

Tabelle 3.

Dissoziation der Bisulfit-Verbindung des Natriumsalzes des Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-o-oxy-chinolins in Gegenwart von Salzsäure.
20 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Ausgangslösung.

Versuch Nr.	Menge der zugefügten $\frac{1}{100}$ -n. Salzsäure in ccm	Mol. HCl auf 1 Mol. Verbindung	Menge des zugefügten Wassers in ccm	Verbrauch an $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung zur Reaktion mit SO ₂ in ccm	Prozentuales Verhältnis des jodometrisch best. SO ₂ zu der in der Verbindung vorhandenen Gesamtmenge
1	—	—	30	0.8	4.0
2	0.2	0.01	29.8	0.72	3.6
3	1.0	0.05	29	0.52	2.6
4	2.0	0.10	28	0.52	2.6
5	5.0	0.25	25	0.52	2.6
6	10.0	0.50	20	0.52	2.6
7	20.0	1.00	10	0.52	2.6
8	5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl	2.50	25	0.52	2.6
9	10 „ „ „	5.00	20	0.52	2.6

Moskau, Technologisches Mendelejew-Institut.

361. N. D. Zelinsky und P. P. Borissow: Über die Autoxydation von Cyclohexen durch Sauerstoff.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. I. Universität, Moskau.]

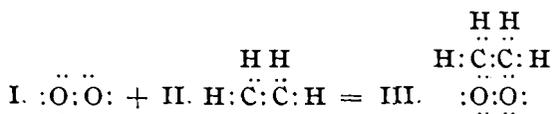
(Eingegangen am 19. August 1930.)

Genäß der Theorie von Lewis-Langmuir hat jedes Atom das Bestreben, sich beim Eintritt in das Molekül mit einer äußeren Hülle aus 8 Elektronen zu umgeben, ein sogenanntes „Oktett“ zu bilden. Die chemische Bindung zwischen den Atomen wird dann mittels eines Paares von Elektronen bewerkstelligt, von denen jedes dem eigenen Atom zugehört. Somit ist im normalen Zustande um das Wasserstoffatom eines Moleküls ein Paar Elektronen vorhanden, wogegen um das Kohlenstoffatom eine Gruppe von 8 Elektronen zugegen ist. Falls diese Bedingungen erfüllt sind, liegt ein Molekül einer gesättigten, beständigen Verbindung vor, welche durch geringe Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist. Es muß die Hilfe eines Katalysators, Zuführung von Wärme, Belichtung oder Druckerhöhung in Anspruch genommen werden, um eine solche Verbindung mit einem anderen Körper in Reaktion zu bringen. Ganz anderen Charakter tragen die ungesättigten Verbindungen, welche, mit großer Reaktionsfähigkeit begabt, zu Umlagerungen jeder Art neigen und andere Körper leicht addieren. Zu solchen Körpern gehören der Sauerstoff, das Äthylen, das Acetylen und viele andere.

Eine der Eigenschaften des gewöhnlichen Sauerstoffs stellt sein scharf ausgeprägter Paramagnetismus dar — eine Erscheinung, die zweifellos eng mit dem ungesättigten Zustand seines Moleküls zusammenhängt. Das

Sauerstoffatom, im Besitze von nur 6 Elektronen, ist bei der Vereinigung zweier Atome nicht imstande, zwei volle Oktette zu bilden. Der Bau eines Sauerstoffmoleküls kann daher durch das Schema I veranschaulicht werden. Äthylen (II) ist ebenfalls paramagnetisch. Die Sonderstellung ungesättigter Verbindungen weist darauf hin, daß die Elektronen dieser Körper nicht symmetrisch angeordnet sind; infolgedessen muß dem Molekül eine bestimmte Spannung zukommen.

Die Theorie von Lewis-Langmuir bietet die Möglichkeit, sich in den Mechanismus der Prozesse zu vertiefen, welche beim Aufeinanderwirken solcher Körper vor sich gehen. Es ist bekannt, daß eine Reihe organischer Verbindungen ungesättigten Charakters Sauerstoff addiert, bei welchem Vorgang sich der Sauerstoff und die Äthylen-Bindung gemäß obiger Theorie nach dem folgenden Schema verhalten werden.



