

CONCLUSIONE.

1. Sono state eseguite ricerche sulla riduzione fotochimica dell'anidride carbonica, usando sensibilizzatori organici (sostanze coloranti), sia alla luce solare che artificiale.

2. Nelle condizioni sopra descritte si è sperimentato inoltre circa una possibile riduzione del gruppo carbossilico negli acidi organici aromatici a mezzo della fotolisi sensibilizzata.

3. Si sono riprese in esame alcune esperienze già eseguite da *Rajvanski* e *Dhar*.

4. La ricerca di un qualsiasi prodotto di riduzione dell'anidride carbonica nelle soluzioni dopo esposizione alla luce, ha avuto sempre risultato negativo.

Le presenti ricerche sono state eseguite dietro proposta e sotto la guida del Prof. *E. Baur*. È mio gradito dovere porgere i miei ringraziamenti al Prof. *E. Baur*, per la benevolenza usatami larga di illuminati consigli.

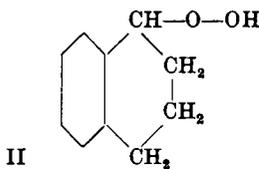
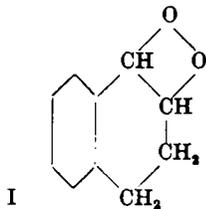
Zurigo, Laboratorio di Chimica-fisica del Politecnico federale.

Über ein Tetralin-peroxyd

von *Max Hartmann* und *Max Selberth*.

(13. X. 32.)

Bei der Vakuumdestillation grösserer Mengen von Tetralin haben wir verschiedentlich heftige explosionsartige Zersetzungen der Destillationsrückstände erlebt. Wenn auch diese Verpuffungen nicht so gefährlich sind wie die Explosionen des Äther-peroxyds, so scheint uns doch eine Warnung vor der Vakuumdestillation von lange gestandenem Tetralin angebracht. Wir haben uns bemüht, die Ursache dieser Zersetzung aufzufinden, und es ist uns gelungen, die unbeständige Substanz in krystallisiertem Zustand abzuscheiden. Unsere Vermutung, dass es sich auch hier um ein Peroxyd handle, hat sich bestätigt. Die Substanz setzt aus Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit. Man kann sie leicht und in beliebiger Menge in schönen Krystallen erhalten, wenn man die Destillationsrückstände von oxydiertem Tetralin abkühlt. Wir neigten anfangs dazu, der Substanz die Formel I zuzu-



schreiben, in der Meinung, dass sie vielleicht aus im Tetralin vorhandenen Dihydro-naphtalin durch Sauerstoffanlagerung an die Doppelbindung entstanden sein könnte.

Es gelang uns aber nicht, aus 1,2-Dihydro-naphtalin oder aus 1,4-Dihydro-naphtalin durch Sauerstoffeinwirkung zu derselben Substanz zu gelangen, wiewohl auch hier Sauerstoffaufnahme erfolgte. Hingegen kann man auch aus völlig reinem Tetrahydro-naphtalin durch Stehenlassen an der Luft oder durch Durchleiten von Sauerstoff oder Luft stets wieder neue Mengen des Peroxyds abscheiden. Beweisend für Formel II ist das Verhalten gegen Reduktionsmittel. Mit Zink erhält man nur α -Tetralol, kein Dioxy-tetralin. Durch Ferrosulfat wird die Substanz in α -Tetralon übergeführt. Mit Natriumbisulfid erhält man ein weisses Natriumsalz einer Sulfosäure, das beim Ansäuern Dihydro-naphtalin liefert. Das Tetralin-peroxyd löst sich in verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung beim vorsichtigen Ansäuern wieder unverändert abgeschieden.

Die thermische Zersetzung liefert unter Wasserabspaltung ein Gemisch, in welchem Tetralol und Tetralon vorhanden sind.

Die Anwesenheit von Metallen oder Metallverbindungen begünstigt die Entstehung des Peroxyds katalytisch.

Experimentelles.

Darstellung.

Tetralin, das längere Zeit in halbgefüllten Gefässen gestanden hat, wird im Vakuum (2—3 mm) aus einem Wasserbad bei 50—70° abdestilliert. Überhitzung ist vorsichtig zu vermeiden. Es bleibt ein dickflüssiger heller Rückstand, den man in Eis stellt und durch Reiben zur Krystallisation bringt. Die Krystallisation wird durch Petroläther vervollständigt. Man nutsch ab, wäscht mit kaltem Petroläther nach und trocknet im Vakuum. Das Peroxyd lässt sich aus Benzol oder Benzol-Petroläthergemisch umkrystallisieren, wobei man es in grossen Krystallen erhält.

