

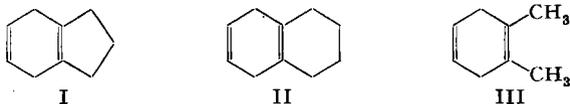
115. Zur Kenntnis des speziellen Charakters der binuclearen Doppelbindung in 4,7-Dihydro-indan

von E. Giovannini und H. Wegmüller¹⁾

Herrn Professor Dr. PAUL KARRER zu seinem 70. Geburtstag in grosser Verehrung gewidmet

(13. III. 59)

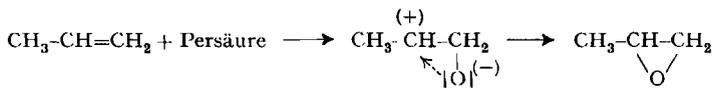
Bei der Konstitutionsaufklärung des 4,7-Dihydro-indans (I)²⁾ machten wir die Feststellung, dass die ditertiäre Doppelbindung in I ungefähr 200mal schneller epoxydiert wird als die disekundäre. Diese Beobachtung und die folgenden theoretischen Überlegungen liessen eine eingehende Untersuchung dieser binuclearen Doppelbindung interessant erscheinen. Die Übertragung der MILLS-NIXON'schen Idee³⁾, nach welcher heute die Lokalisierung der Doppelbindung im Indan als Folge des Einflusses der angeschlossenen Trimethylenkette zu betrachten ist⁴⁾, auf die Systeme I, II und III liess nämlich erwarten, dass sich die 8,9-Bindung des 4,7-Dihydro-indans (I) von der 9,10-Bindung des 1,2,3,4,5,8-Hexahydro-naphtalins (II)



und von der 1,2-Bindung des 1,2-Dimethyl-cyclohexadiens-(1,4) (III) durch grössere Unstabilität bzw. erhöhte Reaktionsfähigkeit unterscheiden sollte. In einem Vergleich der entsprechenden Epoxydierungsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien sahen wir eine Möglichkeit, die MILLS-NIXON'sche Hypothese an hydroaromatischen Modellen experimentell zu prüfen. Sollte tatsächlich im 4,7-Dihydroindan der Einfluss des annellierten Ringes der Anwesenheit einer binuclearen Doppelbindung entgegenwirken, so dürfte dies durch eine gesteigerte Reaktionsbereitschaft derselben zum Ausdruck kommen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Epoxydierungen von Doppelbindungen mit organischen Persäuren als Reaktionen zweiter Ordnung verlaufen⁵⁾⁶⁾. Sie werden auf zwei Arten interpretiert:

1. Als zweistufige Addition, wobei die erste Stufe als elektrophiler Angriff des peroxydischen Sauerstoffatoms angesehen wird⁷⁾:



¹⁾ Die vorliegende Arbeit stellt einen Teil der Diss. H. WEGMÜLLER, Freiburg (unveröffentlicht), dar.

²⁾ Helv. **41**, 933 (1958).

³⁾ W. H. MILLS & I. G. NIXON, J. chem. Soc. **1930**, 2510.

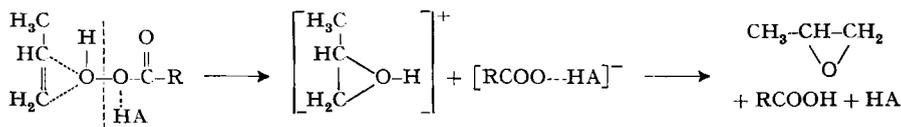
⁴⁾ Siehe z. B. F. ARNDT & B. EISTERT, Ber. deutsch. chem. Ges. **72**, 206 (1939).

⁵⁾ M. DEX, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 333 (1922).

⁶⁾ J. BÖESEKEN & J. STUURMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 1034 (1937).

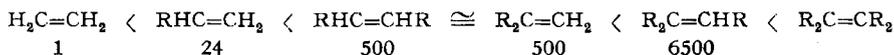
⁷⁾ D. SWERN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1692 (1947).

2. Als einstufige Addition, unter Ausbildung eines π -Komplexes mit der Persäure und anschließender Spaltung⁸⁾:



Wir können hier nicht entscheiden, welche der beiden Ansichten eher zutrifft. Die Resultate unserer kinetischen Messungen lassen sich jedoch unabhängig vom Reaktionsmechanismus deuten.

Wie SWERN⁷⁾ aus zahlreichen Versuchen ableiten konnte, ist bei Epoxydierungen die Reaktionsgeschwindigkeit einerseits von der Natur der verwendeten Persäure und andererseits, was uns hier vor allem interessiert, von der Elektronendichte der Doppelbindung abhängig, und zwar wird der Reaktionsablauf durch zunehmende Elektronendichte enorm beschleunigt. Wie empfindlich die Geschwindigkeit auf induktive Effekte von Alkylgruppen R anspricht, zeigt folgende Abstufung, wobei die Epoxydierungsgeschwindigkeit des Äthylens als Einheit gewählt wurde⁹⁾:



Die tetraalkylierten Doppelbindungen werden von Perbenzoesäure und Peressigsäure derart schnell angegriffen, dass ihre Reaktionsgeschwindigkeiten bisher nicht gemessen werden konnten.

