

**104. H. Gelissen und P. H. Hermans:**  
**Organische Peroxyde,**

**X.: Einteilung der Reaktionen der Diacylperoxyde.**

**XI.: Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Cyclohexan.**

(Eingegangen am 25. Januar 1926.)

Da das Studium der Diacylperoxyde in den letzten Jahren mehr und mehr an Interesse gewinnt, halten wir es für nützlich, nunmehr eine Einteilung der Reaktionen dieser anscheinend mit einer Proteus-Natur ausgerüsteten Körper zu versuchen. Eine solche Einteilung konnte bis vor kurzem noch nicht in verlässlicher Form gegeben werden, weil verschiedene dieser Reaktionen entweder unerforscht oder falsch interpretiert waren.

Für den Verlauf der Reaktionen bei den Diacylperoxyden sind der Hauptsache nach die Temperatur und der Charakter der miteinander reagierenden Substanzen maßgebend.

Wir halten es für zweckmäßig, folgende Reaktionen zu unterscheiden:

I. Die pyrogene Zersetzung der Diacylperoxyde unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd nach der allgemeinen Gleichung:



Diese Reaktion tritt ein, wenn das Diacylperoxyd entweder für sich oder in einem Lösungsmittel über seinen Zersetzungspunkt erhitzt wird.

Zur Kenntnis dieser Reaktion haben die Untersuchungen von Freer und Novy<sup>1)</sup> und besonders die Arbeiten von F. Fichter<sup>2)</sup> und seinen Schülern viel beigetragen<sup>3)</sup>.

II. Die Reaktionen nach dem R.H-Schema unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlendioxyd und Einwirkung auf das Lösungsmittel<sup>4)</sup>.

Bei der Einwirkung von Diacylperoxyden auf Kohlenwasserstoffe und manche anderen Substanzen reagieren die Peroxyde nach dem von uns aufgefundenen Schema:



III. Reaktionen, bei welchen eine symmetrische Aufspaltung der Sauerstoff-Brücke ohne CO<sub>2</sub>-Entwicklung stattfindet.

Reaktionen dieser Art treten auf bei der Hydrierung der Diacylperoxyde<sup>5)</sup>, bei der Einwirkung auf sekundäre Amine<sup>6)</sup>, sowie bei der Einwirkung auf Substanzen, welche gegen eine Dehydrogenation empfindlich sind<sup>7)</sup>; sie verlaufen nach dem allgemeinen Schema:



<sup>1)</sup> Am. **27**, 161 [1902].      <sup>2)</sup> Helv. **1**, 146 [1918] usw.

<sup>3)</sup> vergl. Gelissen und Hermans, B. **58**, 289 [1925].

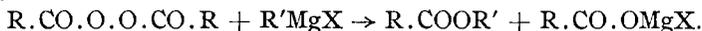
<sup>4)</sup> Gelissen und Hermans, B. **58**, 285, 476, 480, 764, 765, 770, 984, 2396 [1925].

<sup>5)</sup> Willstätter und Hauenstein, B. **41**, 1479 [1908], **42**, 1839 [1909].

<sup>6)</sup> Gambarjan, B. **42**, 4003 [1909], **58**, 1775 [1925].

<sup>7)</sup> H. Wieland, B. **54**, 2353 [1921].

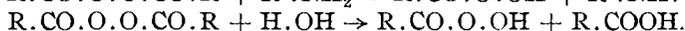
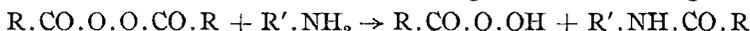
Auch die zuerst von Böeseken und van Roon<sup>8)</sup> gefundene und neuerdings auch von Gilman und Adams<sup>9)</sup> erwähnte Reaktion zwischen organischen Peroxyden und Alkylmagnesiumhaloiden verläuft nach diesem Schema:



Ferner tritt diese Reaktion ein bei der Einwirkung von Diacylperoxyden auf Alkalijodide und -bromide<sup>10)</sup>.

#### IV. Reaktionen, bei denen die Diacylperoxyde als Säure-anhydride reagieren.

Nach Böeseken und Gelissen<sup>11)</sup> können die Diacylperoxyde auch betrachtet werden als gemischte Anhydride von Persäuren und Säuren; bei der Einwirkung von Diacylperoxyden auf Wasser, Basen, primäre Amine, Alkohole (in der Kälte) usw. tritt Hydrolyse bzw. Aminolyse und Alkoholyse ein, d. h. die Diacylperoxyde verhalten sich diesen Substanzen gegenüber wie echte Anhydride und reagieren unter Aufspaltung der Bindung zwischen  $-CO-$  und  $-O.O-$  nach den allgemeinen Gleichungen:



Die Oxydations-Erscheinungen, welche bei der Einwirkung von primären Aminen, wie Anilin, auf Diacylperoxyde eintreten, müssen unseres Erachtens auf primär durch Aminolyse<sup>12)</sup> entstandene Hydropersäuren zurückgeführt werden. Hierauf kommen wir in einem späteren Aufsatz, in welchem wir die Einwirkung von Diacylperoxyden auf primäre, sekundäre und tertiäre Amine behandeln werden, noch eingehend zurück.

