

Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 146°. Eine Mischprobe mit Diphenyl-essigsäure gab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Ausbeute: 0.5 g.

1.1-Diphenyl-2-mercapto-2-phenylmercapto-äthylen (XVII).

7 g 1.1-Diphenyl-2-phenylmercapto-2-chlor-äthylensulfid (VIII) wurden in 100 ccm Äther teils gelöst, teils suspendiert. Dann fügte man stark aktiviertes Aluminium-amalgam (dargestellt wie oben), sowie einige Tropfen Wasser hinzu und sorgte für eine sehr lebhaftere Wasserstoff-Entwicklung. Man beobachtete, daß die ursprünglich farblose Lösung eine gelbe Farbe annahm, und daß die feste organische Phase nach und nach in Lösung ging. Nach 15-stdg. Stehen bei 15° hatten sich in der Regel Krystalle der in der Überschrift genannten Verbindung abgeschieden; weitere Mengen fanden sich in der Mutterlauge (Einengen im Vakuum). Es ist schädlich, die Reaktion zu lange fortzusetzen, sie muß spätestens unterbrochen werden, wenn die gelbe Färbung der Lösung sich aufhellt. So wurde Verbindung XVII erhalten, farblose Krystalle aus heißem Benzin (Sdp. 70–80°), leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther, Schmp. 112°. Die Substanz gibt die Rheinboldtsche Reaktion (braunrote Farbe in Eisessig mit Natriumnitrit) und entfärbt die chloroformische Bromlösung sofort. Wird Verbindung XVII (in Alkohol) mit wäßriger Bleiacetat-Lösung versetzt, so bildet sich ein gelber Niederschlag.

4.667 mg Sbst.: 12.860 mg CO<sub>2</sub>, 2.16 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1180 g Sbst.: 0.1694 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.4038 g Sbst. in 24.04 g Benzol: Δ = 0.262°.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 74.94, H 5.04, S 20.02, Molgew. 320.25.  
Gef. „ 75.15, „ 5.18, „ 19.72, „ 320.

Mit Schwefelsäure verseift, lieferte die Substanz (ebenso wie der Diphenyl-thion-essigsäure-phenylester) Diphenyl-essigsäure vom Schmp. 146° und Thio-phenol, das als Diphenyldisulfid isoliert wurde.

## 217. N. D. Zelinsky und A. N. Titowa: Oxydation des Cyclohexadiens mit Permanganat, Benzopersäure und freiem Sauerstoff.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 15. April 1931.)

Es war das Ziel dieser Arbeit, den Cyclohexan-erythrit (Cyclohexan-tetrol-1.2.4.5) von bestimmter Konstitution zu gewinnen und seine Beziehung zu dem von v. Lippmann<sup>1)</sup> aus dem Saft der Zuckerrübe abgeschiedenen cyclischen Erythrit festzustellen. Zu diesem Behufe gingen wir von dem 1.4-Cyclohexadien<sup>2)</sup> aus, das wir durch Oxydation mit Permanganat in einen 4-wertigen Alkohol überführten.

144 g *cis*-Chinit (Cyclohexandiol-(1.4), von Poulenc Frères), Schmp 102°, wurden mit frisch geschmolzenem Kaliumbisulfat (2 Mol. auf 1 Mol. Chinit) gemischt und in einem mit einem kleinen Dephlegmator versehenen

<sup>1)</sup> B. 34, 1161 [1901].

<sup>2)</sup> vergl. Zelinsky und Gorsky: „Zur Kenntnis der isomeren Dihydro-benzole und des optisch-aktiven Dihydro-toluols“, B. 41, 2479 [1908].

Kolben über rußender Flamme erwärmt. Die Destillation des entstehenden Kohlenwasserstoffes ist sehr langsam durchzuführen. Das Destillat, dessen Hauptmenge bei 80—100° übergeht, wird in einem in einem Kältegemisch befindlichen Scheidetrichter gesammelt. Nach beendeter Reaktion wird das Destillat von der Wasser-Schicht getrennt, mit Alkali gewaschen und mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet.

