

gelbe Nadeln vom Schmp. 140—141°, die, gemischt mit dem Äthyläther des natürlichen Phenols aus Byak-Angelicin vom Schmp. 212°, keine Depression des Schmelzpunktes zeigten.

3.827 mg Subst.: 9.084 mg CO<sub>2</sub>, 1.66 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 64.59, H 4.65. Gef. C 64.38, H 4.85.

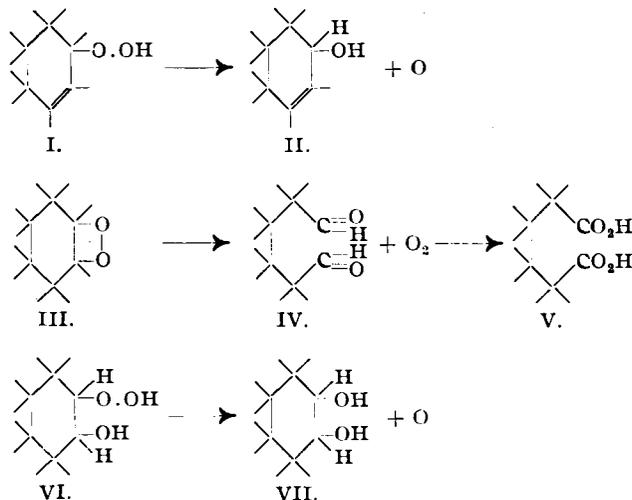
Wir sprechen der Nippon Gakuzyutu Sinkokai (Japan. Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) für finanzielle Unterstützung unseren besten Dank aus.

### 235. Heinrich Hock und Konrad Gänicke: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen: Über Cyclohexen-peroxyd, insbesondere seine Zersetzung durch Alkalien (II. Mittel.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 1. Juni 1938.)

In jüngster Zeit ist es H. Hock und O. Schrader<sup>2)</sup> gelungen, aus Cyclohexen durch Autoxydation mit molekularem Sauerstoff Cyclohexen-peroxyd in größeren Mengen in reinem Zustand herzustellen und seine Eigenschaften, sein grundsätzliches Verhalten bei der Reduktion mit Natriumsulfit sowie bei der Einwirkung von verdünnten Säuren und Alkalien aufzuklären.



Die Reduktion des Peroxyds (I) zu Cyclohexen-(1)-ol-(3) (II) ist ein Beweis für das Vorhandensein eines einseitig substituierten, zur Salzbildung befähigten Wasserstoffperoxydes<sup>3)</sup>, während sich der bei der Zersetzung mit

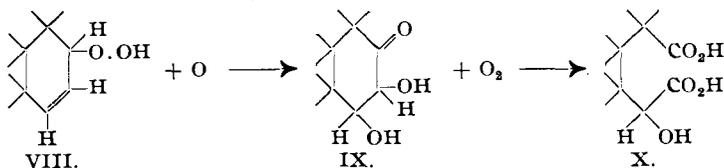
<sup>1)</sup> I. Mittel. vergl. B. 66, 61 [1933].

<sup>2)</sup> Naturwiss. 24, 159 [1936]; Angew. Chem. 49, 565 [1936]; Öl und Kohle 13, 697 [1937].

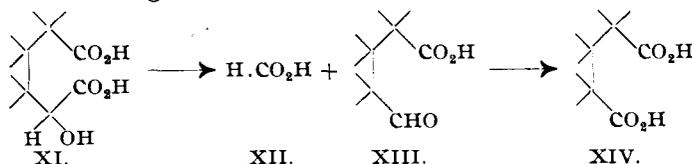
<sup>3)</sup> R. Criegee, A. 522, 84 [1936].

verdünnter Schwefelsäure neben dem Gemisch der stereoisomeren 1.2.3-Hexantriole bildende Cyclopentenaldehyd wohl nur aus der gleichzeitig vorliegenden bicyclischen Peroxydform (III) erklären lassen dürfte, die überdies durch die teilweise Bildung von Adipinsäure (V) bei der Zersetzung mit Lauge eine weitere Stütze erfährt. Das ebenfalls bei der Laugezersetzung in geringer Menge gebildete *trans*-Cyclohexan-diol-(1.2) (VII) läßt sich wohl am einfachsten aus der dritten bei Gegenwart von Wasser außerdem noch vorliegenden Peroxyd-Form (VI) ableiten, die man als Hydrat der oben genannten Hydroperoxyd-Form (I) auffassen kann.

