingung des Cyclopent-[c.d]-indanyl-hydroperoxyds (III) ist ebenso wie beim entsprechenden Kohlenwasserstoff verschoben (1635 K).

Die Umsetzung der tertiären Hydroperoxyde mit Xanthylol in Eisessig ergab die Xanthyl-peroxyde als gut kristallisierende Verbindungen (V, VI).

Die analoge Umsetzung mit den durch Reduktion von III und IV erhaltenen tertiären Alkoholen VII und VIII führte zu den dimeren ditertiären Peroxyden IX und X.

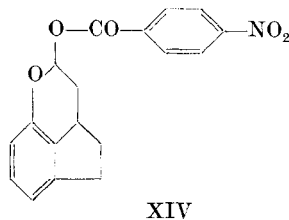
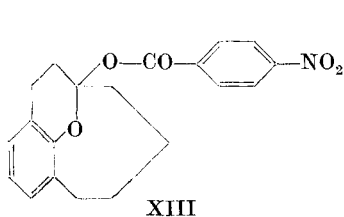


Die Alkohole VII und VIII ergaben beständige gelbe Chromsäureester und gingen bei der Dehydratisierung in Olefine über, die schwer rein zu erhalten waren (XI, XII).



Besonderes Interesse beanspruchte in vorliegender Arbeit die Beständigkeit der p-Nitrobenzoesäureester der Hydroperoxyde und die bei der Umlagerung dieser Ester in Abhängigkeit vom Ringsystem zu erwartenden Produkte.

Die Veresterung wurde nach R. CRIGEE⁷⁾ bei 0 °C in Pyridin durchgeführt. Dabei konnte nur vom Cycloheptindanyl-hydroperoxyd ein beständiger Ester erhalten werden, der als Halbketalester (Lactol-ester) XIII identifiziert wurde.



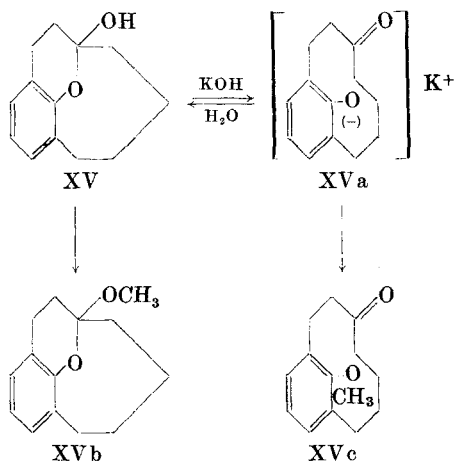
⁷⁾ R. CRIGEE, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 22 (1944).

Im Gegensatz dazu zerfiel der wahrscheinlich intermediär gebildete Perester des Cyclopent-[c.d]-indanyl-hydroperoxyds vollständig unter Abspaltung von p-Nitrobenzoesäure. Die Vermutung, daß eine dem Lactolester XIII analoge Verbindung bei diesem Ringsystem nicht darstellbar ist, wurde somit bestätigt. Vergleiche an Kalottenmodellen zeigen, daß bei einem in m-Stellung an den Benzolkern angegliederten 8 Ringsystem eine transannulare Sauerstoffbrücke sterisch nicht möglich ist.

Benutzte man bei der Veresterung an Stelle des kristallinen tertiären Cyclopent-[c.d]-indanyl-hydroperoxyds flüssiges Rohhydroperoxyd-Gemisch, so entstand in 10proz. Ausbeute ein p-Nitrobenzoesäureester vom Schmp. 208°. Auf Grund der Mikroanalyse ($C_{18}H_{15}O_5N$) und des IR-Spektrums (C—C-Valenzschwingungsbande des aromatischen Kerns bei 1600 K) ist anzunehmen, daß aus dem teilweise vorliegenden sekundären Hydroperoxyd ein Lactolester unter Ausbildung eines heterocyclischen Sechsrings (XIV) entstanden war.

