

säure-anhydrid sofort eine tiefe Violettfärbung und mit Ferrocyanwasserstoffsäure einen flockigen Niederschlag. Bei der  $\text{SO}_4\text{H}_2$ -Behandlung des natürlichen Cedrens löste sich mehr als die Hälfte und hinterließ bei der Wasserdampf-Destillation den unflüchtigen polymeren Kohlenwasserstoff.

Freiburg i. B., 23. April 1935.

## 210. W. Treibs: Über die Autoxydation $\alpha, \beta$ -ungesättigter Ketone, VIII. Mitteil.: Die Rolle der Superoxyde als Zwischenprodukte.

(Eingegangen am 24. April 1935.)

Wie bereits früher<sup>1)</sup> mitgeteilt, erfolgt die Autoxydation  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Ketone in alkalisch-alkoholischer Lösung derart, daß aus dem primären Additionsprodukt von molekularem Sauerstoff an das Keton  $\text{H}_2\text{O}_2$  abgespalten wird, und daß dieses  $\text{H}_2\text{O}_2$  unverändertes Keton in die Ketoxydo-Verbindung überführt. Obwohl Superoxyde in geringer Menge bei der Darstellung der Ketoxyde festgestellt waren, gelang es zunächst nicht, sie in reinem Zustand abzufangen, da sie sich unter dem katalytischen Einfluß des Alkalis in die Ketoxyde umlagerten. Ein früher erwähntes Superoxyd des Piperitons<sup>2)</sup>  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  erwies sich bei der quantitativen Titration des aktiven Sauerstoffs als Gemisch von viel Ketoxyd mit wenig Superoxyd.

Als die Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf die alkohol. Lösung des 3.5-Dimethyl-cyclohexenons<sup>3)</sup>  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$  (I) in Gegenwart von Ammoniak statt Alkali



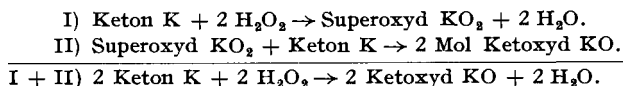
vorgenommen wurde, schied sich das gut kristallisierte, völlig reine  $\text{NH}_3$ -Salz des Keton-superoxydes  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2, \text{O}_2, \text{NH}_3$  aus. Beide neu angelegte Sauerstoffatome des aus diesem Salz mittels Essigsäure in Freiheit gesetzten viscosen Superoxyds sind mittels KJ-Lösung titrierbar. Bei Abwesenheit von Wasser ist das  $\text{NH}_3$ -Salz beständig. Trocken erhitzt, schmilzt es bei  $88^\circ$  unter stürmischer  $\text{NH}_3$ -Abspaltung, jedoch ohne Explosion, zu einem viscosen Produkt, das im Vakuum oberhalb  $200^\circ$  unt. Zers. siedet. Beim Erhitzen mit Wasser geht die eine Hälfte in Ketoxyd, die andere in einen hochsiedenden Körper über. Läßt man in Gegenwart von Alkali 1 Mol. des Salzes auf die alkohol. Lösung von 1 Mol. Dimethyl-cyclohexenon einwirken, so erfolgt eine Oxydo-reduktion, indem 2 Mol. der Keto-oxydo-Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  entstehen. Analog wirkt das Superoxyd-Salz auch auf andersartige  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone ein, wobei naturgemäß ein Gemisch der beiden Oxyde erhalten wird. Da das freie Superoxyd sich gegen Brom gesättigt verhält, kommt ihm vielleicht die Formel II zu.

<sup>1)</sup> B. 66, 1483 [1933].

<sup>2)</sup> B. 66, 611 [1933].

<sup>3)</sup> A. 281, 94 [1894].

Bei der Autoxydation  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter Ketone und bei der Darstellung ihrer Oxyde spielen demnach die Superoxyde die Rolle von Katalysatoren, wie folgende beiden Gleichungen veranschaulichen:

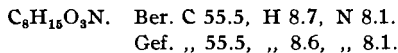


Da die Ketone durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ , auch bei Abwesenheit von Alkali, langsam in die Superoxyde und Ketoxyside übergeführt werden, so sind die Voraussetzungen für obigen Autoxydations-Ablauf auch bei Naturprozessen gegeben.

### Beschreibung der Versuche.

$\text{NH}_3$ -Salz des Superoxyds: Zur Lösung von 50 ccm Dimethyl-cyclohexanon in 150 ccm Methanol wurden 35 ccm konz. wäßrige  $\text{NH}_3$ -Lösung und dann in Portionen von je 10 ccm unter Wasser-Kühlung insgesamt 90 ccm 3-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzugefügt. Bei dauernder Kühlung schied sich ein weißes Salz (55 g) ab, das, mit Methanol und Äther gewaschen, bei  $88^\circ$  unter stürmischer  $\text{NH}_3$ -Entwicklung schmolz.

3.116 mg Sbst.: 6.34 mg  $\text{CO}_2$ , 2.39 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.040 mg Sbst.: 0.284 ccm N ( $20.5^\circ$ , 753 mm).



1.053 g Salz wurden zu 35 ccm 20-proz. Essigsäure gefügt und mit einer Lösung von 2 g Jodkalium in wenig Wasser versetzt. Das beim Schütteln des ölig abgeschiedenen Superoxyds mit der darüberstehenden Flüssigkeit sich langsam abscheidende Jod wurde mit *n*-Natriumthiosulfat titriert. Beim Endpunkt der Titration war alles Superoxyd in Lösung gegangen. Verbrauch: 24.5 ccm *n*-Thiosulfat, entspr. 4.02 Grammatomen Jod pro Mol (= 173 g)  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}$ .

Umsetzung des Superoxyds mit Dimethyl-cyclohexanon: Zur Lösung von 6.2 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.) Dimethyl-cyclohexanon in 30 ccm Methanol wurden 8.7 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.)  $\text{NH}_3$ -Salz gefügt, dann wurde unter Schütteln eine Lösung von 5 g Ätzkali in 20 ccm Methanol hinzugesetzt und nach 3-stdg. Stehen kurze Zeit auf  $30^\circ$  erwärmt. Das einheitliche Reaktionsprodukt zeigte alle Eigenschaften und Reaktionen der Keto-oxydo-Verbindung: Sdp. 212—214;  $d^{20} = 1.023$ ;  $n_D = 1.4650$ .

Freiburg i. B., 23. April 1935.