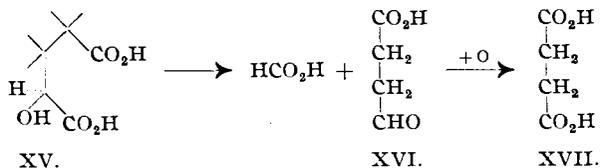
Unsere weiteren Untersuchungen sollten die alkalische Zersetzung des Cyclohexen-peroxyds in bezug auf die hierbei entstehenden Produkte noch eingehender aufklären, um Anhaltspunkte über den Reaktionsmechanismus sowie weiteren Aufschluß über die konstitutionellen Fragen zu gewinnen. Wie schon früher angegeben, tritt bei der Behandlung des Peroxyds mit verdünnter Natronlauge eine Disproportionierung ein, indem aus etwa 5 Mol. Peroxyd 3 Mol. Hexenol und etwa 2 Mol. Säuren, in der Hauptsache zweibasische Säuren, gebildet werden. Aus dem Gemisch der gebildeten Säuren konnte seinerzeit Adipinsäure isoliert und identifiziert werden, wobei, wie bemerkt, ihre Bildung auf die bicyclische Peroxyd-Form zurückgeführt worden war. Durch die eingehendere Untersuchung und Aufarbeitung des gebildeten Säuregemisches, das im übrigen sehr erhebliche Trennungsschwierigkeiten bereitete, gelang es, über den Weg der entsprechenden Methylester eine Reihe weiterer Säuren zu isolieren und eindeutig zu bestimmen. Wenn damit das komplizierte Säuregemisch auch nicht restlos in allen seinen Bestandteilen erfaßt worden ist, so dürften durch die Untersuchungen zum mindesten die Haupttypen der gebildeten Säuren festliegen: Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und  $\alpha$ -Oxy-adipinsäure. Die ersten Oxydationsstufen des Peroxyds, die durch Haltepunkte gekennzeichnet sind, finden ihren Ausdruck in der Bildung von Adipinsäure (III—V) und  $\alpha$ -Oxy-adipinsäure (VIII—X), deren Entstehung sich jeweils zwanglos aus den beiden nebeneinander bestehenden Peroxydformen ableiten läßt.



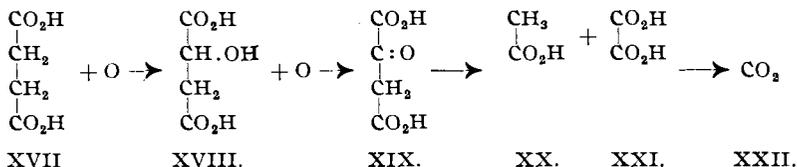
Während bekanntlich die Adipinsäure gegen oxydierende Mittel weitgehend beständig ist und daher angenommen werden kann, daß sie ein stabiles Endprodukt darstellt, unterliegt die  $\alpha$ -Oxy-adipinsäure, wenigstens zum Teil, weiteren Veränderungen, als deren Ergebnis die oben mit aufgeführten Säuren zu betrachten sind. Als wahrscheinlich kann hierbei etwa der folgende Reaktionsverlauf angenommen werden:



Der Säurealdehyd (XIII) wird durch weiteren Peroxyd-Sauerstoff zu Glutarsäure (XIV) oxydiert. Den zum Teil noch fortschreitenden oxydativen Abbau kann man sich so vorstellen, daß  $\alpha$ -Oxy-glutarsäure (XV) gebildet wird, die, analog der  $\alpha$ -Oxy-adipinsäure (XI), Ameisensäure abspaltet und über den Aldehyd XVI in Bernsteinsäure (XVII) übergeht:



Die Bernsteinsäure könnte nun ihrerseits wiederum weiter oxydiert werden, zunächst zu Äpfelsäure (XVIII), die alsdann, ähnlich wie bei ihrer Oxydation mit Permanganat, in Oxalessigsäure (XIX) übergeht. Letztere zerfällt alsdann in Essigsäure (XX) und Oxalsäure (XXI), die anschließend zu Kohlendioxyd (XXII) aboxydiert wird.