Nach sorgfältiger Fraktionierung bei 760 mm Druck wurden Fraktionen von folgenden Brechungsexponenten gesammelt:

I. 85—86,2°,  $n^{20} = 1.4748$ ; II. 86,2—87,2°,  $n^{20} = 1.4745$ ; III. 87,2—88,2°,  $n^{20.5} = 1.4742$ ; IV. 89—90°,  $n^{20.5} = 1.4730$ .

Die Ausbeute an Cyclohexadien beträgt 40%.

Außer diesen Fraktionen werden auch höher siedende Anteile gewonnen, und zwar: vom Sdp. 164—166°, 743 mm, der einen ungesättigten Alkohol, das  $\Delta^3$ -Cyclohexenol-(1) (I), darstellt, und vom Sdp. 119—121°, 14 mm, der nicht näher studiert wurde.

Als wasser-entziehendes Mittel wurde auch wasser-freies Magnesiumsulfat angewandt (2 Mol. auf 1 Mol. Chinit); wurde dieses Gemisch unter den oben beschriebenen Bedingungen aufgearbeitet, so war die Ausscheidung von Schwefelwasserstoff und etwas Schwefel zu bemerken. Nach der Fraktionierung über metallischem Natrium (755 mm) wurden folgende Fraktionen erhalten: I. 80—81°,  $n^{19} = 1.4745$ ; II. 81—84,5°,  $n^{19} = 1.4769$ ; III. 84,5 bis 87°,  $n^{19} = 1.4761$ . Die Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff erreicht auch hier 40%<sup>3)</sup>, nur mit dem Unterschied, daß in diesem Falle in dem gewonnenen Gemisch der Cyclohexadiene das niedriger (bei 80,5°) siedende 1,3-Cyclohexadien vorherrscht.

Behandelt man den Chinit mit der halben Menge Kaliumbisulfat oder Magnesiumsulfat, so erhält man hauptsächlich  $\Delta^3$ -Cyclohexenol-(1), neben einer geringen Menge Kohlenwasserstoff. Nach 3-maligem Umdestillieren über frisch geschmolzenem Kaliumcarbonat siedete das Cyclohexenol unter 763 mm bei 164—164,5°.

0.1805 g Sbst.: 0.4845 g CO<sub>2</sub>, 0.1632 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 73.41, H 10.28. Gef. C 73.18, H 10.11.

$d_4^{23} = 0.9845$ ;  $n^{22} = 1.4851$ ;  $M_D = 28.55$ , ber. für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O  $\bar{M} = 28.76$ .

Zum Vergleich seien auch die entspr. Daten früherer Autoren für diesen Alkohol angeführt:

Baeyer<sup>4)</sup>, Sdp. 163° (716 mm);

Senderens<sup>5)</sup>, Sdp. 165—166° (750 mm),  $d^{10} = 0.993$ ;

Lindemann u. Baumann<sup>6)</sup>, Sdp. 61° (19 mm);

Sabetay u. Bléger<sup>7)</sup>, Sdp. 160—164° (761 mm);

Ipatjew<sup>8)</sup>, Sdp. 161—167°;

Zelinsky u. Titowa, Sdp. 164—164,5° (762 mm),  $d_4^{23} = 0.9845$ ,  $n^{22} = 1.4851$ .

<sup>3)</sup> Spätere Versuche zeigten, daß wenn man die Zersetzung des Chinitis so durchführt, daß der entstehende Kohlenwasserstoff mittels eines Kohlensäure-Stroms sofort aus der Reaktionssphäre entfernt wird, die Ausbeute an Cyclohexadien bis auf 65% gesteigert werden kann.

N. Zelinsky.

<sup>4)</sup> A. 278, 97 [1893].

<sup>5)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 180, 790 [1925].

<sup>6)</sup> A. 477, 81 [1929].

<sup>7)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 47, 463 [1930].

<sup>8)</sup> B. 43, 3384 [1910].

Die Fraktion des 1,4-Cyclohexadiens vom Sdp. 85–87° (760 mm) oxydierten wir mit 1-proz. Permanganat-Lösung (2 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs). Wegen der großen Flüchtigkeit des Cyclohexadiens und seiner Fähigkeit zur Autoxydation durch den Sauerstoff der Luft wurde die Oxydation in einem gut geschlossenen Gefäß in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Die auf 0° abgekühlte Kaliumpermanganat-Lösung wurde durch einen Tropftrichter in solchem Tempo zugegeben, daß die Temperatur im Reaktionsgemisch nicht über 0° stieg.