Es ist natürlich selbstverständlich, daß oft zwei oder mehrere der genannten Reaktionen nebeneinander verlaufen können, wie z. B. bei der Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Alkohole, welche sowohl nach dem R.H-Schema als auch unter Auftreten von Alkoholyse reagieren können. Auf dieses Nebeneinander-Verlaufen der verschiedenen Reaktionen muß man übrigens bei der Erklärung der Reaktionen von Diacylperoxyden immer Bedacht nehmen.

Weiter können Katalysatoren vom Typus  $AlCl_3$  oder  $FeCl_3$ , wie wir schon Gelegenheit hatten zu zeigen<sup>13)</sup>, die Reaktion zwischen Dibenzoylperoxyd und Kohlenwasserstoffen (Benzol) sogar in der Kälte in Gang bringen. Diese von uns aufgefundenen Reaktionen sind noch nicht völlig aufgeklärt, wohl aber haben wir festgestellt, daß bei der Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Benzol in der Wärme unter dem Einfluß von  $AlCl_3$  oder  $FeCl_3$  mehr Phenylbenzoat gebildet wird als ohne Katalysator<sup>14)</sup>.

Im nächsten Aufsatz werden wir eine neue Reaktion mitteilen, die nach dem R.H-Schema verläuft und die allgemeine Gültigkeit desselben aufs neue beleuchten soll.

<sup>8)</sup> siehe H. Gelissen, Chem. Weekblad **22**, 186 [1925].

<sup>9)</sup> Am. Soc. **47**, 2816 [1925].

<sup>10)</sup> Gelissen und Hermans, B. **59**, 63 [1926].

<sup>11)</sup> Versl. Kon. Ak. Amsterdam **24**, Nr. 7 [Mai 1925].

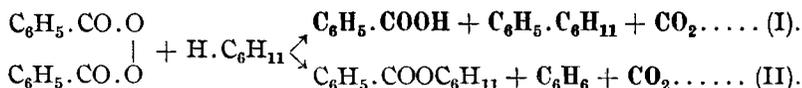
<sup>12)</sup> siehe auch Freer and Novy, Am. **27**, 161 [1901].

<sup>13)</sup> Gelissen und Hermans, B. **58**, 479 [1925].

<sup>14)</sup> Es ist uns bekannt, daß die HHrn. Böeseken und Reynhart in Delft die genauere Untersuchung dieser Reaktion in Angriff genommen haben.

## Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Cyclohexan.

Bei der Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Cyclohexan bei Siedetemperatur<sup>15)</sup> dürfen wir folgende Reaktionen erwarten<sup>16)</sup>:



Bei seinem Siedepunkt (81<sup>0</sup>) reagiert Cyclohexan mit Dibenzoylperoxyd unter lebhafter CO<sub>2</sub>-Entwicklung. Da die Siedetemperatur des Cyclohexans weit unterhalb der Temperatur liegt, bei welcher sich das Dibenzoylperoxyd unter Abspaltung von 2 Mol. CO<sub>2</sub> pyrogen zersetzt, war zu erwarten, daß es mit dem Kohlenwasserstoff nach dem R.H-Schema reagieren würde, und dies ist auch in der Tat der Fall. Als wir in sehr konzentrierter Lösung (30 g Peroxyd auf 100 g Cyclohexan) arbeiteten, nahm die Umsetzung einen ziemlich stürmischen Verlauf, und als Reaktionsprodukte konnten nun Benzoesäure, Phenyl-cyclohexan und Benzol isoliert werden; gleichzeitig trat, wie schon oben erwähnt, CO<sub>2</sub>-Entwicklung auf. Andeutungen für die Gegenwart höherer Ester (wahrscheinlich Einwirkungsprodukte von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COOC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> auf unverändertes Dibenzoylperoxyd) waren vorhanden. Im Reaktionsgemisch konnte auch wieder die *p*-Phenyl-benzoesäure aufgefunden werden. Die Harz-Bildung ist zwar ziemlich bedeutend; trotzdem aber ist die Reaktion vielleicht doch geeignet für die Darstellung von Phenyl-cyclohexan, das mit einer Mindest-Ausbeute von 15% erhalten werden konnte<sup>17)</sup>.

