

Tetralinperoxyd als Oxydationsmittel*.

Von

A. Wacek und H. Kessel.

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie
der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 2. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Nov. 1953.)

Die Möglichkeit, Tetralinperoxyd als mildes Oxydationsmittel und Tetralin als Sauerstoffüberträger anzuwenden, wird, besonders bei der Oxydation von Vanillin zu Vanillinsäure, untersucht. Es wird ein positives Ergebnis erhalten, und zwar die beste Ausbeute (bis 30% d. Th.), wenn in einem Lösungsmittel gearbeitet wird, das die Zerfallsgeschwindigkeit des Peroxyds möglichst bremst.

Die Zersetzung beschleunigende Katalysatoren lenken die Reaktion teilweise in anderer Richtung, verzögernde (Stabilisatoren) sind ohne Einfluß.

Tetralin kann als Sauerstoffüberträger wirken.

Eine oxydative Ringsprengung von Brenzkatechin zu Muconsäure, die mit Peressigsäure in guter Ausbeute durchführbar ist, gelang mit Tetralinperoxyd nicht.

Während organische Persäuren, wie z. B. besonders Peressigsäure oder Perbenzoesäure, häufig als Oxydationsmittel zu präparativen Zwecken herangezogen werden, sind organische Peroxyde zu diesem Zwecke kaum verwendet worden. Etliche organische Peroxyde sind aber sehr leicht und auch in kristallisierter, reiner Form, und somit gut dosierbar herzustellen und, obwohl recht stabil, läßt sich ihre Zerfallsgeschwindigkeit durch Temperatur, Katalysatoren und Lösungsmittel weitgehend beeinflussen. Schließlich kann man mit ihnen im homogenen Medium arbeiten, so daß Versuche, sie als milde und abstuftbare Oxydationsmittel zu verwenden, erfolgversprechend schienen. Wir haben nun an einigen Beispielen untersucht, inwieweit und unter welchen Bedingungen sich Tetralinperoxyd zu diesem Zweck eignet.

* Herrn Professor Dr. A. Franke zum 80. Geburtstag gewidmet.

Das Peroxyd kann durch Autoxydation von Tetralin gewonnen werden und ist eine in Nadeln kristallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 56°. Bei 120 bis 125° tritt langsam, bei 130 bis 140° rasch Zersetzung ein¹, wobei es in der Hauptsache zum Teil in Tetralol, zum Teil unter Wasserabspaltung in Tetralon übergeht². Für eine Oxydationswirkung kommt natürlich nur der Anteil in Betracht, der in Tetralol gespalten wird. *K. Ivanov*, *V. Savinova* und *E. Mikhailova*³ stellten fest, daß die Zerfalls- und Reaktionsgeschwindigkeit in Tetralin als Lösungsmittel etwas größer ist als in Dekalin, bei einer Reihe anderer Lösungsmittel haben *A. Robertson* und *W. Waters*² sehr große Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit gefunden.

W. Treibs und *L. Schulz*⁴ beobachteten, daß Tetralin und Dekalin, die beide ohne Zusätze autoxydabel sind, in Gegenwart von Benzaldehyd, der als alleiniger Sauerstoffakzeptor zur Benzoesäure oxydiert wird, durch Sauerstoff nicht verändert werden, die Autoxydation des Benzaldehyds aber stark verzögern, und zwar hemmt Dekalin schwächer als Tetralin.

Eine „Bremsung“ der Zerfallsgeschwindigkeit des Tetralinperoxyds kann, wenn es als Oxydationsmittel eingesetzt wird, für den Verlauf der Reaktion von Bedeutung sein, da es hier auf das Verhältnis der Geschwindigkeit des Zerfalls und der Oxydation ankommen kann. Verläuft der Zerfall des Peroxyds schneller als die Oxydation, so kann er dieser sozusagen „davonlaufen“ und eine Bremsung des Vorganges bewirkt dann eine Erhöhung der Ausbeute an Oxydationsprodukt, wofür später ein Beispiel gegeben wird.