Während die Verseifung des Esters XIII in guter Ausbeute das Halbketal XV ergab, bildete sich aus dem Ester XIV ein flüssiges Produkt, in dem Carbonyl-Sauerstoff mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nachgewiesen wurde. Das Halbketal XV ist schwachangelöslich, bildet kein Ketonderivat und zeigt im IR-Spektrum keine Carbonylbande.

Wie W. TREIBS und J. THÖRMER³⁾ feststellten, läßt sich das Halbketal aus Tetraphthénylhydroperoxyd nicht zum Ketophenol isomerisieren. Dagegen konnte bei dem von uns untersuchten Halbketal XV, das in dem dem aromatischen Kern angegliederten Ringsystem eine CH_2 -Gruppe mehr enthält, diese Isomerisierung beobachtet werden:



Löst man das Halbketal in 1/10 n KOH, so erhält man ein Kaliumsalz, das im IR-Spektrum eine deutliche Ketonabsorption bei 1680/1690 K zeigt.

Die Methylierung im alkalischen Milieu ergab als Hauptprodukt das Methylketal XVb, dessen analoge Verbindung beim Tetraphthen-Ringsystem ausschließlich entsteht³⁾. Als Nebenprodukt entstand der Methyläther des Ketophenols XVc, dessen analoge Verbindung beim Hexahydrophenalin-System²⁾ vorwiegend gebildet wird. Für diese unterschiedliche Bildungstendenz der Ketophenoläther bzw. Lactole dürften transannulare Effekte maßgebend sein.

Insgesamt zeigen also die verschiedengliedrigen Ringsysteme bei der Halbketal- bzw. Ketophenol-Bildung deutlich unterschiedliches Verhalten. Während beim System mit zwei dem Benzolkern angegliederten Fünfringen die Halbketalform sich nicht ausbildet, ist sie beim System mit Fünf-/Sechsring darstellbar, jedoch nicht zum Ketophenol isomerisierbar. Bei den Systemen mit zwei Sechsringen bzw. mit Fünf-/Siebenring tritt im Alkalischen eine Isomerisierung zum Ketophenol ein, wie dies außer am Hexahydrophenalin²⁾ auch am Dekahydropyren gezeigt werden konnte⁸⁾.

Beschreibung der Versuche

Schmp. wurden auf dem Mikroheiztisch „Boetius M“ bestimmt (korrigierte Werte).

Cyclopent-(c.d)-indan (I)

β -Methoxy-propionsäure-methylester: 233 g Inden und 43 g Acrylsäuremethylester wurden in einer Lösung von 11,5 g Natrium in 500 ml Methanol erhitzt. Die Fraktionierung des Reaktionsproduktes ergab 47 g (80% d. Th.) β -Methoxy-propionsäure-methylester. Kp.₇₆₂: 144–145° (Lit. 140–145°).

Indanyl-(1)-malonester: Zu einer Lösung von 25,6 g Natrium in 3 l Isopropylalkohol wurden bei 50° in Stickstoffatmosphäre nacheinander 324 g Malonsäurediäthylester und 152 g 1-Chlor-indan zugetropft und die Mischung 15 Stunden gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels, Ansäuern mit HCl und Extraktion mit Methylenchlorid wurde fraktioniert. Helles Öl, Kp._{0,3}: 150–160°; Ausbeute: 195 g (71% d. Th.).

Indanyl-(1)-essigsäure: 195 g Indanyl-(1)-malonester wurden 15 Stunden unter Stickstoff mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach Abdestillieren des Alkohols und Ansäuern mit HCl wurde die Dicarbonsäure in Äther aufgenommen, vom Lösungsmittel befreit und bei 150° decarboxyliert. Kp.₁: 150–160°; Schmp. 58° [Lit.⁹⁾ 59–60°]; Ausbeute: 95 g (76% d. Th.).