Nach beendeter Reaktion, Abscheidung des Mangandioxyds und Sättigung der wäßrigen Lösung mit Kohlensäure ergab die Destillation mit Wasserdampf keine flüchtigen Oxydationsprodukte. Nach dem Abdampfen der alkalischen Lösung auf dem Wasserbade schieden sich große, farblose Krystalle aus, die aus Wasser umgelöst wurden. Die so gewonnenen 6-eckigen Prismen erinnerten der Form nach an Erythrit und schmeckten ziemlich süß. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> + 2 aq.

0.4993 g Sbst. (bei 100° getrockn.): 0.0923 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 19.58. Gef. H<sub>2</sub>O 19.12

Diese Krystalle verwittern leicht an der Luft, wodurch auch die nicht volle Übereinstimmung der Resultate unserer Wasser-Bestimmung mit der Formel zu erklären ist. Die Oxydation des 1,4-Cyclohexadiens mit Permanganat gab eine ganz befriedigende Ausbeute an Cyclohexan-erythrit; dieser schmolz wasser-frei bei 241–242°, färbte sich aber schon bei 216° schwach gelb.

0.1334 g Sbst.: 0.2390 g CO<sub>2</sub>, 0.1016 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 48.61, H 8.17. Gef. C 48.84, H 8.51.

Es ist möglich, daß unser Erythrit eine racemische Form des optisch aktiven cyclischen Erythrits vom Schmp. 224° darstellt, der von v. Lippmann aus dem Saft der Zuckerrübe isoliert wurde.

Das nach dem Abscheiden der Krystalle hinterbliebene, nicht krystallisierende Produkt, eine dickflüssige, ölige Substanz, wurde in die Acetylverbindung übergeführt. Nach 2-stdg. Erwärmen mit dem Doppelten der theoretischen Menge frisch umdestillierten Essigsäure-anhydrids wurde der Überschuß des letzteren im Vakuum abgetrieben, das erhaltene Produkt mit Wasser und schwacher Sodalösung behandelt und mit Äther extrahiert, wonach der über Natriumsulfat getrocknete und eingeengte Auszug Krystalle und einen öligen Rückstand ergab. Die Krystalle ließen sich durch Umkrystallisieren aus Aceton in zwei Fraktionen um Schmp. 52–54° bzw. 168° zerlegen.

0.1397 g Sbst. vom Schmp. 52–54°: 0.2772 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O.

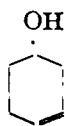
C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 53.14, H 6.37. Gef. C 53.6, H 6.92.

Es handelt sich demnach um das Tetraacetylderivat C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(O.CO.CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> des cyclischen Erythrits (II). Die Hauptmasse der Krystalle vom Schmp. 168° bestand ebenfalls aus dem Tetraacetylderivat dieses Erythrits.

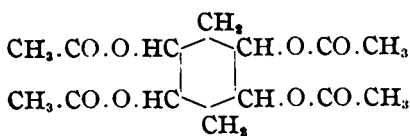
0.1142 g Sbst. vom Schmp. 168°: 0.2227 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.009 g Sbst. in 0.1052 g Campher: Δ = 10.9°. Gef. C 53.19, H 6.85. Molgew. 314 (ber. für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> 316).

Das ölige Produkt der Acetylierung wurde im Vakuum (2 mm) abdestilliert und ging bei 220–240° über. Es ist in Wasser gut löslich, auch

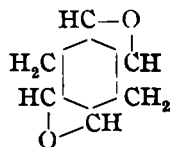
in Aceton, Ligroin, Äther, absol. Alkohol und Chloroform. Nach monatelangem Stehen beginnt es allmählich zu krystallisieren; auf dem Tonteller



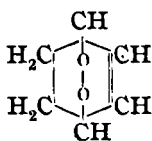
I.



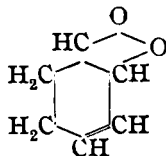
II.