Das bei der Fraktionierung der Methylester in geringer Menge erhaltene *trans*-Cyclohexandiol-(1.2) (VII) wurde außerdem auch bei der Aufarbeitung des autoxydierten Hexens festgestellt, so daß bereits hierbei eine derart verlaufene (VI u. VII) Peroxyd-Zersetzung erfolgt sein könnte. Andererseits besteht aber auch die Möglichkeit, daß bei der Autoxydation Cyclohexen und Cyclohexen-peroxyd miteinander unter Aufnahme von Wasser unter Bildung von Cyclohexen-(1)-ol-(3) und *trans*-Cyclohexandiol-(1.2) reagieren. Die Annahme, daß das bei der Laugezersetzung des Peroxydes festgestellte Diol, als Verunreinigung von der Peroxyd-Darstellung herrührend, in das Peroxyd verschleppt worden ist, ist wenig wahrscheinlich.

Die Zersetzung des Peroxyds durch schwächere Alkalien (Soda) führt ebenfalls zu Hexenol, jedoch tritt die Bildung von Säuren dabei sehr stark zurück, indem offenbar aus den zwischendurch entstehenden Oxo-Verbindungen verhältnismäßig mehr Harze entstehen als bei Verwendung von verdünnter Natronlauge. Durch diese wird demnach eine rasche Weiteroxydation der Zwischenprodukte zu Säuren sehr begünstigt.

Sowohl die saure als auch die alkalische Zersetzung des Peroxyds ist hinsichtlich der Einzelheiten des Verlaufs auch insofern von Interesse, als bei der nach längerer Zeit eingetretenen Selbstzersetzung des Peroxyds ganz ähnliche Vorgänge stattgefunden haben dürften. Interessant ist hierbei auch die Bildung von allerdings geringen Mengen von *p*-Chinon.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Cyclohexen-peroxyds.

Die etwa 164 g (2 Mol.) Cyclohexen enthaltenden Schüttelgefäße waren mit einem unter schwachem Überdruck stehenden Sauerstoffvorratsbehälter mit Wasser als Sperrflüssigkeit verbunden. Durch zwischengeschaltete Chlorcalciumtürme wurde der Sauerstoff getrocknet zugeleitet und der Inhalt der Schüttelgefäße vermittlems einer Glühlampe auf etwa 30–40° erwärmt. Eine weitere Beschleunigung der Sauerstoff-Aufnahme durch Katalysatoren wurde nicht angestrebt. Im übrigen zeigte sich, daß ein Zusatz von Peroxyd zum Kohlenwasserstoff die Sauerstoff-Aufnahme beschleunigt, weshalb auch Cyclohexen-Präparate, die schon längere Zeit gestanden hatten, wesentlich schneller oxydiert wurden als frisch destillierte. Da das Cyclohexen metallischen Vorratsgefäßen entstammte, besteht auch die Möglichkeit einer Reaktionsbeschleunigung durch Spuren von Metallen.

Nach einer Schütteldauer von 200 Stdn. wurde die stark peroxydhaltige Lösung durch Destillation im Wasserstrahlvak. vom nicht umgesetzten Cyclohexen befreit und gegen Ende der Destillation leicht (auf etwa 25°) erwärmt. Der in einer mit Kohlensäure gekühlten Vorlage aufgefangene Kohlenwasserstoff wurde erneut zur Oxydation verwendet. Der im wesentlichen aus Cyclohexen-peroxyd bestehende Rückstand wurde einer Hochvakuum-Destillation unterworfen, wobei nach einem kleinen Vorlauf das Peroxyd zwischen 48° und 51° bei 1 mm überging. Ausb. etwa 19% des angewandten Hexens. Etwa 2% des angewandten Hexens verblieben als zäher, peroxydhaltiger, nicht mehr destillierbarer Rückstand. Das erhaltene, reine Peroxyd wurde, sofern es nicht sofort verarbeitet werden konnte, in Quarzgefäßen im Dunkeln aufbewahrt, da Glas die Zersetzung und Polymerisation beschleunigt.