Indanyl-(1)-propionsäure: Durch Kettenverlängerung nach ARNDT-EISTERT wurde in Anlehnung an die Vorschrift von ANDERSON und WADE⁹⁾ aus Indanyl-(1)-essigsäure Indanyl-(1)-propionsäure gewonnen. Kp._{0,4}: 145–155°, Schmp. 57° [Lit.⁹⁾ 57–59°].

Cyclopent-(c.d)-indanon: Durch Ringschluß von Indanyl-(1)-propionsäurechlorid, Oxydation des Ketons mit n-Butylnitrit, BECKMANNsche Umlagerung des Oxims, Verseifung des Nitrils und Zersetzung des aus der Dicarbonsäure erhaltenen Bleisalzes wurde nach der Vorschrift von RAPOPORT und PASKY⁴⁾ Cyclopent-(c.d)-indanon in Form glänzender Blättchen vom Schmp. 64° [Lit.⁴⁾ 63°] erhalten.

⁸⁾ Vgl. G. MANN, Dissertation Leipzig 1962.

⁹⁾ A. G. ANDERSON u. R. H. WADE, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2274 (1952).

I: 50 g Zinkspäne wurden mit 5 g HgCl_2 amalgmiert und mit 30 ml H_2O , 70 ml konz. HCl und 60 ml Toluol bedeckt. Dazu wurden 15 g Cyclopent-(c,d)-indanon-(1) und 2 ml Eisessig gefügt. Die Mischung wurde 40 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei aller 4 Stunden 15 ml konz. HCl zugegeben wurden. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde fraktioniert. Kp_{18} : 103–104° [Lit.⁴] Kp_{10} : 91°; n_D^{20} : 1,5634 [Lit.⁴] n_D^{20} : 1,5629; Ausbeute: 11 g (80% d. Th.).

Cyclohept-(c,d)-indan (II)

Cyclohept-(c,d)-indanon: Aus Benzsuberon und Bromessigsäureäthylester wurde nach einer REFORMATZKY-Reaktion der Hydroxyester gewonnen und nach Wasserabspaltung, Hydrierung und Verseifung zum Cyclohept-(c,d)-indanon cyclisiert. Kp_{12-15} : 180–190°; Schmp. 120° [Lit.⁶] 120–123°.

II: 50 g Cyclohept-(c,d)-indanon-(1) wurden völlig analog der bei Cyclopent-(c,d)-indan beschriebenen Vorschrift (s. o.) nach der Methode von CLEMMENSEN reduziert. Kp_{20} : 146° [Lit.⁵] Kp_{12} : 127–128°; n_D^{20} : 1,5554; Ausbeute: 37 g (80% d. Th.).

Hydroperoxyde — allgemeine Vorschrift

Der Kohlenwasserstoff wird mit dem gleichen Volumen kalter 80proz. (in Ausnahmefällen 50proz.) Schwefelsäure je nach Verunreinigung 2–5 Stunden gerührt. Bei festen Kohlenwasserstoffen wird eine gesättigte benzolische Lösung verwandt. Nach Abtrennung der Schwefelsäure gibt man Natrium in kleinen Stücken zu und erhitzt etwa 2 Stunden auf 100°, bei benzolischen Lösungen auf 80° am Rückfluß. Nach Abtrennung des Natriums und der gebildeten Verunreinigungen durch Filtration bzw. Umkristallisation wird der Kohlenwasserstoff fraktioniert und bis zum Beginn der Autoxydation unter Stickstoff aufbewahrt.