Wir sehen, daß die Atome von Sauerstoff und von Kohlenstoff auf der linken Seite der Gleichung über je ein Elektron ohne Partner verfügen, nach der erfolgten Vereinigung der Sauerstoff- und Äthylen-Bindungen aber jedes Atom der entstandenen Verbindung III von 8 Elektronen umgeben ist, ein beständiges Oktett bildend. Es leuchtet ein, daß eine solche Reaktion selbständig und ohne Hilfe von Katalysatoren vor sich gehen wird. Die Gegenwart eines Katalysators kann zur weiteren Oxydation, zum Zerreißen der Kette an der Äthylen-Bindungsstelle und zur Bildung von Nebenprodukten Anlaß geben. Bei der Anlagerung eines Moleküls Sauerstoff an eine ungesättigte Verbindung sollte die Bildung von Peroxyden im Sinne von Bach und Engler erwartet werden.

In Anbetracht der leichten Oxydierbarkeit von Cyclohexen durch die Luft wählten wir gerade diese Verbindung aus, um einen Einblick zu gewinnen, inwiefern die oben angeführten theoretischen Betrachtungen dem wirklichen Verhalten dieser Verbindung entsprechen. Von den oben angegebenen Betrachtungen geleitet, mußten wir bei unseren Versuchen, Cyclohexen zu oxydieren, von der Anwendung irgend eines Katalysators Abstand nehmen. In der Tat haben Willstätter und Sonnenfeld¹⁾ bei der Oxydation von Cyclohexen in Gegenwart von kolloidalem Osmium und bei der weiteren Destillation der entstandenen Produkte kein Peroxyd, dagegen die Zerfallsprodukte einer tiefgehenden Oxydation erhalten. Fast dasselbe ist über die Arbeit von S. Medwedew und E. Alexeew²⁾ über die Oxydation von Methyl-cyclohexen mittels Sauerstoffs in Gegenwart von Osmium zu sagen.

Beschreibung der Versuche.

Der Rundkolben A (Fig. 1) wurde mittels eines angeschliffenen Röhrchens mit der Abzweigung I der Bürette B, welche mit Sauerstoff gefüllt war, verbunden. Als Abschluß-Flüssigkeit diente Wasser. Der Kolben A wurde mit 20 g frisch über Natrium destillierten Cyclohexens gefüllt. Der Apparat wurde auf hermetischen Verschluss

¹⁾ B. 46, 2952 [1913], 47, 2814 [1914].

²⁾ Bericht des Karpowschen Instituts, S. 125 [Moskau 1927] (C. 1927, II 1012).

geprüft. Nach dem Verbrauch des Sauerstoffs in der Bürette wurde der Hahn C um 180° gedreht, wodurch die Verbindung des Kolbens A mit der Bürette unterbrochen wurde, darauf die Bürette mittels der Abzweigung II von neuem mit Sauerstoff gefüllt. Die Notierungen über den Gang der Sauerstoff-Absorption wurden täglich um eine und dieselbe Zeit vorgenommen.

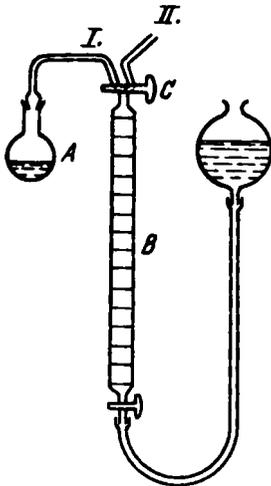


Fig. 1.

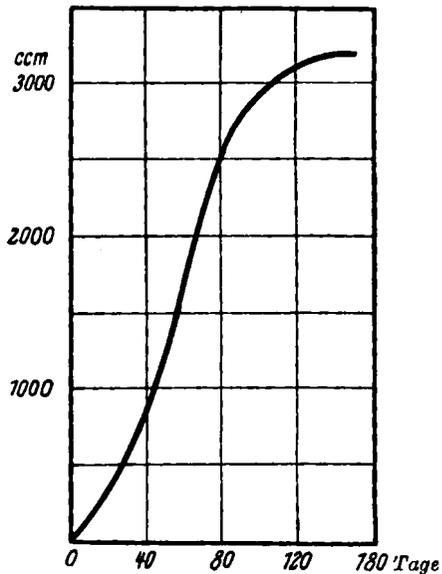


Fig. 2.