Zur Gewinnung grösserer Mengen leitet man durch frischdestilliertes Tetralin während mehreren Tagen einen fein verteilten Luftstrom. Zweckmässig arbeitet man bei Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Zinnspänen. Das Lufteinleiten kann bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen oder bei ca. 70—80°. Bei genügender Einwirkung kann man durch Abkühlen und Impfen das Peroxyd direkt zur Krystallisation bringen, andernfalls destilliert man das unangegriffene Tetralin zuerst im Vakuum ab wie oben. Ausbeute ca. 20%.

Das verbleibende Tetralin kann zur nächsten Operation verwendet werden und liefert wieder Peroxyd. Ohne Katalysatoren erhält man etwa die Hälfte der angegebenen Menge. Bei der Verwendung von Katalysatoren darf man die Reaktion nicht zu weit treiben, da sonst Zersetzung unter Wasserabspaltung eintreten kann, namentlich wenn man bei erhöhter Temperatur arbeitet.

Das Peroxyd kann auch isoliert werden, indem man peroxydhaltiges Tetralin mit konzentrierter Natronlauge durchschüttelt, wobei sich ein weisser Brei von festem Natriumsalz abscheidet. Man nutsch ab, wäscht mit Aceton, löst in wenig Wasser und zersetzt mit verdünnter Essigsäure unter Kühlung. Durch Aufnehmen in Äther erhält man das Peroxyd, das man leicht zum Krystallisieren bringt.

Eigenschaften.

Grosse Krystalle vom Smp. 53—54°, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Löslich in verdünnten Alkalien, woraus es durch Säuren und durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden wird. In trockenem Zustande lange haltbar. Macht aus Kaliumjodid in Eisessig Jod frei. Diese Reaktion kann zur Bestimmung des Peroxydes dienen. Die Titration des ausgeschiedenen Jods mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung ergab 9,40% aktiven Sauerstoff (ber. 9,75% O).

Nachweis der oxydierenden Eigenschaften mit Leukomethylenblau: Man versetzt 20 cm³ rohe Milch mit 1 cm³ 0,05-proz. Methylenblaulösung und erwärmt auf 38—40°. Nach erfolgter Entfärbung gibt man unter Luftabschluss fein pulverisiertes Tetralin-peroxyd zu. Es tritt nach einiger Zeit Blaufärbung ein, besonders in der Nachbarschaft der Krystalle.

Mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure erfolgt heftige Zersetzung des Peroxyds unter teilweiser Verkohlung. Es zersetzt sich beim raschen Erhitzen auf Temperaturen über 100°, oft unter Feuererscheinung. Beim Abdestillieren von Tetralin unter gewöhnlichem Druck kommt man in die Zersetzungstemperatur des Peroxyds, weshalb man auf diese Weise kein Peroxyd erhält.

C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Ber. C 73,17	H 7,31%	Mol.-Gew.	164
	Gef. „ 73,72	„ 7,50%	„ in Eisessig	163

Trägt man in eine Lösung von Peroxyd in 50-proz. Essigsäure unter Rühren langsam Zinkstaub ein, so erhält man nach dem Versetzen mit Wasser ein Öl, das durch Destillation gereinigt werden kann und aus α -Tetralol vom Sdp. _{12 mm} 132—133° besteht.

Daraus entsteht mit Phenylisocyanat der Phenylcarbaminsäure-ester vom Smp. 121—122°.

Trägt man pulverisiertes Tetralin-peroxyd unter Rühren in eine Ferrosulfatlösung ein, so erfolgt unter Verflüssigung rasch beinahe vollständige Umwandlung in α -Tetralon. Sdp. _{12 mm} 129°. Oxim Smp. 103°.

Beim Anreiben mit konz. Natriumbisulfatlösung verwandelt sich das krystallisierte Tetralin-peroxyd in ein weisses Krystallpulver, das in Wasser leicht löslich ist. Die wässrige Lösung scheidet beim Ansäuern Dihydro-naphtalin ab, das als solches durch Siedepunkt und Bromanlagerungsprodukt leicht kenntlich ist.

Wissenschaftliche Laboratorien
der Gesellschaft für chem. Industrie in Basel,
Pharmazeut. Abtlg.