Ansätze von 8–30 g des Kohlenwasserstoffs werden als reine Flüssigkeit oder als gesättigte benzolische Lösung (Verwendung von pa. Benzol) bei 50° mit Sauerstoff begast oder in einer Schüttelente mit Sauerstoff geschüttelt. Der Sauerstoff wird mit KOH und H_2SO_4 gereinigt und getrocknet. Sämtliche Schliffe werden mit reinem Kohlenwasserstoff abgedichtet. Nachdem das Autoxydationsgemisch etwa 10% Hydroperoxyd enthält, wird die Autoxydation abgebrochen und das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur im Vakuum entfernt. 30 g Kohlenwasserstoff-Hydroperoxyd-Gemisch werden mit einer Mischung von 150 ml Pentan und 150 ml 90proz. Methanol geschüttelt. Die Pentanschicht wird noch zweimal mit je 50 ml 90proz. Methanol ausgezogen. Nunmehr wird die gesamte methanolische Lösung fünfmal mit je 50 ml Pentan extrahiert. Aus den vereinigten Pentanlösungen wird nach analoger Abtrennung einer zweiten, kleineren Hydroperoxydfraktion der Kohlenwasserstoff zurückgewonnen. Aus der methanolisch-wäßrigen Lösung wird der Methylalkohol im Vakuum entfernt und das Hydroperoxyd aus der zurückbleibenden wäßrigen Emulsion durch Ausäthern abgetrennt. Nach Waschen mit Natriumbicarbonatlösung und Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt das Hydroperoxyd als Öl. 0,2–0,5 g davon werden einem 2. Ansatz, der bei Zimmertemperatur autoxydiert wird, als Initiator zugesetzt. Auf diese Weise wird nach derselben Methode das Hydroperoxyd als farbloses Öl erhalten, das im Eisschrank mehr oder weniger gut auskristallisiert. Zur Umkristallisation der Hydroperoxyde eignet sich am besten Cyclohexan.

Cyclopent-(c,d)-indanyl(2a)-hydroperoxyd (III): Aus 8,2 g Cyclopent-(c,d)-indan (I) wurden 0,9 g kristallines Hydroperoxyd III erhalten. Farblose, glänzende Blättchen, Schmp. 42°; akt. H nach ZEREWITINOFF: 0,98 Mol; titrierter Peroxydgehalt: 101%.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (176,21) ber.: C 74,97%; H 6,86%;
gef.: C 74,89%; H 6,78%.

Cyclohept-(c.d)-indanyl-(2a)-hydroperoxyd (IV): Aus 30 g Cyclohept-(c.d)-indan wurden 3 g kristallines Hydroperoxyd erhalten. Farblose Nadeln vom Schmp. 69°; akt. H nach ZEREWITINOFF: 1,00 Mol; titrierter Peroxydgehalt: 104%.

$C_{13}H_{16}O_2$ (204,26) ber.: C 76,44%; H 7,90%;
gef.: C 76,77%; H 8,13%.

Xanthylperoxyde — allgemeine Vorschrift

Eine Lösung von 1 mMol Hydroperoxyd in 2 ml Eisessig wird zu einer Lösung von 250 mg Xanthidrol in 2 ml Eisessig gegeben. Nach Stehen über Nacht scheidet sich das Xanthylperoxyd in derben Kristallen ab, die aus Alkohol umkristallisiert werden.

Xanthyl-cyclopent-(c.d)-indanyl-(2a)-peroxyd (V): Derbe farblose Kristalle vom Schmp. 124°.

$C_{24}H_{20}O_3$ (356,40) ber.: C 80,88%; H 5,66%;
gef.: C 80,55%; H 5,34%.

Xanthyl-cyclohept-(c.d)-indanyl-(2a)-peroxyd (VI): Farblose Nadeln vom Schmp. 130°.

$C_{26}H_{24}O_3$ (384,45) ber.: C 81,22%; H 6,29%;
gef.: C 81,66%; H 6,10%.

Peroxyde — allgemeine Vorschrift

a) Im Autoxydationsansatz des Kohlenwasserstoffs wird durch Begasen mit Sauerstoff der Peroxydgehalt auf 30–40% erhöht. Bei der Verteilung des Gemisches zwischen 90proz. Methanol und Pentan scheidet sich dimeres Peroxyd als schwerlösliches Produkt an der Phasengrenze ab. Es wird abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Manchmal scheidet sich das Peroxyd direkt im Autoxydationsgemisch ab.

b) 1 mMol Hydroperoxyd und 1 mMol tertiärer Alkohol werden in 5 ml Eisessig gelöst und über Nacht stehen gelassen. Allmählich scheiden sich Kristalle des dimeren Peroxydes ab, die aus Eisessig umkristallisiert werden.