Ausführung der Reaktion: 60.5 g reines Dibenzoylperoxyd wurden mit 150 g getrocknetem und frisch destilliertem Cyclohexan am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Das Peroxyd löste sich, während eine reichliche CO<sub>2</sub>-Entwicklung eintrat, und war nach 22 Stdn. nicht mehr nachzuweisen. Die gelbe Flüssigkeit wurde dann aus einem Ölbade (100<sup>0</sup>) destilliert; hierbei wurden aus 197.5 g 134.0 g Destillat erhalten, während 63.0 g als Rückstand hinterblieben.

a) Verarbeitung des Rückstandes: 25 g wurden mit Wasserdampf destilliert; im Destillat sammelte sich, neben Spuren einer weißen Substanz, ein angenehm riechendes Öl. Dieses Öl wurde vom Wasser getrennt, in Äther aufgenommen und die ätherische Flüssigkeit mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieben 2 g des erwähnten angenehm riechenden Öles, das nach einer Destillation im Vakuum bei 95<sup>0</sup> und 32 mm 1.8 g wog. Die Elementaranalyse ergab, daß die Substanz etwa 1.8% Sauerstoff enthält. Es stellte sich dann heraus, daß sie noch etwas benzoessäurehaltig war, da infolge eines Irrtums das Gemisch vor der Dampf-Destillation nicht genügend alkalisch gemacht worden war. Das Öl wurde daher nochmals in Äther aufgenommen, mit 5-proz. Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Sdp. 80<sup>0</sup> bei 17 mm.

<sup>15)</sup> Gelegentlich werden wir auch (ebenso wie wir es beim Benzol taten) die Reaktion unter dem Einfluß von Katalysatoren (FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>) untersuchen.

<sup>16)</sup> B. 58, 289 [1925]; fettgedruckte Produkte sind isoliert.

<sup>17)</sup> Bisher wurde dieser Kohlenwasserstoff nach Kursanoff, A. 317, 311 [1901], aus Benzol, AlCl<sub>3</sub> und Chlor-cyclohexan hergestellt.

Die Elementaranalyse<sup>18)</sup> lieferte nun folgende Zahlen:

0.1791 g Subst.: 0.5896 g CO<sub>2</sub>, 0.1647 g H<sub>2</sub>O.

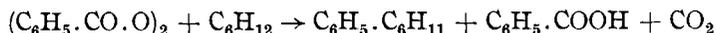
C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>. Ber. C 89.93, H 10.07. Gef. C 89.78, H 10.22.

Der Siedepunkt wurde mit einer größeren Menge (die aus einem anderen Reaktionsgemisch erhalten war) zu 230° bei 750 mm bestimmt (nach Kurzanoff: 234°). Der Erstarrungspunkt war +7° und  $n_D^{18} = 1.5274$ . Beim Kochen mit alkalischer KMnO<sub>4</sub>-Lösung lieferte die Substanz Benzoesäure. Aus allen diesen Daten ist zu schließen, daß Phenyl-cyclohexan vorliegt.

Die Gesamtausbeute an Phenyl-cyclohexan betrug 5 g oder 13%, da theoretisch nach Gleichung I 40 g entstehen können.

Das saure Destillat wurde alkoholisch gemacht und eingedampft, aus dem Rückstand wurden erhalten 2.1 g Benzoesäure; im ganzen waren also 5.2 g Benzoesäure vorhanden, gegenüber theoretisch 30 g. Ausbeute mithin 16.7%. Zieht man die Fehler bei der Bestimmung in Betracht, so steht dies in guter Übereinstimmung mit der Ausbeute an Phenyl-cyclohexan, die nach Gleichung I zu erwarten war.

Mit der Bestimmung und Identifizierung von Phenyl-cyclohexan, Benzoesäure und CO<sub>2</sub> ist bewiesen, daß die Reaktion wenigstens zu ± 15% nach der Gleichung:



verläuft.

Rückstand der Dampf-Destillation: Im Kolben waren 19 g einer zähen gelben Masse zurückgeblieben. Neben viel Harz konnten hieraus 2 g einer Substanz isoliert werden, die wieder als *p*-Phenyl-benzoesäure erkannt wurde.

b) Verarbeitung des Destillats: Das bei der Nebenreaktion gebildete Benzol wurde wie folgt in dem bei 80° siedenden Destillat qualitativ und quantitativ bestimmt.