BÖESEKEN und Mitarbeiter⁶⁾¹⁰⁾ machten, wie aus Tab. 1 hervorgeht, die Beobachtung, dass bei cyclischen Systemen auch die Ringspannung einen wesentlichen Einfluss auf die Epoxydierungsgeschwindigkeit ausübt.

Tabelle 1. Kinetische Daten der Epoxydierung verschiedener Kohlenwasserstoffe mit Peressigsäure

	$k_{25,8^\circ}$	E	log PZ
Hexen-(3)	129	15,5	10,4
Cyclohexen	129	15,6	10,4
Cyclopenten	195	14,0	9,6
k = Geschwindigkeitskonstante ($\text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) E = Aktivierungsenergie (kcal/Mol) log PZ = Logarithmus der Aktionskonstante			

Auffallend ist bei diesen Ergebnissen die gute Übereinstimmung der Werte von Hexen-(3) und Cyclohexen, aus welcher folgt, dass sich Cyclohexen in diesem Fall als spannungsfrei erweist. Die gegenüber Cyclohexen gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit des Cyclopentens muss auf die besonderen sterischen Verhältnisse des Cyclopentenringes zurückgeführt werden¹¹⁾.

⁸⁾ Organic Reactions VII, 386 (1953).

⁹⁾ R. C. ELDERFIELD, Heterocyclic compounds, vol. I, S. 5 (1950).

¹⁰⁾ J. BÖESEKEN & C. J. A. HANEGRAFF, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 61, 69 (1942).

¹¹⁾ Wir machen in der vorliegenden Arbeit vom Begriff der Ringspannung Gebrauch, ohne eine bestimmte Vorstellung über deren physikalische Natur damit zu verbinden.

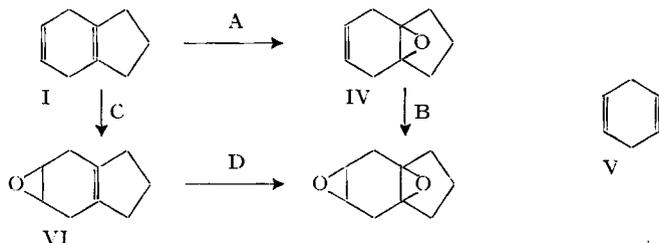
Auf Grund der Angaben von BÖESEKEN schiene auch ein Vergleich zwischen 4,7-Dihydro-indan und Cyclopenten aufschlussreich. Diese Gegenüberstellung dürfte aber zu keinen brauchbaren Resultaten führen, weil, wie bereits erwähnt, der induktive Effekt von Alkylgruppen für die Reaktionsgeschwindigkeit eine ausschlaggebende Rolle spielt. Ein Vergleich wäre daher nur mit 1,2-Dimethyl-cyclopenten-(1) von Interesse; dieser Körper ist aber sehr schwer isomerenfrei darzustellen.

Dagegen sind die für unsere Messungen vorgesehenen Verbindungen I, II und III durch Reduktion der entsprechenden Aromaten mit Natrium und Alkohol in flüssigem Ammoniak leicht zugänglich.

Bei der quantitativen Behandlung unserer Aufgabe hatten wir von vornherein mit zwei Schwierigkeiten zu rechnen:

Einmal war zu erwarten, dass die Reaktionen ausserordentlich rasch verlaufen, handelt es sich ja in allen Fällen um ditertiäre Doppelbindungen, und deshalb, wie schon erwähnt, wurden die Geschwindigkeiten solcher Epoxydierungen bis jetzt noch nicht gemessen. Wir fanden aber in der Perphtalsäure ein Reagens, welches wesentlich langsamer reagiert als die gebräuchlichere Perbenzoesäure oder Peressigsäure und daher exakte Messungen erlaubt.

Die zweite Schwierigkeit bestand darin, dass bei der Einwirkung von Perphtalsäure auf 4,7-Dihydro-indan neben der Hauptreaktion A auch mit der Folgereaktion B und den beiden Nebenreaktionen C und D gerechnet werden muss, welche die Messung der Hauptreaktionsgeschwindigkeit beeinflussen können.



Die folgenden Überlegungen und Beobachtungen zeigen aber, dass die geforderte Selektivität durchaus vorliegt. Die von uns direkt gemessene Folgereaktion B verläuft 190mal langsamer als die Hauptreaktion A. Da eine direkte Bestimmung der Geschwindigkeit der Nebenreaktion C ausgeschlossen ist, waren wir gezwungen, an deren Stelle als mutmasslichen Wert die Epoxydierungsgeschwindigkeit des Cyclohexadiens-(1,4) (V) einzusetzen; diese ist 250mal kleiner als die der Umsetzung der binuclearen Doppelbindung von I. Basierend auf dieser Annahme darf man die Geschwindigkeit der Reaktion D ebenfalls vernachlässigen, da VI nur in sehr geringem Masse auftritt.