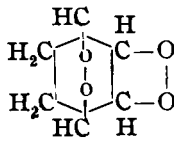
III.



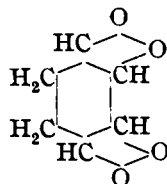
IV.



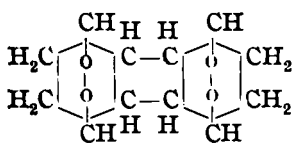
IVa.



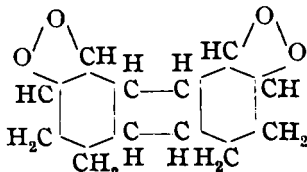
V.



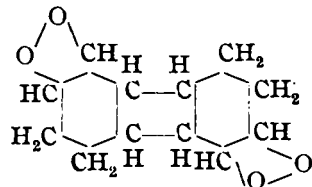
Va.



VI.



VII.



VIIa.

abgepreßt und aus Alkohol umgelöst, schmelzen diese Krystalle bei 101°. Auch sie erwiesen sich als Tetraacetylderivat des cyclischen Erythrits.

0.1721 g Subst.: 0.3354 g CO<sub>2</sub>, 0.1021 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 53.14, H 6.37. Gef. C 53.15, H 6.64.

Da wir einmal den oben erwähnten, ungesättigten Alkohol von cyclischer Struktur zur Verfügung hatten, schien es uns von Interesse zu sein, auch den 3-wertigen cyclischen Alkohol, das zugehörige Cyclohexantriol, darzustellen. Die Lage der OH-Gruppen in den bereits bekannten Cyclohexantriolen ist 1.2.3 und 1.2.4. Aus dem Δ<sup>3</sup>-Cyclohexenol beabsichtigten wir zunächst das Alkohol-oxyd und dann das entspr. Cyclohexantriol zu gewinnen. Durch Oxydation sowohl mittels Benzopersäure als mittels Permanganat-Lösung wurde jedoch direkt der 3-wertige Alkohol erhalten, da das Oxyd des Δ<sup>3</sup>-Cyclohexenols schon während seiner Entstehung leicht Wasser anlagert. Der so gewonnene Alkohol ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Äther schmolz das Cyclohexantriol bei 122°, wobei Erweichen schon bei 104° eintrat.

0.1077 g Subst.: 0.2135 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 54.5, H 9.16. Gef. C 54.31, H 9.04.

In nachstehender Tabelle sind die Eigenschaften der bekannten Trioxy-hexamethylene (Cyclohexantriole) zusammengefaßt:

- Sabatier u. Mailhe<sup>9)</sup>, 1.2.3 (OH), Schmp. 67°, hygroskopisch;  
 Wislicenus<sup>10)</sup>, 1.3.5 (OH), Schmp. 184—185°, verliert bei 85° die hygroskopische Feuchtigkeit, süß;  
 Kötze u. Richter<sup>11)</sup>, 1.2.3 (OH), Schmp. 108°;  
 Zelinsky u. Titowa, 1.2.4 (OII), Schmp. 122°, Erweichen bei 104°, süß.

Parallel mit den beschriebenen Oxydationsversuchen mit Kaliumpermanganat am 1.4-Cyclohexadien wandten wir die Reaktion von Prileshajew<sup>12)</sup> zur Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs an; wir glaubten, so daß Dioxyd zu erhalten, durch dessen Hydratation man zu einem Cyclohexan-erythrit kommen müßte, welcher letzterer identisch oder stereoisomer mit dem beschriebenen cyclischen Erythrit sein könnte.

Das Cyclohexadien vom Sdp. 84—85° wurde mit einer Chloroform-Lösung von Benzopersäure oxydiert, die 0.5—0.7% aktiven Sauerstoff enthielt. Der Kohlenwasserstoff wurde mit der Benzopersäure über Nacht stehengelassen. Nach beendeter Reaktion wurde die entstandene Benzoesäure mit Kalilauge neutralisiert; die Chloroform-Lösung des Oxydationsproduktes mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und dann im Vakuum fraktioniert: 1. 25 mm, 85—86°: flüssige Fraktion; 2. 20 mm, 104°: krystallin. Produkt; 3. 11 mm, 108—120°: krystallin. Produkt. Da diese Fraktionen sehr flüchtig sind, wurden die Vorlagen mit Kohlensäure-Schnee und Alkohol gekühlt.