Als Substrat für unsere Oxydationsversuche wählten wir Vanillin. Die Oxydation dieses Aldehyds zur Säure ist mit den üblichen Oxydationsmitteln, wie schon *F. Tiemann*⁵ fand, nicht möglich. Er verwendete Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Chromsäure in Eisessig, Braunstein und Schwefelsäure, Salpetersäure und Kaliumpermanganat. Entweder trat gar keine Veränderung ein oder es wurden amorphe Produkte erhalten, welche von einer zu weitgehenden Oxydation herrührten. Nur durch Silberoxyd oder Kalischmelze konnte *J. A. Pearl*⁶ in über 90% Ausbeute Vanillinsäure erhalten.

Da also einerseits Vanillin heikel zu oxydieren ist, andererseits Vanillin und Vanillinsäure leicht zu isolieren und zu bestimmen sind, war es ein geeignetes Ausgangsmaterial.

¹ *H. Hock* und *W. Susemihl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 61 (1933).

² *A. Robertson* und *W. A. Waters*, J. Chem. Soc. London **1948**, 1580.

³ *K. J. Ivanov*, *V. K. Savinova* und *E. G. Mikhailova*, C. r. acad. sci., USSR **25**, 34 (1939); Chem. Zbl. **1940 II**, 3316.

⁴ *W. Treibs* und *L. Schulz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 214 (1947).

⁵ *F. Tiemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **8**, 511 (1875).

⁶ *I. A. Pearl*, Org. Syntheses **30**, 101 (1950).

Die Oxydation führten wir mit Tetralinperoxyd ohne Lösungsmittel, in Tetralin, Dekalin und Eisessig und schließlich mit Katalysatoren durch. In allen Fällen wurde ein Teil zu Vanillinsäure oxydiert, ein ziemlich großer Teil unverändert zurückerhalten.

a) Ohne Lösungsmittel.

Bei diesen Versuchen wurde Vanillin und Tetralinperoxyd durch direktes Zusammenschmelzen zur Reaktion gebracht und dabei Temperatur, Zeit und Molverhältnis variiert.

Bis 130° wurde keine Vanillinsäure erhalten, da offenbar zumindest die Zersetzungstemperatur des Peroxyds erreicht werden muß. Die beste Ausbeute (18% d. Th.) wurde bei einem Molverhältnis 1 : 2 erzielt. Da nur der zu Tetralol zerfallende Teil des Peroxyds oxydierend wirken kann, vermuteten wir, daß durch einen größeren molaren Überschuß die Ausbeute steigen könnte. Dies war aber auch bei Anwendung eines vierfachen Überschusses nicht der Fall. Da die Reaktion stürmisch verläuft, versuchten wir durch spatelweise Zugabe eine zu rasche Zersetzung des gesamten Peroxyds zu verhindern, aber auch bei dieser Vorgangsweise trat keine Ausbeutesteigerung ein.

Der Grund hierfür dürfte Zerstörung schon gebildeter Vanillinsäure sein, da ein Versuch mit reiner Vanillinsäure unter gleichen Bedingungen zu einem Verlust von 40% führte.

b) Mit Lösungsmittel.

In Eisessig fand, wohl wegen des tiefen Siedepunktes, keine Umsetzung statt.

In Tetralin wurde eine Ausbeute von 24% Vanillinsäure, in Dekalin die beste von 30% erzielt, wobei 67% bzw. 51,7% Vanillin unverändert blieben. Der noch fehlende Anteil von zirka 20% ist verharzt und blieb nach Abdestillieren von Lösungsmittel und den Zerfallsprodukten des Peroxyds (Tetralol und Tetralon) zurück.

In dem Lösungsmittel, in dem der Peroxydzerfall am stärksten gehemmt wird, wird also die größte Ausbeute erhalten.

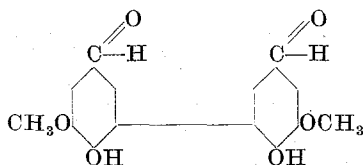
c) Mit Katalysatoren.