Aus der beigefügten Kurve (Fig. 2) ist ersichtlich, daß die Sauerstoff-Aufnahme anfangs weniger energisch vor sich gegangen ist. So wurden in den ersten 20 Tagen nur 250 ccm verbraucht, in den darauf folgenden 20 Tagen bereits über 500 ccm. Das Maximum der Absorption betrug in der Zeit von 20 Tagen 875 ccm. Nach Verlauf von 97 Tagen begann die Absorption nachzulassen und kam nach 151 Tagen (der Versuch dehnte sich vom 20. Februar bis zum 22. Juli 1926 aus) gänzlich zum Stillstand. Im ganzen wurden 3200 ccm aufgenommen, was 3.910 g Sauerstoff entspricht.

Nach Beendigung des Versuches wurde die Flüssigkeit abgefüllt. Sie zeigte eine goldgelbe Färbung und war weniger beweglich als Cyclohexen. Das Gewicht betrug 23.897 g, somit die Zunahme 3.897 g: ein Beweis dafür, daß der Apparat während der ganzen Zeit dicht gehalten hatte, da an dem zugeführten Sauerstoff nur 0.013 g fehlten, welch geringer Betrag auf Rechnung der unvermeidlichen Fehlerquellen des über 5 Monate ausgedehnten Versuches zu setzen ist.

Theoretisch hätten bei der Addition eines Mols Sauerstoff an das Cyclohexen 7.805 g Sauerstoff absorbiert werden sollen. In Wirklichkeit wurde nur die Hälfte dieser Menge aufgenommen. Die Oxydation ist also nicht bis zu Ende verlaufen, sondern bei einem bestimmten Punkt stehen geblieben.

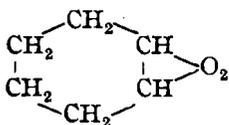
Das erhaltene Produkt wies den ausgesprochenen Charakter einer Oxydase auf, gab z. B. mit Guajac-Harze in Gegenwart von Eisenoxydulsalzen Blaufärbung. Da ein Vorversuch mit einer kleinen Menge der Substanz gezeigt hatte, daß die Verbindung beim Erwärmen unter Rückbildung von Cyclohexen zerfällt, wurde der beigemengte Anteil von Cyclohexen

durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure entfernt. Diese Operation nahm längere Zeit in Anspruch. In den ersten 10 Tagen betrug der Gewichtsverlust 44%, Gewichtskonstanz wurde erst nach Verlauf von 3 Monaten erzielt.

4.9408 g der Roh-Oxydase ergaben nach der Entfernung von beigemengtem Cyclohexen 2.4598 g einer zähen Masse von harziger Beschaffenheit und rötlich-gelber Färbung, welche mit dem Guajac-Harz die bekannte Reaktion gab.

0.1583 g Sbst.: 0.3689 g CO_2 , 0.1234 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 63.15, H 8.77. Gef. C 63.54, H 8.70.



Die angeführten Analysenzahlen zeigen, daß die Autoxydation von Cyclohexen mittels Sauerstoffs zum Peroxyd führt, dessen Konstitution durch nebenstehende Formel wiedergegeben werden kann.

In dem Mechanismus der Reaktion bleibt unklar, warum nur die Hälfte des in Arbeit genommenen Kohlenwasserstoffes an der Oxydation teilnimmt, wogegen sich die andere Hälfte gegen Sauerstoff passiv verhält. Wir wollen versuchen, über dieses sonderbare Verhalten durch weitere Untersuchungen eine Aufklärung zu erhalten.

Die Resultate dieser Arbeit wurden bereits in der Sitzung des 5. Mendeleew-Kongresses für angewandte Chemie in Kasan im Juni 1928 vorgetragen.

362. W. Ipatiew:

Berichtigung zur Arbeit von W. Ipatiew und B. Muromzew: Ausscheidung krystallinischer Hydroxyde des Aluminiums und Chroms aus Lösungen ihrer Salze bei hoher Temperatur unter hohem Druck¹⁾.

(Eingegangen am 15. Juli 1930.)

In der oben genannten Arbeit sprachen wir die Vermutung aus, daß der von uns erhaltene krystalline Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dem natürlichen Mineral Diaspor gleich komme. Eine Anregung des Hrn. Prof. Fricke, Münster i. W., veranlaßte uns, ein Debye-Scherrer-Diagramm aufnehmen zu lassen, das mit dem von Böhm¹⁾ veröffentlichten des Bauxits $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — in der Folge Böhmit genannt — identisch ist. Unsere Krystalle haben also das Gitter des Böhmits.

¹⁾ B. 60, 1980 [1927].

²⁾ J. Böhm, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 149, 203 [1925].