Aus der Ligroin-Lösung wurden Krystalle vom Schmp. 110° erhalten, die gut in Äther und Wasser, schwer in Alkohol löslich waren und sich als das erwartete Cyclohexadien-dioxyd-(1.2,4.5) (III) erwiesen.

0.1168 g Sbst.: 0.2765 g CO<sub>2</sub>, 0.0763 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 64.25, H 7.20. Gef. C 64.55, H 7.31.

Das Dioxyd vom Schmp. 110° wurde im zugeschmolzenen Rohr mit einem Überschuß an Wasser erwärmt, das Hydratationsprodukt aus dem Wasserbade eingengt und im Trockenschrank bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet; es schmolz dann bei 195° unter schwacher Zersetzung.

0.1637 g Sbst.: 0.2610 g CO<sub>2</sub>, 0.1263 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. Ber. C 43.34, H 8.49. Gef. C 43.38, H 8.63.

In diesem Körper haben wir somit ein recht beständiges Monohydrat des Cyclohexan-erythrits vor uns, welches diesen von dem mittels Kaliumpermanganats gewonnenen Cyclohexan-erythrit unterscheidet.

Da unser Dioxyd sich als in Wasser leicht löslich erwies, konnte man erwarten, daß eine gewisse Menge desselben in der alkalischen Lösung bei der Behandlung der Chloroform-Lösung des Reaktionsproduktes mit Ätzkali zurückgeblieben war. Die alkalische Lösung wurde deshalb mehrfach mit Äther extrahiert, wodurch auch tatsächlich eine neue Menge des krystallinen Dioxyds vom Schmp. 110° gewonnen wurde.

Die niedrig siedende flüssige Fraktion 85—86° (25 mm) kommt in ihrer Zusammensetzung dem Dioxyd nahe, unterscheidet sich aber, wie auch die

<sup>9)</sup> Ann. Chim. Phys. [8], 16, 92 [1909].

<sup>10)</sup> B. 27, 358 [1894].

<sup>11)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 111, 387 [1925].

<sup>12)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 42, 1396 [1910], 44, 613 [1912].

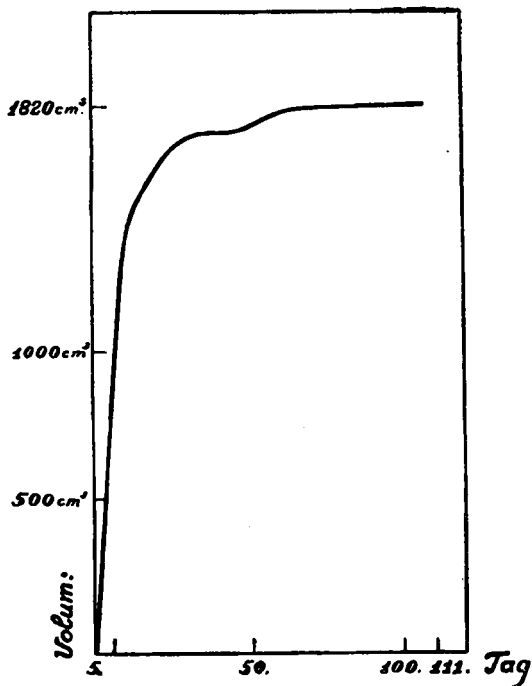
analysierten Krystalle des Dioxyds, durch große Flüchtigkeit, was sich schon beim Abwägen der Analysen-Substanz bemerkbar macht.

Aus den obigen Daten erhellt, daß die Oxydation des 1.4-Cyclohexadiens mit Kaliumpermanganat zur Bildung eines Cyclohexan-erythrits vom Schmp. 241–242° führt, während man bei der Oxydation desselben Cyclohexadiens mit Benzopersäure ein Dioxyd erhält, welches sich durch Hydratation in ein recht beständiges Monohydrat eines mit dem obigen stereoisomeren Cyclohexan-erythrits verwandeln läßt.