Die Selektivität der Messung ist aber nicht nur im Falle des 4,7-Dihydro-indans, sondern auch bei den weniger reaktionsfähigen Vergleichskörpern II und III genügend. Aus Tab. 2 kann man ersehen, dass die Epoxydierung der ditertiären Doppelbindungen dieser Verbindungen immer noch über 100mal schneller verläuft als die Folge- und Nebenreaktionen. Infolgedessen werden die Messungen auch in diesen Fällen innerhalb der ersten 50% des Umsatzes durch die letzteren nur unmerklich beeinflusst.

Die Geschwindigkeitsbestimmungen erfolgten bei 0°, 10° und 15°, indem man die Abnahme der Persäurekonzentration der ätherischen Reaktionslösung jodometrisch verfolgte.

Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte nach der von HUISGEN¹²⁾ empfohlenen graphischen Methode. Durch Auftragen der Werte $1/(a-x)$ gegen die Zeit t wird k direkt aus der Neigung der resultierenden Geraden erhalten. Da wir dabei den Ausgangspunkt nicht höher bewertet haben als die übrigen Messpunkte, schnitt die resultierende Gerade die Ordinate nicht im Punkt $1/a$, sondern in einem Punkt $1/a'$, welcher allerdings in allen unsern Messungen nur wenig von $1/a$ abweicht. Bei der graphischen Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten (Fig. 1) des 4,7-Dihydro-indans (Messreihe a) und des 1,2,3,4,5,8-Hexahydro-naphtalins bei 0°, 10° und 15° wurden, damit alle Geraden durch den Nullpunkt gehen, nicht die Werte $1/(a-x)$, sondern die Werte $1/(a-x) - 1/a'$ aufgetragen.

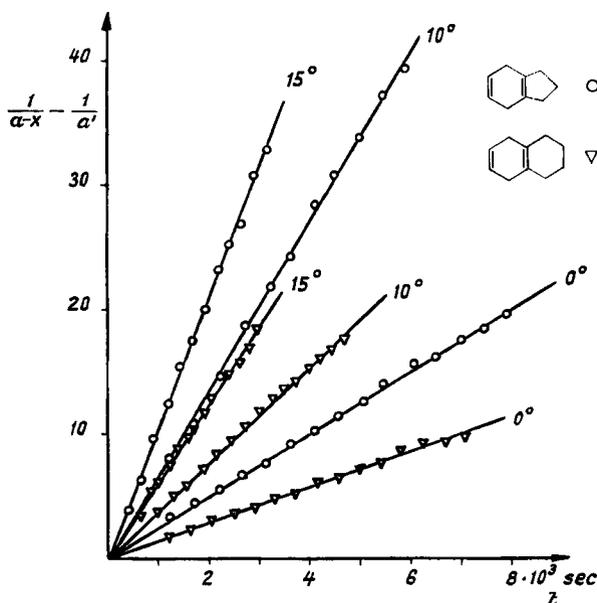


Fig. 1. Reaktion von 4,7-Dihydro-indan und 1,2,3,4,5,8-Hexahydro-naphtalin mit Perphthalsäure
 a Anfangskonzentration (Mol/l) des Kohlenwasserstoffs und der Perphthalsäure
 x verbrauchte Perphthalsäure (Mol/l)

Da die Epoxydicrungs geschwindigkeiten des 1,2-Dimethyl-cyclohexadiens-(1,4) (III) praktisch mit denjenigen des 1,2,3,4,5,8-Hexahydro-naphtalins übereinstimmen, konnte auf eine graphische Wiedergabe der Werte von III in Fig. 1 verzichtet werden.

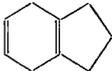
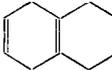
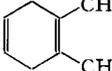
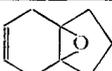
Die Aktivierungsenergien wurden aus je 3 Geschwindigkeitskonstanten k_{0° , k_{10° und k_{15° ebenfalls graphisch¹²⁾ ermittelt. Trägt man die $\log k$ -Werte gegen die reziproken Temperaturen auf, so wird die Aktivierungsenergie durch folgende Beziehung aus der Neigung der Geraden erhalten:

$$E = -4,573 \operatorname{tg} \alpha.$$

¹²⁾ HOUBEN-WEYL, Methoden der org. Chemie 3/1, 127 (1955).

Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien sowie die mit Hilfe der *ARRHENIUS*'schen Gleichung berechneten Aktionskonstanten ($\log PZ$) sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Kinetische Daten der Epoxydierung partiell hydrierter aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Perphthalsäure in Äther*

	Nr.	$k \cdot 10^3$ (Mol ⁻¹ sec ⁻¹)			E (kcal/Mol)		log PZ
		0,0°	10,0°; 10,1°*	15,0°	E (direkt)	E aus $\log PZ$	
	I Messreihe a)	2,51	6,7*	10,3	14,8	14,7	9,22
	b)	2,61	6,8*	10,3	14,4	14,7	8,93
	II	1,44	3,85	6,15	15,2	15,0	9,30
	III	1,47	4,1	6,3	15,2	15,0	9,34
	IV			0,054			
	V			0,041			

Diskussion der Resultate

1. Die bereits erwähnte Feststellung von *DERX*⁵⁾ und von *BÖESEKEN & STUURMAN*⁶⁾, dass die Epoxydierungen von Alkenen mit Persäuren als Reaktionen zweiter Ordnung verlaufen, wird durch unsere Ergebnisse bestätigt.