Bei der Destillation des Peroxyds, insbesondere zu Beginn und im Vorlauf, fand sich in geringen Mengen ein fester Körper, der als *trans*-Cyclohexan-diol-(1.2) (Schmp. 103–104°) identifiziert werden konnte.

#### Zersetzung von Cyclohexen-peroxyd mit verdünnter Natronlauge.

100 g Peroxyd werden portionsweise in 1500 ccm 1.5-proz. wäbr. Natronlauge, entsprechend einem Gehalt von etwa 540 ccm 1-n. NaOH, eingegossen. Beim Schütteln geht das Peroxyd nach und nach unter schwacher Gelbfärbung und leichter Erwärmung, die durch Kühlung bei etwa 30° gehalten wird, in Lösung. Gleichzeitig beginnt die Abscheidung des gebildeten Cyclohexen-(1)-ols-(3). Zur Beendigung der Zersetzung läßt man etwa 24 Stdn. stehen und erwärmt schließlich noch einige Zeit auf etwa 30°. Von der angewandten Lauge sind alsdann etwa 320 ccm 1-n. durch die gebildeten Säuren verbraucht worden. Nimmt man die Peroxyd-Zersetzung mit verhältnismäßig konz. Lauge (etwa 8-proz.) vor, so tritt eine gewisse Steigerung der Hexenol-Ausbeute und demgemäß ein Rückgang der gebildeten sauren Anteile ein. Letztere sind jedoch stark dunkel gefärbt und verharzt und daher für weitere Untersuchungen ungeeignet.

Nach beendeter Zersetzung wird die Lösung vom gebildeten Hexenol, das sich größtenteils als Öl am Boden absetzt, durch Ausschütteln mit Äther

befreit. Die Ausbeuten an rohem Hexenol (etwa 52—56 g) ergaben, daß etwa 60—65% des Peroxyds reduziert worden waren. Aus dem rohen Hexenol konnten bei der fraktionierten Destillation im Wasserstrahlvak. etwa 90% an Reinprodukt gewonnen werden, neben etwa 4% Vorlauf und etwa 6% zähflüssigem, noch etwas unzersetztes Peroxyd enthaltendem Rückstand.

Versuche, die Laugezersetzung in bezug auf die gebildeten Säuren einheitlicher zu gestalten, hatten kaum Erfolg; auch unter abgeänderten Bedingungen entstand stets ein kompliziertes Gemisch von Säuren.

#### Veresterung und Trennung der gebildeten Säuren.

Die verbliebene wäßr. Lösung wurde mit 2-n. Schwefelsäure neutralisiert und bei 45° im Wasserstrahlvak. zur Trockne eingedampft. Um die freien Säuren zu erhalten, wurde die sich aus dem Laugeverbrauch von 320 ccm 1-n. ergebende Menge von Schwefelsäure in etwa 50-proz. Lösung unter Kühlung zugegeben, um Zersetzung und Verharzung zu vermeiden. Charakteristisch ist der hierbei auftretende buttersäureartige Geruch. Die in Freiheit gesetzten Säuren wurden teils mit Äther und darauffolgend mit Essigester ausgeschüttelt. Die Äther- und Essigesterlösungen der Säuren wurden nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Lösungsmittel befreit und ergaben folgende Roh-Ausbeuten:

Äthersäuren .....	13—15 g
Essigestersäuren .....	10—12 g
Säuren insgesamt .....	23—27 g

Da sich eine Trennung des Säuregemisches durch fraktionierte Destillation wegen auftretender Zersetzungen und ebenso eine Zerlegung durch Lösungsmittel als undurchführbar erwies, wurden mit Dimethylsulfat die Methyl ester hergestellt und daraus die wichtigsten Fraktionen heraufdestilliert, die nach der Verseifung die angegebenen Säuren lieferten. Später wurde die Methylierung insofern vereinfacht, als die vorherige Isolierung der freien Säuren umgangen und das nach der Hexenol-Entfernung gewonnene Salzgemisch unter Zugabe von Methylalkohol und Dimethylsulfat unmittelbar verestert wurde.