Die in Angriff genommene Untersuchung bringt den von uns dargestellten 4-wertigen Alkohol in genetische Beziehung zum natürlichen Inosit, was noch größeres Interesse erregt. Vielleicht gelingt es, aus der racemischen Form unseres Cyclohexan-erythrits die optischen Antipoden zu gewinnen. Der natürliche Inosit und der 4-wertige cyclische Alkohol, die von v. Lippmann aus dem Saft der Zuckerrübe gewonnen wurden, sind optisch aktiv, obgleich sie, wie der synthetische Cyclohexan-erythrit, kein asymmetrisches C-Atom enthalten.

#### Autoxydation des 1.3-Cyclohexadiens.

Der Versuch wurde nach dem von Zelinsky und Borissow<sup>13)</sup> bei der Autoxydation von Cyclohexen angewandten Verfahren durchgeführt. 1.3-Cyclohexadien könnte bei der Autoxydation durch Anlagerung von 1 bzw. 2 Mol. Sauerstoff je zwei Körper (IV und IVa bzw. V und Va) geben. Zur Entscheidung dieser Frage wurden 11.83 g nochmals destilliertes 1.3-



Cyclohexadien vom Sdp. 81 bis 82° (760 mm) und  $n_D^{20}$  1.4788 in Arbeit genommen. Anfangs ging die Aufnahme von Sauerstoff, wie aus der nebenstehenden Kurven-Zeichnung ersichtlich, sehr rasch von statten. Die Kinetik der O-Aufnahme durch das 1.3-Cyclohexadien unterscheidet sich mithin scharf von der Autoxydation des Cyclohexens. Im letzteren Falle wird, wie Zelinsky und Borissow beobachteten, die Oxydation zunächst durch den passiven Widerstand gehemmt; nach einiger Zeit aber tritt eine Beschleunigung des Autoxydationsprozesses ein, um alsdann allmählich wieder eine Verzögerung zu erleiden und schließlich an einem bestimmten Punkte ihre Grenze zu erreichen. Die beistehende

<sup>13)</sup> B. 63, 2362 [1930].

Zeichnung, welche die O-Aufnahme des 1.3-Cyclohexadiens während der ganzen Versuchsdauer veranschaulicht, zeigt dagegen sofort einen starken Anstieg der Kurve; am Ende des 8. Tages war 11 Sauerstoff aufgenommen, dann verlief die O-Aufnahme immer langsamer und hörte nach etwa 75 Tagen ganz auf.

Das Oxydationsprodukt wurde zwecks Entfernung des intakt gebliebenen Cyclohexadiens in einen Exsiccator über Schwefelsäure gebracht; konstantes Gewicht trat aber erst nach mehreren Monaten ein. Das Material bildete dann eine dickflüssige, bernsteingelbe, einem Lack sehr ähnliche Masse, die mit Guajakharz in Gegenwart von Ferrosalzen intensiv reagierte, was für Superoxyde vom Oxydase-Typus charakteristisch ist.

Die Analyse dieses Produktes ergab nach 1 $\frac{1}{2}$ -jährigem Aufbewahren über Schwefelsäure ohne Luft-Zutritt: 0.2629 g Subst.: 0.6166 g CO<sub>2</sub>, 0.1801 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 64.22, H 7.22. Gef. C 63.96, H 7.66.

Hieraus folgt, daß das von uns gewonnene Superoxyd das Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Sauerstoff an 1 Mol. 1.3-Cyclohexadien darstellt, während die dicke, harzartige Konsistenz dafür spricht, daß es durch Kondensation von wenigstens 2 Mol. an den Stellen der doppelten Bildung entsteht, so daß die wahrscheinliche Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> sein muß, welcher die Konstitutionsformeln VI und VII bzw. VIIa entsprechen würden.

Den Bildungs-Mechanismus kann man sich so vorstellen, daß gleich nach der Anlagerung von 1 Mol. Sauerstoff an das 1.3-Cyclohexadien eine Kondensation stattfand. Wie ist nun aber zu erklären, daß die Autoxydation des 1.3-Cyclohexadiens nach der Aufnahme von 1800 ccm Sauerstoff aufhört?