Nach Zelinsky<sup>19)</sup> wird Cyclohexan von einem Gemisch aus 1 Tl. Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) und 1.5 Tln. Schwefelsäure (konz.) nicht angegriffen, so daß es möglich ist, Benzol in Cyclohexan-Lösung bei Zimmertemperatur zu nitrieren und darauf das Nitro-benzol vom Cyclohexan zu trennen. 20 g Destillat wurden daher 8 Stdn. bei Zimmertemperatur mit 25 g Nitriersäure durchgerührt. Hieraus wurden erhalten 1.1 g Nitro-benzol, entspr. 0.7 g Benzol, insgesamt also 4.6 g Benzol. Theoretisch können nach Gleichung II 19.5 g Benzol entstehen; die Reaktion verläuft also mindestens zu 24% nach Gleichung II.

Mit der Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Cyclohexan haben wir bewiesen, daß dieses Peroxyd (und somit wahrscheinlich auch andere Diacylperoxyde) auch mit nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen nach dem R.H-Schema reagiert.

Daß die Menge Harz bei dieser Reaktion eine größere ist als bei der Reaktion zwischen Benzol und Dibenzoylperoxyd, darf vielleicht damit erklärt werden, daß die Reaktion zu Anfang stürmischer verläuft als beim Benzol und die Umstände für die Verharzung somit günstiger sind.

<sup>18)</sup> In liebenswürdiger Weise von Hrn. Dr. W. D. Cohen für uns ausgeführt.

<sup>19)</sup> B. 28, 1022 [1895].

Wir werden demnächst auch über die Reaktion zwischen Dibenzoylperoxyd und Cyclohexen berichten. Hier verläuft neben der Einwirkung nach dem R.H-Schema wahrscheinlich eine zweite Reaktion, bei der eine symmetrische Aufspaltung der Sauerstoff-Brücke des Peroxyds und Addition an die Doppelbindung unter Bildung eines Dibenzoats stattfindet. Auch in diesem Falle äußert sich mithin wieder die schon früher<sup>20)</sup> von uns erwähnte Analogie des Dibenzoylperoxyds mit dem Element Chlor.

Deventer, Laborat. Novadel. — Breda (Holland), Laborat. d. Holl. Kunstzyde Industrie.

### 105. Sven Bodforss: Über ein isomeres Benzal-phenylhydrazon.

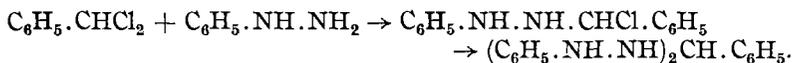
(Eingegangen am 1. Februar 1926.)

Durch Messung der Geschwindigkeiten bei der Umsetzung zwischen Phenyl-hydrazin und aromatischen Aldehyden in alkoholischer Lösung habe ich es wahrscheinlich machen können, daß diese Reaktionen über wenigstens zwei Zwischenstufen verlaufen<sup>1)</sup>. Das eine dieser Zwischenprodukte, das sich aus je 1 Mol. der Komponenten zusammensetzt, wurde schematisch vorläufig mit Formel I, das zweite, das nur bei einem Überschuß an Phenyl-hydrazin nachgewiesen werden konnte, mit Formel II bezeichnet



Vor längerer Zeit hat dagegen Causse<sup>2)</sup> die Ansicht geäußert, daß das Einwirkungsprodukt von Benzaldehyd auf Phenyl-hydrazin die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ ,  $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  besitze. Die daran anschließenden Versuche von Emil Fischer<sup>3)</sup> bestätigten jedoch nur dessen frühere Angaben, nach welchen dem Benzal-phenylhydrazon die allgemein angenommene Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  zukommt. Nach den bei den reaktionskinetischen Versuchen gemachten Beobachtungen über die Existenz von Zwischenkörpern ist es wohl nicht ganz ausgeschlossen, daß Causse zufällig einen von diesen unter den Händen gehabt hat, obgleich sie, wie meine Messungen zeigen, unter den dabei vorliegenden Bedingungen schnell umgewandelt werden.

Um nun möglicherweise einen Körper der Formel II zu erhalten, habe ich die Einwirkung von Benzalchlorid auf Phenyl-hydrazin untersucht; denn es wäre möglich, daß die Reaktion im Sinne des folgenden Schemas stufenweise zu II führen könnte:



Es ist mir aber nicht gelungen, diesen Verlauf zu realisieren. Die Umsetzung ist kompliziert und scheinbar sehr launisch, da kleine, manchmal unkontrollierbare Variationen in der Ausführung das Resultat beeinflussen. Als Hauptprodukt bildet sich unter allen untersuchten Bedingungen  $\alpha$ -Benzal-

<sup>20)</sup> vergl. B. 59, 66 [1926].

<sup>1)</sup> Bodforss, Trumphy, Ph. Ch. 109, 223 [1924].

<sup>2)</sup> Bl. [3] 15, 845 [1896], 17, 480 [1897]. <sup>3)</sup> B. 30, 1240 [1897].