Der Zerfall von Peroxyden kann durch Katalysatoren, insbesondere z. B. durch Metalle der Eisengruppe beschleunigt werden. Der Verlauf ist dem der rein thermischen Zersetzung ähnlich, spielt sich aber bei weit tieferer Temperatur ab. Für manche Oxydationsprozesse kann der Zusatz von Katalysatoren einen günstigen Einfluß ausüben. So fanden *A. Wacek* und *R. Fiedler*⁷, daß die Ausbeute an Muconsäure bei der

⁷ *A. Wacek* und *R. Fiedler*, *Mh. Chem.* 80. 170 (1949).

Oxydation von Brenzkatechin mit Peressigsäure bei Anwesenheit von Kobaltacetat wesentlich gesteigert wird.

In anderen Fällen kann die Steigerung der Zerfallsgeschwindigkeit des Peroxyds durch Katalysatoren die Reaktion aber sogar in eine andere Richtung lenken. So führten wir Oxydationsversuche von Vanillin mit Tetralinperoxyd bei Gegenwart von Nickelacetat durch und erhielten dabei nur wenig Vanillinsäure, daneben aber eine andere, sonst nicht auftretende Substanz, allerdings auch nur in einer Menge von 5 bis 6%. Sie erwies sich als Dehydrodivanillin:



Dieses dimere Produkt war auch sonst bei katalytischer Oxydation von Guajacylabkömmlingen, z. B. Ligninsulfosäuren, beobachtet worden⁸.

Im allgemeinen hatte sich also die Erwartung bestätigt, daß Tetralinperoxyd als mildes Oxydationsmittel in Frage kommen kann, daß aber Wirkungsgrad und Wirkungsweise sehr von den Versuchsbedingungen abhängig sind.

Da Tetralinperoxyd einfach durch Einwirkung von Luft auf erhitztes Tetralin entsteht, war der Gedanke naheliegend, Tetralin direkt als Sauerstoffüberträger zu benutzen und Oxydationen mit Luft in Tetralinlösung durchzuführen.

Wurde durch eine am Wasserbad erwärmte Lösung von Vanillin in Tetralin Luft durchgeleitet, so wurde tatsächlich ebenfalls in einer Ausbeute von 20% Vanillinsäure erhalten. Bestimmung des unverändert gebliebenen Vanillins ergab 61%. Bemerkenswerterweise genügt dabei schon eine Temperatur von 90 bis 100°, während bei Oxydationen mit kristallisiert zugesetztem Peroxyd erst ab 140° Reaktion eintritt. Diese Reaktion, die von den Versuchsbedingungen recht empfindlich abhängen scheint, aber präparativ unter Umständen wertvoll sein könnte, wird noch näher untersucht.

Zum Vergleich in Trichloräthylenlösung mit Luft behandeltes Vanillin wurde zu 97% unverändert zurückerhalten, eine direkte Autoxydation findet also nicht statt.

Schließlich wurde untersucht, ob Tetralinperoxyd auch eine energiereichere Oxydationswirkung, wie z. B. eine Ringsprengung, auszuüben vermag. Da Brenzkatechin durch Peressigsäure⁷ in recht guter Ausbeute zu Muconsäure abgebaut wird, wurde versucht, ob die gleiche

⁸ I. A. Pearl, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2309 (1950).

Reaktion mit Tetralinperoxyd durchführbar ist. Wir arbeiteten auch hier bei verschiedenen Temperaturen und mit und ohne Lösungsmittel, doch war in keinem Falle Muconsäure zu isolieren. Das Brenzkatechin blieb entweder unverändert oder es wurden nur verharzte Produkte erhalten.

Experimenteller Teil.

Das Tetralinperoxyd wurde nach der Vorschrift von *H. Hock* und *W. Susemihl*¹ hergestellt, die Luft wurde durch eine Glasfritte eingeleitet.