Nach Feststellung des mittleren Äquivalentgewichts der freien Säuren durch Titration einer Probe von etwa 0.1 g wurden diese mit methylalkohol. Kalilauge neutralisiert und anschließend der Veresterung mit dem Doppelten der berechneten Menge Dimethylsulfat unterworfen. Nach 24 Stdn. wurde unter Zusatz von Natriumbicarbonat 1 Stde. auf 60° erwärmt und sodann das Methanol im schwachen Vak. bis auf etwa  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Volumens abdestilliert. Nach Zugabe von Wasser zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade schüttelte man die Ester mit Äther und Essigester aus. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurden die Lösungsmittel, zuletzt im schwachen Vak., abdestilliert. Das erhaltene rohe Estergemisch wurde im Hochvak. im einfachen Fraktionierkolben in drei Rohfraktionen zerlegt, die jeweils für sich unter Verwendung von Widmer-Kolonnen einer Feinfraktionierung im Hochvakuum (0.1 bis 0.5 mm) unterworfen wurden, weil sich herausgestellt hatte, daß die sofortige Feinfraktionierung des Rohestergemisches infolge der längeren Destillationsdauer viel größere Rückstände zur Folge hat.

Bei dieser Aufarbeitung konnten auch geringe Mengen *trans*-Cyclohexan-diol-(1.2) (Schmp. 103—104°) gewonnen werden, und zwar etwa 0.2%, bezogen auf das angewandte Peroxyd. Die Peroxyd-Zersetzung ist ganz allgemein von einer, wenn auch sehr untergeordneten Diol-Bildung begleitet.

Die Aufarbeitung des Gemischs der rohen Methylester, die in einer Menge von etwa 30 g, bezogen auf 100 g Peroxyd, anfielen, ergab:

- 2.0 g Essigsäure- und Ameisensäure-methylester,
- 2.2 g Glutarsäure-methylester (47—48°, 0.5 mm),
- 2.4 g Adipinsäure-methylester (47°, 0.1 mm),
- 10.0 g  $\alpha$ -Oxy-adipinsäure-methylester (97°, 0.5 mm),
- 1.5 g höher siedende, nicht identifizierte Produkte (120—150°, 0.7 mm),
- 6.0 g Destillationsrückstand, schwarz und von zäher Beschaffenheit.

zusammen 24.1 g.

#### Nachweis der sauren Zersetzungsprodukte.

Essigsäure und Ameisensäure: Die beiden Säuren konnten aus dem oben erwähnten Gemisch der mit Äther extrahierten freien Säuren durch Abdestillieren im Wasserstrahlvakuum unter starker Kühlung der Vorlage erhalten und nachgewiesen werden. Die Essigsäure kann also nicht dem bei der Extraktion verwendeten Essigester entstammen. Siedepunkt der herausfraktionierten Ameisensäure 98° (etwa 720 mm). Nachweis durch die reduzierenden Eigenschaften (Abscheidung von Silber durch Zusatz von Silberoxyd). Siedepunkt der herausfraktionierten Essigsäure 114° (etwa 720 mm). Nachweis durch Bildung des Silbersalzes, das nach dem Abkühlen der Lösung auskristallisierte.

Glutarsäure: Der Ester wurde mit methylalkohol. Kalilauge verseift, die überschüssige, nicht zur Salzbildung erforderliche Lauge mit  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure abgestumpft und zur Trockne eingedampft. Zum Rückstand wurde die zur Freisetzung der Glutarsäure berechnete Menge 2-n. Schwefelsäure gegeben, eingedampft und die Säure mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde die rohe Säure in wäbr. Lösung mit Tierkohle erwärmt, die farblose Lösung abfiltriert und sodann eingedampft. Nach einiger Zeit kristallisierte die zunächst noch ölige Säure. Nach dem Abstreichen auf Ton und Waschen mit Äther war die Säure rein: Schmp. 95—98°. Der Mischschmelzpunkt mit reiner Glutarsäure zeigte keine Depression.

4.115 mg Sbst.: 6.670 mg CO<sub>2</sub>, 2.18 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 45.5, H 6.1. Gef. C 44.2, H 5.9.

