

## 92. H. N. Stephens: Autoxydation von Cyclohexen.

[Aus d. School of Chemistry d. Universität Minnesota, Minneapolis, Minn., U. S. A.]  
(Eingegangen am 29. Dezember 1930.)

Kürzlich haben Zelinsky und Borissow<sup>1)</sup> eine Arbeit veröffentlicht, in der sie versuchen, die Lewis-Langmuirsche Theorie anzuwenden auf die Addition von Sauerstoff an die Äthylen-Bindung. Als mit dieser Theorie im Einklang stehend, ziehen sie die Ergebnisse einer Untersuchung der Autoxydation von Cyclohexen bei Abwesenheit eines Katalysators heran. Das rohe Oxydationsprodukt, das sie erhielten, ließen sie im Vakuum 3 Monate stehen, um flüchtige Stoffe, einschließlich unveränderten Cyclohexens, zu entfernen. Der Rückstand am Ende dieser Zeit stellte eine zähe, harzige Masse dar. Da ihre empirische Zusammensetzung einigermaßen der Formel  $C_6H_{10}O_2$  entsprach, so glaubten sie, in dem Produkt das Peroxyd des Cyclohexens vor sich zu haben.

Dem Verfasser der vorliegenden Arbeit liegt daran, darauf hinzuweisen, daß er die Autoxydation des Cyclohexens untersucht und das Peroxyd desselben, sowie dessen bimolekulares Polymerisationsprodukt, in das erstere schließlich übergeht, bereits vor längerer Zeit beschrieben hat<sup>2)</sup>. Seither ist das Studium dieser Oxydation beträchtlich gefördert worden, worüber baldigst berichtet werden soll. Das einfache Peroxyd ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die unter einem Druck von 0.5 mm bei 54–56° siedet und große chemische Aktivität aufweist. Das Polymere ist eine weniger reaktive, zähe Flüssigkeit, die indessen ebenfalls Peroxyd-Reaktionen gibt.

Kurz gesagt, das sogenannte Peroxyd von Zelinsky und Borissow ist nicht das einfache Peroxyd, sondern wahrscheinlich ein Gemisch von hochmolekularen Produkten, deren wesentlichen Bestandteil ein höheres Polymeres des Peroxyds darstellen mag. Das Fehlen jeglicher Reaktionsfähigkeit kann daher nicht von den Autoren herangezogen werden als Beweis zugunsten ihrer Anwendung der Lewis-Langmuirschen Theorie.

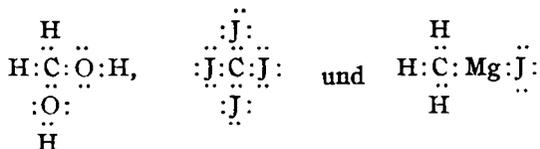
Was ihren Versuch anlangt, die Lewis-Langmuirsche Theorie in diesem Zusammenhange zur Anwendung zu bringen, so sei auf eine kürzlich veröffentlichte Arbeit hingewiesen<sup>3)</sup>, die zeigt, daß Äthylen diamagnetisch ist, nicht paramagnetisch, wie früher berichtet worden war. Die Annahme von Paramagnetismus kann daher nicht länger als Beweis dienen für die unsymmetrische Anordnung der Elektronen in der Molekel. Ihre Theorie für den Mechanismus der Addition von Sauerstoff an die Äthylen-Bindung ist also fehlerhaft. Sogar, wenn man zugestehen wollte, daß der angegebene Mechanismus der Addition richtig sei, so wird ihre Schlußfolgerung, daß eine Gruppe abgeschlossener Achterschalen notwendigerweise chemische Inaktivität mit sich bringe, widerlegt durch die große Reaktivität des Cyclohexen-peroxyds, das der Verfasser der vorliegenden Arbeit entdeckt hat. So ist denn auch die allgemeine Anwendung einer Regel wie der, daß der bloße Abschluß eine Achterschale den Bedingungen für einen Mangel

<sup>1)</sup> B. 63, 2362 [1930].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 50, 568 [1928].

<sup>3)</sup> Vaidyanathan, Ind. Journ. Physics 3, 165 [1928].

an Reaktionsfähigkeit Genüge leiste, nicht unseren Erfahrungen mit Strukturen wie den nachfolgenden entsprungen:



Vielmehr waren es wiederum Zelinsky und Borrisow, die die Feststellung machten, daß das Peroxyd in der Hitze unter Rückbildung von Cyclohexen zerfällt. Dies steht vollständig im Gegensatz zu unseren Erfahrungen, da weder das Cyclohexen-peroxyd, noch dessen Polymerisationsprodukt ein derartiges Verhalten verrät. Das Cyclohexen, das die beiden Forscher vor sich gehabt haben, muß einfach unveränderter Kohlenwasserstoff gewesen sein, zumal dieser nicht leicht aus dem rohen Reaktionsprodukt vollständig zu entfernen ist.

Was endlich den Betrag des vom Cyclohexen absorbierten Sauerstoffs anlangt, so fanden die beiden Autoren, daß sein Gewicht nur die Hälfte des Wertes erreicht, der theoretisch für die Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  gefordert werden sollte. Darüber hinaus haben sie keine weitere Absorption feststellen können. Hierzu ist zweierlei zu sagen: 1. Kleine Beträge von Kohlensäure und Wasser werden als Nebenprodukte während der Oxydation gebildet; ihre Konzentration muß allmählich in der Gasphase zunehmen. 2. Falls nicht stickstoff-freier Sauerstoff zur Anwendung kommt, wird sich der Stickstoff ebenfalls anreichern angesichts des wiederholten Einfüllens von Stickstoff in die Gasbürette.

Beide Faktoren würden gegebenenfalls vereint die Konzentration des Sauerstoffs auf Null reduzieren. Ist dieser Punkt erreicht, so muß die Absorption von Gas aus dem Gasraum aufhören, auch falls nur die Hälfte des Cyclohexens oxydiert worden ist, und das scheint mir die beste Erklärung des Phänomens zu sein, zumal bei Verwendung desselben Sauerstoffs und der gleichen Apparatur der Effekt jedesmal reproduziert werden wird. Die Absorption von nur  $\frac{1}{2}$  der theoretischen Menge Sauerstoff würde sich damit als bedeutungslos erweisen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Georg Schultze für die Übersetzung dieser Arbeit in das Deutsche zu danken.

Minneapolis (Minn.), den 12. Dezember 1930.