2. Wegen der guten Übereinstimmung der \log -PZ-Werte der drei zu vergleichenden Reaktionssysteme scheint es uns gerechtfertigt, anzunehmen, dass diesen Systemen die gleiche Aktionskonstante zukommt und dass damit die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der Verbindungen I, II und III allein auf verschiedene Aktivierungsenergien zurückzuführen ist.

Deshalb haben wir, um von den Aktivierungsenergien ein zutreffenderes Bild zu erhalten, basierend auf dem Mittelwert aller $\log PZ$, rückwärts auf E geschlossen. Von der gleichen Annahme ausgehend, darf man auch die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten von I, II und III direkt miteinander vergleichen.

3. Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit des 4,7-Dihydro-indans sowie dessen um 0,3 kcal geringere Aktivierungsenergie (E aus $\log PZ$) heben sich deutlich von den Werten der Vergleichskörper ab. Daraus kann man schliessen, dass der annellierte 5-Ring auf die binucleare Doppelbindung des 4,7-Dihydro-indans einen deutlichen Einfluss ausübt.

4. Die Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstanten bzw. der Aktivierungsenergien der Verbindungen II und III zeigt, dass der geringe induktive Effekt der

β -ständigen Methylengruppen in II innerhalb der Genauigkeit unserer Messungen keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit ausübt.

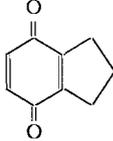
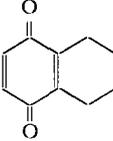
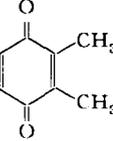
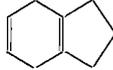
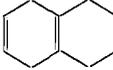
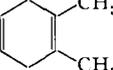
5. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass der induktive Einfluss der β -ständigen Methylengruppe im 4,7-Dihydro-indan ebenfalls vernachlässigt werden darf und dass deshalb für die gesteigerte Reaktionsfähigkeit der 8,9-Bindung allein die Ringspannung des annelierten 5-Ringes verantwortlich gemacht werden muss.

Diese an hydroaromatischen Verbindungen gewonnenen Folgerungen dürfen aber nicht ohne weiteres auf den entsprechenden aromatischen Zustand übertragen werden, d. h. der MILLS-NIXON-Effekt im Indan selbst wird an sich durch die vorliegenden Ergebnisse weder bestätigt noch widerlegt; hingegen steht unsere Folgerung mit der MILLS-NIXON'schen Idee insoweit im Einklang, dass die Trimethylenkette des Indans die Stabilität der binuclearen Doppelbindung erniedrigt, der Anwesenheit einer solchen also entgegenwirkt.

An dieser Stelle soll noch auf einen besonderen Zusammenhang hingewiesen werden. Bekanntlich hat man bis heute zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Triebkraft (oder freier Energie) einer Reaktion noch keine allgemein gültige Gesetzmässigkeit gefunden. Es fehlte aber nicht an Versuchen, Beziehungen zwischen Affinität und Reaktionsgeschwindigkeit aufzudecken. Tatsächlich gelang es unter anderem DIMROTH¹³⁾, in der Chinonreihe zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Redox-Potentialen derselben Reaktionen eine Proportionalität nachzuweisen.

Vergleichen wir die aus unseren Versuchen hervorgegangenen Geschwindigkeitswerte mit den von ARNOLD & ZAUGG¹⁴⁾ bestimmten Redox-Potentialen der entsprechenden Chinone, so stellen wir wenigstens qualitativ, obschon es sich um zwei ganz verschiedene Reaktionen handelt, eine gewisse Parallelität fest (siehe Tab. 3).

Tabelle 3. Vergleich der Redox-Potentiale nach ARNOLD & ZAUGG mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Epoxydierungen bei 15°

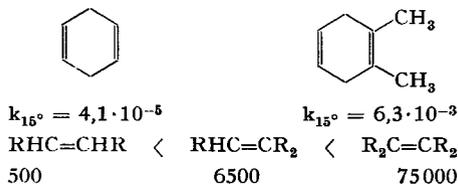
		
641 mV	585 mV	588 mV
		
$k_{15^\circ} = 1,03 \cdot 10^{-2}$	$k_{15^\circ} = 6,15 \cdot 10^{-3}$	$k_{15^\circ} = 6,3 \cdot 10^{-3}$

6. Unsere Resultate erlauben ausserdem die auf Seite 1143 erwähnte Abstufung der Epoxydierungsgeschwindigkeiten verschieden substituierter Äthylene zu ergänzen.

¹³⁾ W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 690 ff. (1954).

¹⁴⁾ R. T. ARNOLD & H. E. ZAUGG, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1317 (1941).

Da die ditertiäre Doppelbindung des 1,2-Dimethylcyclohexadiens-(1,4) 150mal schneller umgesetzt wird als die disekundären Doppelbindungen des Cyclohexadiens-(1,4), ergibt sich für die erstere, falls die Reaktionsgeschwindigkeit des Äthylens als Einheit gewählt wird, ein relativer Wert von 75000.



Experimenteller Teil

1. Präparate¹⁵⁾. – 4,7-Dihydro-indan (I)²⁾. Für die kinetischen Messungen verwendeten wir ein 4,7-Dihydro-indan mit einem Restindangehalt von 2,3% (Messreihe a) bzw. 2,5% (Messreihe b). Dieser Reinheitsgrad wurde durch einmalige Reduktion des Indans erreicht.

1,2,3,4,5,8-Hexahydro-naphthalin (II). Die Reinheit dieses Kohlenwasserstoffs hängt wesentlich von der Qualität des Ausgangsmaterial verwendeten Tetralins ab. Wir reinigten käufliches Tetralin, welches sich als stark verunreinigt erwies (vor allem mit Naphthalin und Dekalin), nach dem von HÜCKEL & WÖRFFEL¹⁷⁾ entwickelten Verfahren und erhielten mit unserer Destillationsapparatur im besten Fall ein Tetralin mit Sdp. 82–82,5°/14 Torr; $n_D^{20} = 1,5400$; $\lambda_{\max} 266 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 615$); $\lambda_{\max} 273 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 664$)¹⁸⁾. (HÜCKEL & WÖRFFEL: $n_D^{20} = 1,5415$.) Eine Reinigung des daraus erhaltenen rohen Hexahydro-naphthalins (II) erwies sich deshalb als unumgänglich.

HÜCKEL & WÖRFFEL führten zu diesem Zweck II in das Tetrabromid über und gewannen aus diesem durch Behandlung mit Zink ein Hexahydro-naphthalin zurück, welches 0,6% Tetralin enthielt. Dieser unvermeidliche Tetralingehalt kommt daher, dass die Bromabspaltung mit Zink stets von einer geringen Bromwasserstoffabspaltung begleitet wird. Die Gesamtausbeute dieses Verfahrens ist aber gering. Wir versuchten deshalb den Körper nicht über das Tetra-, sondern über das Dibromid zu reinigen. Es gelang uns auf diese Weise mit wesentlich grösseren Ausbeuten ein Hexahydro-naphthalin zu gewinnen, welches jedoch 4% Tetralin enthielt. Diese Beimischung von Tetralin lässt sich aber im Gegensatz zu den früheren Begleitstoffen auf spektrophotometrischem Wege quantitativ erfassen und störte deshalb bei den nachfolgenden kinetischen Messungen nicht.

Es ist auffallend, dass beim Tetrabromid durch Einwirkung von Zink nur eine geringe, beim Dibromid dagegen eine bedeutendere HBr-Abspaltung eintritt. Diese eigentümliche Erscheinung ist auf die geringere Stabilität des Dibromids zurückzuführen. Währenddem sich nämlich das Dibromid bei Erhitzung leicht unter HBr-Abspaltung zersetzt, schmilzt das Tetrabromid nach den Angaben von HÜCKEL & WÖRFFEL¹⁷⁾ bei 128° ohne Veränderung. Die gleiche Beobachtung in bezug auf Hitzebeständigkeit wurde von diesen beiden Autoren auch beim Di- und beim Tetrabromderivat des 1,4-Dimethyl-cyclohexadiens-(1,4) gemacht. Ein Extremfall in dieser Beziehung stellt aber, wie wir feststellen konnten, das Dibromid des 4,7-Dihydro-indans dar, welches sich schon bei Zimmertemperatur spontan zersetzt. Diese Beobachtungen lassen eine Parallelität zwischen der Stabilität der Dibromderivate und den Epoxydierungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Kohlenwasserstoffe erkennen. Diesen Zusammenhang haben wir jedoch nicht näher untersucht.

¹⁵⁾ Die Kohlenwasserstoffe II, III und V sind schon vor einiger Zeit von W. HÜCKEL & U. WÖRFFEL¹⁶⁾ nach dem BIRCH'schen Reduktionsverfahren hergestellt und gut charakterisiert worden. Da aber unsere Versuchsbedingungen zum Teil von denjenigen dieser Autoren abweichen, geben wir unsere Darstellungs- und Reinigungsverfahren wieder.

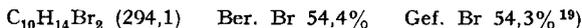
¹⁶⁾ W. HÜCKEL & U. WÖRFFEL, Chem. Ber. **88**, 338 (1955).

¹⁷⁾ W. HÜCKEL & U. WÖRFFEL, Chem. Ber. **89**, 2098 (1956).

¹⁸⁾ Die UV.-Spektren wurden in alkoholischer Lösung mit einem BECKMAN-Spektrophotometer, Modell DU, aufgenommen.

Reduktion des Tetralins: 33 g Tetralin ($n_D^{20} = 1,5400$) werden mit 30 ml absolutem Methanol verdünnt und durch 15 g Natrium in 200 ml flüssigem Ammoniak nach der für die Reduktion des Indans angegebenen Methode²⁾ reduziert und aufgearbeitet. Durch Destillation ergeben sich: Sdp. 80,5–81°/12 Torr; 1,0 g; Sdp. 81–83°/12 Torr; 30,7 g; Ausbeute an Kohlenwasserstoffgemisch: 93%. Ungefährer Gehalt an Hexahydro-naphtalin: 86,4% (spektrophotometrisch).

Dibromid von II: Anlehnend an die Angaben von HÜCKEL & WÖRFFEL¹⁷⁾ hergestellt. Rohausbeute: 82%. Aus Petroläther farblose Prismen, Zers.-P. (stark abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit) zwischen 150 und 155° (HÜCKEL & WÖRFFEL: 154–155°). Die Lagerfähigkeit des Produktes ist begrenzt.



Obschon für diese Verbindung kein Konstitutionsbeweis vorliegt, darf auf Grund der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der beiden Doppelbindungen und der üblichen Erfahrungen angenommen werden, dass es sich um das *trans*- $\Delta^{6,7-9,10}$ -Dibromo-oktahydro-naphtalin handelt (in der Folge als Dibromid bezeichnet).

1,2,3,4,5,8-Hexahydro-naphtalin (II) aus dem Dibromid: 10 g frisch aus Petroläther krist. Dibromid werden in 100 ml Eisessig dispergiert. Unter Vibrieren trägt man 3 g Zinkstaub ein, wobei man durch zeitweilige Eiskühlung dafür sorgt, dass die Temperatur nicht über 30° ansteigt. Nachdem das Dibromid vollständig in Lösung gegangen ist (nach ca. 20 Min.), extrahiert man den Kohlenwasserstoff dreimal mit je 100 ml Äther, neutralisiert die vereinigten Auszüge mit Soda, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Durch Destillation werden erhalten: Sdp. 80–81°/12 Torr; 0,6 g; Sdp. 81–82°/12 Torr; 3,3 g $n_D^{20} = 1,5155$; Ausbeute: 85%. Da anzunehmen ist, dass dieses über das Dibromid gereinigte Hexahydro-naphtalin nur Tetralin als Beimischung enthält, wurde der Tetralingehalt sowohl spektrophotometrisch wie auch refraktometrisch bestimmt: spektrophotometrisch, 4,15%; refraktometrisch, 4,05% (berechnet auf der Basis folgender Werte von HÜCKEL & WÖRFFEL: $n_D^{20} = 1,5144$ für Hexahydro-naphtalin, $n_D^{20} = 1,5415$ für Tetralin). Die sehr gute Übereinstimmung zwischen dem spektrophotometrisch und dem refraktometrisch ermittelten Tetralingehalt stellt eine Bestätigung der HÜCKEL'schen Werte dar.

Die Epoxydierungsgeschwindigkeiten wurden mit drei Hexahydro-naphtalinen verschiedener Reinheitsgrade (Tetralingehalte: 4,1; 4,7 bzw. 7,7%) durchgeführt.

1,2-Dimethyl-cyclohexadien-(1,4) (III). Als Ausgangsmaterial verwendeten wir ein o-Xylol SCHUCHARDT mit 99% des Isomeren; $n_D^{20} = 1,5040$; λ_{\max} 262,5 μ ($\epsilon = 274$) und 270 μ ($\epsilon = 222$). Die partielle Hydrierung erfolgte nach der für die Reduktion des Indans angegebenen Methode²⁾.

Durch Umsetzung von 26 g o-Xylol mit 15 g Na (33% Überschuss) und 30 ml absolutem Methanol in 200 ml flüssigem Ammoniak werden erhalten: Sdp. 33–34°/10 Torr; 1,1 g; Sdp. 34–35,5°/10 Torr; 21,0 g; $n_D^{20} = 1,4850$. Ausbeute an Kohlenwasserstoffgemisch: 84%; o-Xylolgehalt: 37,2% (spektrophotometrisch ermittelt). Dieses Gemisch, noch einmal unter den gleichen Bedingungen hydriert, liefert mit 73% Ausbeute ein 1,2-Dimethyl-cyclohexadien-(1,4), welches spektrophotometrisch noch 3,4% o-Xylol enthält: Sdp. 36,5–38°/11 Torr; $n_D^{20} = 1,4764$. (HÜCKEL & WÖRFFEL¹⁶⁾ fanden für denselben Kohlenwasserstoff bei einem spektrophotometrischen o-Xylolgehalt von 2%: Sdp. 38–40°/12 Torr; $n_D^{20} = 1,4753$.)

$\Delta^{5,6,8,9}$ -Oxido-tetrahydro-indan (IV)²⁾. Für die Geschwindigkeitsbestimmung der Folge-reaktion B diente ein Epoxyd mit Sdp. 79–81°/12 Torr; $n_D^{20} = 1,4946$.