Titration: 0.0186 g Sbst. verbr. 2.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Äquiv.-Gew.: Ber. 66, gef. 68.

Adipinsäure: Der Ester wurde wie oben verseift und die freie Säure in gleicher Weise isoliert. Schmp. 149°.

5.005 mg Sbst.: 8.925 mg CO<sub>2</sub>, 3.100 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.5, H 6.8. Gef. C 48.7, H 6.9.

Titration: 0.0208 g Sbst. verbr. 2.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Äquiv.-Gew.: Ber. 73, gef. 74.5.

$\alpha$ -Oxy-adipinsäure: Auch diese Säure wurde in der beschriebenen Weise aus ihrem Ester isoliert. Sie zeigte zunächst einen Schmp. von 97—102°, der sich nur durch Destillation der Säure (130°, 0.4 mm) auf 133° erhöhen ließ, wobei die Säure ziemlich scharf schmolz. Die nur spärlichen Literaturangaben<sup>4)</sup> verzeichnen einen Schmp. von 151°. Wenn diese zutreffen, dürfte die Depression in unserem Falle wahrscheinlich durch Spuren der entsprechenden Ketosäure bedingt sein. Es muß in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß sich in den Estern durch *p*-Nitro-phenylhydrazin die Anwesenheit von Ketosäuren in Spuren nachweisen ließ. Es besteht jedoch kein Zweifel, daß  $\alpha$ -Oxy-adipinsäure vorliegt, wie sich aus den folgenden analytischen Daten ergibt:

4.485 mg Sbst.: 7.305 mg CO<sub>2</sub>, 2.445 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 44.45, H 6.17. Gef. C 44.42, H 6.10.

Titration: 0.0426 g Sbst. verbr. 5.05 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Äquiv.-Gew.: Ber. 81, gef. 84.

Verseifung des Methylesters: 0.8566 g Sbst. verbr. 8.94 ccm 1-n. NaOH; Äquivalent der freien Säure: Ber. 81, gef. 81.8.

Mol.-Gew.-Bestimmung des Methylesters: 0.3441 g Sbst. in 16.8 g Benzol: Erniedrig. 0.53%. Mol.-Gew.: Ber. 190, gef. 193.

Zum Nachweis der Hydroxylgruppe wurde in folgender Weise verfahren: 2 g des Esters wurden mit 1 g Acetylchlorid in 15 ccm Pyridin 12 Stdn. stehen gelassen, das Gemisch in kalte 10-proz. Schwefelsäure gegossen, das abgeschiedene Öl mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat vom Äther befreit und der Rückstand im Hochvakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 90—95°/0.1 mm überging. Analog wurde auch bei der Überführung des Esters in die Benzoylverbindung verfahren, die bei 120—130°/0.075—0.1 mm überdestillierte.

Verseifung des  $\alpha$ -Acetyl-adipinsäure-methylesters (Mol.-Gew. 232) mit methylalkohol. Kalilauge:

0.2752 g Sbst. verbr. 3.42 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. KOH, ber. 3.55 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. KOH.

Verseifung des  $\alpha$ -Benzoyl-adipinsäure-methylesters (Mol.-Gew. 294): 0.3299 g Sbst. verbr. 3.3 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. KOH, ber. 3.3 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. KOH.

Kohlensäure: Für die Ermittlung der bei der Laugezersetzung gebildeten Kohlensäure wurde an Stelle von Natronlauge Barytwasser verwendet. 100 g Peroxyd wurden mit etwa 2400 ccm etwa 1.6-proz. Barytlauge, entsprechend 460 ccm 1-n. Ba(OH)<sub>2</sub>, zersetzt, wobei zur Säurebildung 359 ccm 1-n. verbraucht wurden. Nach Zersetzung des im wesentlichen aus Carbonat bestehenden Niederschlages mit überschüssiger *n*-Salzsäure in der Wärme wurde zurücktitriert.

0.243 g Sbst. verbr. 2.16 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. HCl. Demnach wurden aus 100 g Peroxyd 1.6 g Kohlensäure gebildet.