Di-cyclopent-(c.d)-indanyl-(2a)-peroxyd (IX): Nach Vorschrift a farblose Kristalle vom Schmp. 159°.

Di-cyclohept-(c.d)-indanyl-(2a)-peroxyd (X): Nach Vorschrift b farblose Kristalle vom Schmp. 175°.

Tertiäre Alkohole — allgemeine Vorschrift

a) 1 mMol tertiäres Hydroperoxyd wird mit 10 ml Äther in der Schüttelente mit PtO_2 und Wasserstoff geschüttelt, bis etwa 25 ml Wasserstoff aufgenommen sind. Die Lösung wird abfiltriert und eingedampft. Der zurückbleibende tertiäre Alkohol wird aus Petroläther umkristallisiert. Er bildet einen gelben Chromsäureester.

b) 1 mMol tertiäres Hydroperoxyd wird in 10 ml Isoamylalkohol gelöst und mit kleinen Stücken Natrium versetzt. Nach 2 Stunden wird vom restlichen Natrium abgossen und die Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nachdem der Isoamylalkohol übergegangen ist, scheiden sich in der Vorlage Kristalle des tertiären Alkohols ab.

2a-Hydroxy-cyclopent-(c.d)-indan (VII): Dieser Alkohol konnte auch bei der Reduktion des Hydroperoxyds VI mit Kaliumjodid in Eisessig erhalten werden. Farblose Nadeln vom Schmp. 170°.

$C_{11}H_{12}O$ (160,21) ber.: C 82,46%; H 7,55%;
gef.: C 82,85%; H 7,75%.

2a-Hydroxy-cyclohept-(c.d)-indan (VIII): Nach Vorschrift b wurden farblose Kristalle vom Schmp. 114° erhalten.

$C_{13}H_{16}O$ (188,26) ber.: C 82,93%; H 8,57%;
gef.: C 82,71%; H 8,53%.

Olefine — allgemeine Vorschrift

a) Bei der jodometrischen Titration von Hydroperoxyd mit Kaliumjodid in Eisessig scheidet sich beim Verdünnen mit H_2O das Olefin ab. Es kann aus Alkohol umkristallisiert werden.

b) Beim Erhitzen der tertiären Alkohole mit Eisessig auf 100° spaltet sich sehr leicht Wasser ab. Das entstandene Olefin wird ausgeäthert und aus Alkohol umkristallisiert.

Cyclopenten-(2)-(c.d)-indan (XI): Dieses Olefin konnte infolge seiner Unbeständigkeit nicht rein dargestellt werden.

Cyclohepten-(2)-(c.d)-indan (XII): Nach Vorschrift a und b wurde dieses Olefin als Flüssigkeit erhalten, die bald zu einer gelben, amorphen Masse polymerisierte.

$C_{13}H_{14}$ (170,24) ber.: C 91,71%; H 8,29%;
gef.: C 91,53%; H 8,03%.

p-Nitrobenzoesäure-lactolester — allgemeine Vorschrift

10 mMol reines Hydroperoxyd in 10 ml Pyridin werden unter Kühlung bei etwa 0° langsam und unter Schütteln zu 10 mMol frisch destilliertem p-Nitrobenzoylchlorid in 10 ml Pyridin gegeben. Anschließend wird die Mischung im verschlossenen Gefäß unter häufigem Schütteln 2 Stunden stehen gelassen, währenddessen sie sich bis zur Zimmertemperatur erwärmt. Sie wird nun in 100 ml eiskalte 2 n H_2SO_4 eingerührt. Dabei scheidet sich der Ester als Emulsion ab. Er wird ausgeäthert und mit $NaHCO_3$ gründlich gewaschen. Nach der Chromatographie an Al_2O_3 wird der Ester in kristallinem Zustand gewonnen.

p-Nitrobenzoesäure-ketalester aus Cyclopent-(c.d)-indanyl-(1)-hydroperoxyd (XIV): Durch Umsetzung des Cyclopent-(c.d)-indanyl-(2a)-hydroperoxyds VI konnte kein Ketal ester erhalten werden. Bei Anwendung von flüssigem Roh-hydroperoxyd wurde in etwa 10proz. Ausbeute ein p-Nitrobenzoat vom Schmp. 208° erhalten, das sich wahrscheinlich vom Cyclopent-(c.d)-indanyl-(1)-hydroperoxyd ableitet. Es lieferte bei der Verseifung ein flüssiges Produkt, das Carbonyl-Reaktion gab.

p-Nitrobenzoesäure-ketalester aus Cyclohept-(c.d)-indanylhydroperoxyd (XIII): Aus 2 g Cyclohept-(c.d)-indanyl-(2a)-hydroperoxyd wurde der Ketal ester in 70proz. Ausbeute erhalten. Farblose Nadeln vom Schmp. 114° (Alkohol).

$C_{20}H_{19}O_5N$ (353,36) ber.: C 67,98%; H 5,42%; N 3,96%;
gef.: C 68,12%; H 5,61%; N 4,13%.

Halbketale und Ketophenole — allgemeine Vorschriften

a) Aus den Ketal estern durch Verseifung: 2 mMol Ketal ester in 2 ml Methanol werden mit einer Lösung von 0,3 g KOH in 1 ml H_2O und 1 ml Methanol versetzt und über Nacht im abgeschlossenen Gefäß stehen gelassen. Der Ketal ester geht allmählich unter Verseifung in Lösung. Wenn eine klare Lösung entstanden ist, verdünnt man mit 10 ml H_2O und äthert das entstandene Halbketal aus, das aus Methanol/Wasser umkristallisiert wird.

b) Aus den Hydroperoxyden durch Einwirkung von Säuren: 2 mMol reines Hydroperoxyd werden in 3 ml Eisessig gelöst und mit einem Tropfen 5proz. essigsaurer Perchlorsäurelösung versetzt. Die Reaktion tritt unter Verfärbung ein. Nach Stehen über Nacht wird mit 20 ml H₂O verdünnt und das entstandene Halbketal bzw. Ketophenol ausgeäthert.

c) Aus den Hydroperoxyden durch UV-Bestrahlung: 2 mMol reines Hydroperoxyd werden mit wenig Methanol zur Lösung gebracht und intensiver UV-Bestrahlung ausgesetzt. Nach einigen Tagen scheidet sich das Halbketal allmählich kristallin ab.

2a-Hydroxy-2a,9b-oxido-cyclohept-(c,d)-indan (XV): Das Halbketal wurde nach Vorschrift a in 80proz. Ausbeute erhalten. Farblose Nadeln vom Schmp. 75°, die sich in Laugen allmählich lösen. Das mit Dimethylsulfat in NaOH erhaltene Methylierungsprodukt zeigte im IR-Spektrum nur eine schwache Keton-Bande. Dagegen zeigte das rein dargestellte Kaliumsalz eine sehr starke Keton-Absorption.

C₁₃H₁₆O₂ (204,26) ber.: C 76,44%; H 7,90;
gef.: C 76,44%; H 7,98%.

Die Analysen wurden von Herrn R. MARTIN, die Spektren von den Herren Dr. R. BORSORF und Dr. M. SCHOLZ am Institut für Organische Chemie angefertigt.

Für die Unterstützung dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. Dr. M. MÜHLSTÄDT zu Dank verpflichtet.

Dem VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ danken wir für die im Rahmen der Vertragsforschung zur Verfügung gestellten Mittel.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1962.