Oxydationen.

a) Ohne Lösungsmittel: Als bestes Verfahren für die Oxydation und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches hat sich ergeben:

1 g Vanillin (1 Mol) und 2 g Tetralinperoxyd (2 Mol) wurden in einem Reagensglas im Ölbad unter dauerndem Rühren zusammengeschmolzen. Bei 140° waren Innen- und Außentemperatur angeglichen. Bei einem weiteren Anstieg der Ölbadtemp. um 5° steigt die Innentemp. auf 160°, worauf eine lebhafte Reaktion und Emporschnellen der Temp. auf 230° erfolgt. Wenn wieder Temperatúrausgleich eingetreten ist, wird das Reaktionsprodukt abgekühlt und in Trichloräthylen (4 bis 5 ccm) aufgelöst. Nach einigem Stehen fällt die in kaltem Trichloräthylen fast unlösliche Vanillinsäure praktisch quantitativ kristallin aus und kann abgesaugt werden. Sie enthält nur geringe Mengen Verunreinigungen. Die Ausbeutenangaben beziehen sich auf diese Rohvanillinsäure (18% d. Th.).

Das in der Trichloräthylenlösung verbliebene Vanillin wurde nach den Angaben von *H. Hibbert* und *G. H. Tomlinson*⁹ mit Bisulfidlösung ausgeschüttelt und als m-Nitrobenzhydrazon gefällt und bestimmt.

b) Mit Lösungsmitteln (2 g Vanillin, 4 g Tetralinperoxyd und zirka 5 ccm Tetralin bzw. Dekalin) verliefen die Versuche in ähnlicher Weise, nur stieg die Temp. im Reaktionsgefäß nur auf 165° und glich sich nach 10 Min. der Ölbadtemp. (140 bis 150°) an. Es wurde aber unter dauerndem Rühren 2 Stdn. erhitzt, nach Abkühlung (bei Dekalin Trübung!) mit gleichem Volumen Trichloräthylen angerührt und einige Stdn. eisgekühlt stehen gelassen und wie unter a aufgearbeitet.

c) Mit Katalysator: Die Versuche wurden mit und ohne Tetralin als Lösungsmittel durchgeführt. Auf 1 g Vanillin und 2 g Tetralinperoxyd wurde 0,1 ccm einer 0,1 m Nickelacetatlösung zugefügt, die Temperaturen waren 80 bis 100°, 100 bis 140° und 140 bis 160°. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde eine hochschmelzende gelbliche Substanz in einer Ausbeute von 5 bis 6% erhalten.

Die größte Ausbeute daran wurde unter folgenden Bedingungen erzielt: 2 g Vanillin wurden geschmolzen und bei zirka 100° 0,2 ccm Nickelacetatlösung zugefügt. Dann wurde bei einer Ölbadtemp. von 150 bis 160° das Peroxyd (2 g) in kleinen Portionen zugegeben und weitere 2 Stdn. unter dauerndem Rühren auf 150 bis 170° gehalten. Nach Auflösung des Rückstandes in Trichloräthylen wie unter a und b fiel über Nacht die feinkristalline gelbe Substanz aus, deren Reinigung infolge ihrer Schwerlöslichkeit im

⁹ *H. Hibbert* und *G. H. Tomlinson*, J. Amer. Chem. Soc. 58, 345 (1936).

organischen Lösungsmittel zuerst Schwierigkeiten bereitete. Einige papierchromatographische Gruppenreaktionen ließen Dehydrodivanillin vermuten, worauf sie nach *K. Elbs* und *H. Lerch*¹⁰ in einer heißen Lösung von Bariumhydroxyd (2 g in 400 ccm Wasser) aufgenommen, filtriert und noch heiß mit Salzsäure gefällt wurde. Feine Nadeln, Schmp. 300 bis 305° (Bräunung). Analyse und Mischschmp. mit einem nach *F. Tiemann*¹¹ hergestellten Präparat ergaben Identität mit Dehydrodivanillin.

Aus den Mutterlaugen fiel nach einiger Zeit etwas Vanillinsäure aus.

Versuche, die als günstig vermutete Bremsung des Peroxydzerfalls statt durch das Lösungsmittel durch Stabilisatoren (Harnstoff, Naphthohydrochinon) zu bewirken, ergaben kein positives Ergebnis.

¹⁰ *K. Elbs* und *H. Lerch*, J. prakt. Chem. **93**, 1 (1916).

¹¹ *F. Tiemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 3493 (1885).