Cyclohexadien-(1,4) (V). Ausgangsmaterial: Benzol (MERCK); $n_D^{20} = 1,5004$; λ_{\max} 248,5 μ ($\epsilon = 162$), 254,2 μ ($\epsilon = 205$) und 260,2 μ ($\epsilon = 141$). Zu einer Lösung von 15 g Na in 200 ml flüssigem Ammoniak lässt man bei –60° bis –70° unter kräftigem Turbinieren eine Mischung von 19,6 g Benzol und 30 ml absolutem Methanol innerhalb 30 Min. tropfen. Nach einer Std. unterbricht man das Rühren und lässt das Ammoniak über Nacht verdampfen. Nach vorsichtigem Zersetzen des Rückstandes mit 250 ml Wasser wird das Kohlenwasserstoffgemisch ohne Ätherzusatz abgetrennt, über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert: Sdp. 83–86,5°/714 Torr; 1,2 g; Sdp. 86,5–87,5°/714 Torr; 8,1 g; $n_D^{20} = 1,4722$; Ausbeute: 40%; Benzolgehalt: 1,2% (spektro-

¹⁸⁾ Die Analyse wurde im mikroanalytischen Laboratorium, Dr. K. EDER, Ecole de chimie, Genève, ausgeführt.

photometrisch). (HÜCKEL & WÖRFFEL¹⁶) isolierten mit einer Ausbeute von 73% ein Cyclohexadien-(1,4) mit einem Benzolgehalt von 12%. Für den reinen Körper geben sie an: Sdp. 88,3°/741 Torr; $n_D^{20} = 1,4725$.)

Wie auf Seite 1144 erwähnt, wurde an Stelle der nicht direkt bestimmbaren Geschwindigkeit der Nebenreaktion C die Epoxydierungsgeschwindigkeit des Cyclohexadiens-(1,4) herangezogen. Da das Cyclohexadien zwei gleichwertige Doppelbindungen besitzt, wurde in diesem Fall bei den kinetischen Messungen mit der «halben Konzentration» gearbeitet.

2. Monoperphthalsäure wurde nach BÖHME²⁰) dargestellt, mit dem Unterschied, dass wir die Persäure nicht mit 1,16 Val (bezogen auf die angewendete Menge NaOH), sondern mit 1,0 Val H₂SO₄ in Freiheit setzten, um eine mineralisäurefreie Perphthalsäure zu gewinnen.

Lösungs- und Verdünnungsmittel für die Perphthalsäure: peroxydfreier Äther.

Wir bestimmten die Zerfallsgeschwindigkeit einer ca. 0,05-m. ätherischen Perphthalsäurelösung (Anfangsgehalt: 0,840 mg akt. O₂/ml) und fanden dabei, dass die Geschwindigkeit der Selbstzersetzung von der Dauer der Lagerung abhängt. Während den ersten 24 Std. zerfallen bei 15° pro Std. im Mittel 0,15% der Persäure. Nach 48 Std. hat sich ein konstanter Zerfallswert von ca. 0,06% pro Std. eingestellt. Diese Ergebnisse stimmen mit den Angaben von BÖHME befriedigend überein.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeiten langsam verlaufender Epoxydierungen (Folge- und Nebenreaktionen B und C) verwendeten wir Perphthalsäurelösungen, welche 24 Std. zuvor auf die erforderliche Konzentration verdünnt worden waren. Auch wurde dafür gesorgt, dass alle Messungen bei möglichst gedämpften und konstanten Lichtverhältnissen ausgeführt wurden.

3. Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten. – Als Lösungsmittel verwendeten wir peroxydfreien Äther. Die Konzentration der Reaktionslösungen richtete sich nach der zu erwartenden Reaktionsgeschwindigkeit. Die günstigsten Verhältnisse wurden für jeden Fall in Vorversuchen ermittelt.

Messprinzip: 250 ml einer ätherischen Perphthalsäurelösung bekannten Gehaltes wurden im Messkolben bei der gewünschten Temperatur abgemessen und in das Reaktionsgefäß umgegossen. Gleichzeitig kühlte man 250 ml ätherische Kohlenwasserstofflösung, welche die zu messende Verbindung in genau äquivalenter Menge enthielt, 0,5–0,7° unter die Messtemperatur und goss sie rasch in die vorgelegte Perphthalsäurelösung. Die Zeitmessung wurde jeweils, sobald die Hälfte der Kohlenwasserstofflösung eingeflossen war, aufgenommen. Die Ätherverluste, welche beim Umgießen der beiden Reaktionslösungen entstanden, wurden bei den bei 10° (Verlust rund 2 ml) und bei 15° (Verlust rund 3 ml) verlaufenden Versuchen ergänzt. In bestimmten Zeitabständen entnahmen wir dem ätherischen Reaktionsgemisch Proben von je 20 ml und ermittelten in diesen die Sauerstoffkonzentration jodometrisch. In der Regel wurden pro Geschwindigkeitsbestimmung 15 Messungen gemacht, und zwar wegen der Folge- und Nebenreaktionen innerhalb der ersten 40% des Gesamtumsatzes.

Bestimmung der Sauerstoffkonzentration ätherischer Perphthalsäurelösungen: BÖHME²⁰) lässt die Perphthalsäurelösung in eine wässrige KJ-Lösung fliessen und titriert das ausgeschiedene Jod schon nach 10 Min. mit Thiosulfat. Nach unseren Beobachtungen ist jedoch die Jodausscheidung erst nach ca. einer Std. beendet. Arbeitet man dabei, wie in unserem Fall, in Gegenwart grösserer Äthermengen (Proben zu je 20 ml), so empfiehlt es sich, keine Stärke zuzusetzen, weil nur dann der Umschlag in der ätherischen Phase scharf erkennbar ist. (Nach KOLTHOFF²¹) wurde die gleiche Beobachtung auch bei anderen organischen Lösungsmitteln gemacht.)

Bei den Sauerstoffbestimmungen in den Reaktionsproben (z. B. im Falle des 4,7-Dihydroindans), also bei gleichzeitiger Anwesenheit aktiver Doppelbindungen, werden bei dem beschriebenen Verfahren bedeutende Mengen des ausgeschiedenen Jods durch den ungesättigten Kohlenwasserstoff verbraucht. Deshalb haben wir die jeweiligen Sauerstoffgehalte indirekt bestimmt. Dazu lassen wir die Reaktionsprobe zu einem Überschuss KJ-haltiger Natriumthiosulfatlösung fliessen. Das sich ausscheidende Jod wird dabei augenblicklich durch das im Überschuss vorhandene Thiosulfat reduziert. Die Mischung lässt man darauf in einem verschlossenen ERLENMEYER-Kolben eine Std. im Dunkeln stehen, versetzt sie zur Verschärfung des Umschlages mit Eisessig und titriert das überschüssige Thiosulfat mit Jodlösung zurück.

²⁰) H. BÖHME, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 379 (1937); Org. Synthesis **20**, 70 (1940).

²¹) J. M. KOLTHOFF, Die Massanalyse, Bd. II, S. 339 (1928).

Bei Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ätherischer Perphthalsäurelösungen mit diesen beiden Methoden lieferte die indirekte Methode stets ein um 0,6% höheres Ergebnis. Diese Genauigkeit genügte für unsere Zwecke. Die anfängliche Perphthalsäurekonzentration jeder Messreihe wurde ebenfalls mit Hilfe der indirekten Methode bestimmt.

Die Konzentration der verwendeten Titrationslösungen, gleich wie die Konzentration der Reaktionslösungen, richtete sich nach den zu erwartenden Geschwindigkeiten. Diese Konzentrationen wurden so gewählt, dass die Titrationsfehler mit den Proben von jeweils 20 ml möglichst klein blieben (Thiosulfatlösung: 0,02–0,05-n.; Jodlösung: 0,01–0,03-n.; Anfangskonzentration von I, II bzw. III: $1,5\text{--}2,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; Anfangskonzentration von IV bzw. V: ca. $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l).

4. Fehlerbetrachtung. -- a) Die gegen die Zeit t aufgetragenen Werte von $1/(a-x)$ liegen bei den 14 Geschwindigkeitsbestimmungen der Tab. 2 jeweils auf einer Geraden mit Abweichungen von höchstens $\pm 1\%$ vom Mittelwert. Die Reproduzierbarkeit der Messungen bei den drei gewählten Temperaturen geht aus den in Tab. 6 angegebenen beiden Messreihen hervor²²⁾.

Tabelle 6. k -Werte für 4,7-Dihydro-indan

Temperatur	0,0°	10,1°	15,0°
k, Messreihe a)	$2,51 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$
b)	$2,61 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$
Abweichungen %	3,9	1,5	0

b) Bei jeder Probenentnahme entstanden Ätherverluste (die gesamthaft kontrolliert wurden) und demzufolge Konzentrationsänderungen. Diese Fehler wurden durch genau gleiches Vorgehen bei allen Bestimmungen möglichst konstant gehalten, so dass der Vergleich der erhaltenen Werte nicht wesentlich beeinflusst wird.

c) Der Perphthalsäurezerfall wurde bei der Berechnung der Resultate berücksichtigt.

Zusammenfassung

Die Epoxydierungsgeschwindigkeiten von 4,7-Dihydro-indan, 1,2,3,4,5,8-Hexahydro-naphtalin und 1,2-Dimethylcyclohexadien-(1,4) wurden ermittelt.

Die besonders grosse Epoxydierungsgeschwindigkeit der binuclearen Doppelbindung im 4,7-Dihydro-indan wird auf den Einfluss der annelierten Trimethylenkette zurückgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Universität Freiburg (Schweiz)

²²⁾ Bei allen Kohlenwasserstoffen wurde jeweils eine grössere Anzahl von Messungen bzw. Messreihen durchgeführt, bis die besten Versuchsbedingungen erreicht waren, welche für die angegebene Genauigkeit und Reproduzierbarkeit Gewähr leisten.