Höher siedende, nicht identifizierte Produkte: Diese dürften durch Kondensation, vermutlich aus  $\alpha$ -Oxy-adipinsäure bzw.  $\alpha$ -Keto-adipinsäure, entstanden sein. Darauf deuten die zu 350 bis 500 festgestellten Mol.-Gewichte und die mit etwa 95 ermittelten Äquiv.-Gewichte der Ester hin. Mit

<sup>4)</sup> Beilstein, Handb. d. organ. Chem., 4. Aufl. [1921], Bd. III, S. 448.

*p*-Nitrophenylhydrazin läßt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur starke Trübung und damit die Anwesenheit von Keto-Gruppen erkennen.

#### Zersetzung von Cyclohexen-peroxyd mit Soda, Verlauf der Selbstzersetzung des Peroxyds.

100 g Peroxyd wurden mit 350 ccm etwa 8-proz. wäbr. Soda-Lösung unter starkem Rühren im Verlaufe von 24 Stdn. zersetzt, wobei nur sehr geringfügige Gelbfärbung auftrat. Die ermittelte Hexenol-Ausbeute war etwa die gleiche wie bei der Zersetzung mit Natronlauge. Hingegen war die Bildung von Säuren bedeutend geringer, indem aus 100 g Peroxyd eine Säuremenge erhalten wurde, die einem Verbrauch von nur etwa 80 ccm 1-n. NaOH entsprach, so daß bei der Extraktion der Säuren auch nur etwa 5.5 g rohe Säuren erhalten wurden. Auf die exakte Trennung der Säureester nach der Methylierung der Säuren wurde verzichtet. Es zeigte sich aber, daß die Säuren im wesentlichen den obigen Säuren entsprechen dürften. An Stelle der fehlenden Säuren bildeten sich bei der Zersetzung mit Soda noch andere Produkte. Zu ihrer Isolierung wurde, nach der Abtrennung des Hexenols, die wäbr. mit Schwefelsäure neutralisierte Lösung im Wasserstrahlvakuum fast bis zur Trockne eingedampft, das Kondensat und ebenso der Salzurückstand mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden vom Äther befreit und ergaben 1.2 g einer aldehydisch riechenden Flüssigkeit. Diese dürfte mit dem Vorlauf bei der Hexenol-Gewinnung identisch sein, der sich teilweise in der stark gekühlten Vorlage ausschied. Dieser Anteil (0.9 g) wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert und ging zwischen 120° und 140° (720 mm) über. Mit fuchsinschweflicher Säure wurde schwache Aldehydreaktion und mit *p*-Nitrophenylhydrazin stärkere Ketonreaktion erhalten. Auf eine Identifizierung dieser Substanzen wurde verzichtet, da es nur darauf ankam, die Verschiebung der Säurebildung nach der Seite der Aldehyde bzw. Ketone festzustellen. Der wesentlich größere Rückstand bei der Hexenol-Gewinnung — es waren 6.6 g gegenüber 1.8—2.5 g bei der Laugezersetzung — ließ darauf schließen, daß infolge stärkerer Aldehyd-Bildung auch eine stärkere Polymerisation eingetreten war. Offenbar bleibt bei Anwendung schwächerer Alkalien die Reaktion so lange bei der Aldehydstufe stehen, daß Zeit zur Kondensation gegeben ist.

Die selbst beim Aufbewahren im Dunkeln und in Quarzgefäßen eintretende Selbstzersetzung des Peroxyds dürfte grundsätzlich in ähnlicher Weise verlaufen wie die Zersetzung mit sehr verdünnten Laugen einerseits und gleichzeitig mit Säuren andererseits. Denn derart zersetztem, zähflüssigem Peroxyd konnten mit Petroläther, neben unzersetztem Peroxyd, Hexenol sowie Cyclopentanaldehyd entzogen werden. Der Extraktionsrückstand (etwa 25%) stellte ein sehr zähflüssiges, gelbes Harz dar, das sich aus primär durch Oxydation entstandenen Oxo-Verbindungen (Aldehyden) gebildet hat. Bei der versuchten Destillation des zähflüssigen Harzes konnte das Auftreten von *p*-Chinon beobachtet werden, indem sich in der Kühlvorlage gelbe Krystalle kondensierten, die mit Hydrochinon Chinhydron lieferten.