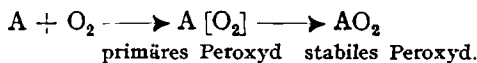
Wir haben in dem betr. Versuch absichtlich von Katalysatoren abgesehen, die als Beschleuniger (prooxygènes) oder Verzögerer (antioxygènes) nach der Terminologie von Moureu fungieren könnten. Als Katalysator könnte aber auch Wasser wirken, da wir uns bei der Oxydation eines zwar getrockneten, aber nicht absolut trocknen Sauerstoffs bedienten. Anfangs hat somit das Wasser den Prozeß beschleunigt, ihn dann aber nach 75 Tagen endgültig gehemmt. Wirkte nun das Wasser als Katalysator, so haben wir auch die Umkehrung seiner Wirkung schon während des Versuchs festgestellt: Anfangs hatten wir es dann mit der Wirkung eines Beschleunigers und später mit der eines Verzögerers zu tun. Moureu und seine Mitarbeiter<sup>14)</sup> beobachteten eine ähnliche Erscheinung u. a. bei der Oxydation des Acroleins in Gegenwart von Jod und dessen Verbindungen, von denen einige zunächst ebenfalls beschleunigend wirken, wonach aber eine Umkehrung der Wirkung eintritt. Moureu hat auch nachgewiesen, daß die Verzögerer der Oxydation unter den Substanzen zu suchen sind, die leicht selbst der Oxydation unterliegen.

Die Reaktion zwischen 1.3-Cyclohexadien, Sauerstoff und Wasser könnte unter unseren Versuchs-Bedingungen eine gewisse Menge Wasserstoffsuperoxyd ergeben, das zu einem bestimmten Zeitpunkt die Autoxydation des Kohlenwasserstoffs zum Stillstand bringt. Soll nun als Verzögerer eine Substanz fungieren, die selbst oxydierend wirken kann, so muß

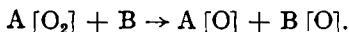
<sup>14)</sup> Moureu, Dufraisse, Panier des Touches, Badoche, Lotte, Bull. Soc. chim. France [4] **31**, 1152 [1922], **35**, 1564, 1572, 1591 [1924]; Journ. chem. Soc. London **128**, 1 [1925].

dies gerade das Wasser sein, das mit der Erhöhung des energetischen Potentials in  $H_2O_2$  übergeht.

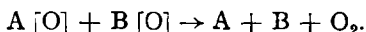
Erinnern wir uns des Moureuschen Schemas:



Das Antioxygen B tritt in die Reaktion ein, indem es die Dissoziation des primären Superoxyds katalysiert und neue, aktiven Sauerstoff enthaltende, sauerstoff-ärmere Superoxyde bildet:

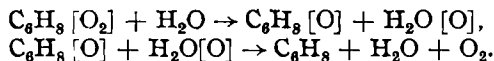
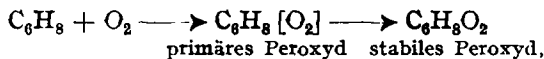


Aber die entstandenen Superoxyde stellen Antagonisten dar, die freien Sauerstoff auszuschleiden bestrebt sind:

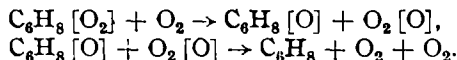


Somit kehrt alles zum Anfangszustand zurück, und zwar wegen der Anwesenheit des Antioxygens.

Falls in unserem Versuch Wasser als solches Antioxygen wirkt, so muß die Autoxydation des 1,3-Cyclohexadiens in einem gewissen Moment aufhören infolge der Umkehrbarkeit der Wirkung des Katalysators (Wasser):



Auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß der Sauerstoff selbst bei seiner Umwandlung in Ozon die weitere Oxydation des Cyclohexadiens hemmt, wie dies bei der Oxydation des Phosphors mit Sauerstoff der Fall ist:



Somit findet die negative Katalyse ihren Ausdruck in der Reaktion des intermediär gebildeten Superoxyds  $B [O]$  mit  $A [O]$ , während die positive Katalyse in der Reaktion desselben Superoxyds mit  $A$  zum Ausdruck kommt:

