

## 261. Heinrich Hock und Alfred Neuwirth: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen: Über Peroxyde aus offenkettigen Olefinen und von Olefinen eines technischen Spaltbenzins (III. Mitteil.\*).

[Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.]  
(Eingegangen am 13. Juli 1939.)

### Autoxydation von Kettenolefinen.

Wie am Beispiel des Cyclohexens gezeigt werden konnte<sup>1)</sup>, sind ringförmige Mono-Olefine verhältnismäßig leicht der Einwirkung von molekularem Sauerstoff unter Bildung des monomeren und in reinem Zustande isolierbaren Peroxydes zugänglich. Entsprechende Abkömmlinge offenkettiger Mono-Olefine sind bislang nicht bekannt geworden. Unsere Untersuchungen in dieser Richtung haben nun vergleichsweise und ganz allgemein ergeben, daß deren Neigung zur Sauerstoffaufnahme sehr viel geringer ist. Infolge des langsamen Reaktionsverlaufes gelingt es daher auch nicht, derart hohe Peroxydkonzentrationen im Reaktionsgemisch zu erhalten, wie sie mit Cyclohexen im Verlaufe von etwa 200 Stdn. (bis zu rd. 20%) zu erzielen sind.

Zu diesen Versuchen wurde *n*-Hexen-(1),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , verwendet<sup>2)</sup>, ferner das Dehydratisationsprodukt von 2-Methylpentanol-(1),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ <sup>3)</sup>. Die Behandlung mit Sauerstoff erfolgte in der gleichen Weise, wie früher beim Cyclohexen beschrieben. Nach einer Einwirkungsdauer von etwa 200 Stdn. waren jedoch beim *n*-Hexen-(1) im günstigsten Falle nur etwa 0.4% autoxydiert. Die Prüfung verschiedener Reaktionsbeschleuniger ergab, daß besonders ein Zusatz von etwa 0.1% und weniger an Kupferchlorür wirkungsvoll ist, wodurch die Ausbeute vergleichsweise auf etwa das Vier- bis Fünffache, also auf beiläufig 1.5—2%, gesteigert werden konnte. Aus dem Wasserabspaltungsprodukt des Isohexylalkohols ließ sich sogar eine etwa 10-proz. Peroxydausbeute erzielen. Auf diesem Wege war es alsdann möglich, die für die weiteren Untersuchungen erforderlichen Peroxydmengen zu gewinnen.

Das *n*-Hexen-(1) liefert hierbei ein Peroxyd (Sdp.<sub>0,2</sub> 35°), das bei der Reduktion mit Natriumsulfit einen ungesättigten Alkohol (Sdp.<sub>1</sub> 28—30°) ergibt (II), der auf Grund der ermittelten analytischen Daten als Hexen-(1)-ol-(3) anzusprechen ist. Wenn also bei der Reduktion keine Umlagerung stattfindet, so wäre das Peroxyd gemäß I zu formulieren, wonach die Sauerstoffanlagerung an der durch die benachbarte Doppelbindung aktivierten Methylengruppe stattgefunden hat.



Es handelt sich also um ein *n*-Hexen-(1)-hydroperoxyd-(3).

Das aus dem genannten Isohexylalkohol durch Wasserabspaltung über Aluminiumoxyd gewonnene Produkt erwies sich bei näherer Prüfung als

\* I. u. II. Mitteil. vergl. B. **66**, 61 [1933] u. **71**, 1430 [1938].

<sup>1)</sup> H. Hock u. Mitarbb., Naturwiss. **24**, 159 [1936]; Angew. Chem. **49**, 565 [1936]; Öl und Kohle **13**, 697 [1937]; B. **71**, 1430 [1938].

<sup>2)</sup> Von der Ruhrchemie A.-G., Holten, freundlichst zur Verfügung gestellt.

<sup>3)</sup> Von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. freundlichst zur Verfügung gestellt.

nicht einheitlich, sondern als ein Gemisch verschiedener isomerer Hexene (Sdp.<sub>720</sub> 53—70°), auf deren offenbar recht schwierige Trennung verzichtet worden ist; denn es kam im wesentlichen nur darauf an, vergleichsweise festzustellen, ob das Gemisch dieser ebenfalls unsymmetrisch gebauten Äthylenabkömmlinge etwa das gleiche Verhalten zeigt. Der Umstand, daß unter denselben Verhältnissen wie oben (Zusatz von Kupferchlorür) eine etwa 5-mal so hohe Peroxydausbeute (etwa 10%) erzielt wird, läßt den Schluß zu, daß die Sauerstoffaufnahme durch verzweigte Ketten begünstigt wird.

#### Autoxydation von Olefinen in technischem Spaltbenzin.

Es erschien von Interesse, inwieweit unsere früheren und neuerlichen Erkenntnisse hinsichtlich der Peroxydbildung aus Olefinen auf technische Benzine mit entsprechenden Olefingehalten Anwendung finden können, wozu wir ein rohes Spaltbenzin aus Erdöl, unmittelbar aus der Crackanlage stammend, herangezogen haben<sup>4)</sup>.

Das Spaltbenzin zeigte überraschenderweise auch nach sehr langer Sauerstoffeinwirkung keine Peroxydreaktion. Erst nach der vorherigen Zerlegung in eine größere Anzahl von Fraktionen wurden hauptsächlich im Siedebereich von etwa 60—130° wesentliche Peroxydmengen gebildet, während etwa ab 140° die Sauerstoffeinwirkung völlig ausblieb. In dem Ausgangsbenzin müssen also gewisse, die Peroxydbildung hemmende Stoffe vorhanden gewesen sein. Während die genannten Fraktionen auch schon nach längerem Stehenlassen unter zeitweiser Belüftung Peroxydreaktion ergaben, blieb diese bei einem vorherigen, etwa 5-proz. Zusatz der vorher abgetrennten, über 140° siedenden Anteile des Spaltbenzins völlig aus.

Nach erfolgter Sauerstoffbehandlung, die ohne Zusatz von Reaktionsbeschleunigern vorgenommen wurde, ließen sich aus den Fraktionen von 60—130° drei definierte einheitliche Peroxyde gewinnen, denen die Mono-Olefine C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub> und C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> zugrunde liegen. Denn auf Grund der analytischen Daten scheiden Diolefine von vornherein aus. Allem nach dürfte auch das dem Olefin-Kohlenwasserstoff C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> entsprechende Peroxyd vorgelegen haben, dessen Isolierung zwar nicht unmittelbar, jedoch in Gestalt seines Reduktionsproduktes (Alkohol C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>OH) gelungen ist.

Die Peroxyde lassen sich mit Natriumsulfit zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren, die sich durch ihre Bromzahlen als ungesättigte Alkohole kennzeichnen. Die cyclische Natur sowohl der Peroxyde als auch der Alkohole geht einwandfrei aus den analytischen Daten (s. u.) hervor.

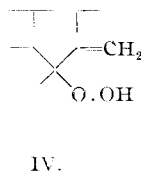
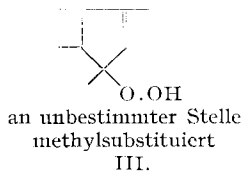
Schwieriger gestaltet sich die Entscheidung hinsichtlich der den Peroxyden bzw. ihren entsprechenden Kohlenwasserstoffen zugrunde liegenden Ringsysteme. Wir haben versucht, diese Entscheidung an Hand der ermittelten Parachor-Werte, bei denen sich die verschiedenen Ringsysteme durch unterschiedliche Inkremente ausdrücken, zu treffen, da für die Aufklärung auf chemischem Wege die Substanzmengen unzureichend gewesen sind, und wir zudem den zeitlichen Aufwand nicht über das für den vorliegenden Zweck erforderliche Maß hinaus ausdehnen wollten.

<sup>4)</sup> Das Spaltbenzin wurde von der Gewerkschaft Deutsche Erdölraffinerie, Misburg, freundlichst zur Verfügung gestellt.

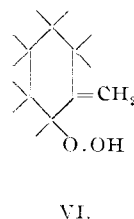
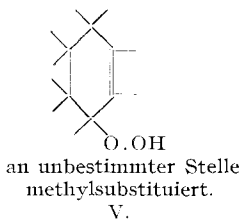
Die Peroxyde bzw. die ihnen zugrunde liegenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten ganz allgemein ein Ringsystem mit Seitenketten und eine Doppelbindung im Molekül. Je nach der Lage dieser Doppelbindung können also alkylsubstituierte Cyclo-Olefine oder alkylensubstituierte Cyclo-Paraffine vorliegen, wobei der erstere Fall als wahrscheinlicher zu erachten ist. Der hinzutretende Sauerstoff tritt in allen Fällen in eine Methylengruppe im Ring ein, und zwar in 1.3-Stellung zu der im Ring (oder in der Seitenkette) vorhandenen Doppelbindung.

Das Peroxyd  $C_6H_{10}O_2$  bzw. der ihm entsprechende Kohlenwasserstoff liegt eindeutig als Fünfring mit Seitenkette vor. Ein Sechsring ohne Seitenkette scheidet aus, weil der aus dem Peroxyd durch Reduktion erhaltene Alkohol kein Cyclohexenol ist, wie insbesondere auch die viel geringere Dichte erkennen läßt (0.9065 gegen 0.9863). Die Hydroxyl-Gruppe befindet sich im Ring und es bleibt lediglich die Frage offen, an welcher Stelle die Seitenkette sitzt und ob es sich um eine Methyl- oder Methylene-Gruppe handelt.

Für das Peroxyd kommen also folgende Formeln in Frage:



Für den ungesättigten Kohlenwasserstoff des Peroxydes  $C_7H_{12}O_2$  scheint der Fünfring zum mindesten unwahrscheinlich. Vielmehr weist der Parachorwert des Peroxydes auf einen Sechsring mit Seitenkette hin. Ebenso befindet sich auch hier die Peroxydgruppe in 1.3-Stellung zur Doppelbindung, so daß sich dieselben Formulierungsmöglichkeiten wie oben ergeben:



Bei dem Peroxyd  $C_8H_{14}O_2$  bzw. dem Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$  weisen die Parachorwerte des Peroxyds sowie auch des durch Reduktion daraus erhaltenen Alkohols eindeutig auf einen Siebenring mit einer Methyl- (oder Methylene-) Gruppe in der Seitenkette hin. Die Formulierung ist daher den vorgenannten beiden Peroxyden völlig analog.

In präparativer Hinsicht mag noch darauf hingewiesen werden, daß sich ganz allgemein aus Mono-Olefinen auch konjugierte Di-Olefine gewinnen lassen, indem man die Olefin-Peroxyde in ungesättigte Alkohole überführt und letztere der Wasserabspaltung unterwirft. So ließ sich das durch Re-

duktion aus Cyclohexen-peroxyd erhaltene 1.3-Cyclohexenol über einem Aluminiumkontakt bei etwa 350° in 60-proz. Ausbeute in 1.3-Cyclohexadien überführen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Autoxydation von *n*-Hexen-(1).

126 g, entspr. 1.5 Mol Hexen, Sdp.<sub>720</sub> 61.5°, wurden, wie früher<sup>5)</sup> angegeben, etwa 200 Stdn. unter Belichtung und gleichzeitiger Erwärmung in einer Sauerstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die anschließende Destillation lieferte etwa 0.5 g Peroxyd. Geringe Zusätze von Cyclohexen, aktiver Kohle, Bleicherde und dergl. ergaben Ausbeuten bis zu der doppelten Menge. Noch wirkungsvoller erwiesen sich Schwermetallsalze, wie wasserfreies Eisenchlorid, Kupferchlorid, die in Mengen bis zu etwa 0.1% zugesetzt worden waren. Unter Verwendung von Kupferchlorür konnte eine Peroxyd-Ausbeute von etwa 2% erhalten werden. Als Destillationsrückstand verblieb eine geringe Harzmenge.

Sdp.<sub>0.2</sub> 35°,  $d_4^{20}$  0.9527,  $n_D^{20}$  1.459.

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> M<sub>D</sub> 33.50, gef. 33.3.

Für O<sub>2</sub> wurde, wie auch bei den übrigen Peroxyden, der Wert 4.11 eingesetzt, der aus sehr reinem Cyclohexen-Peroxyd ermittelt worden war:

$$\begin{array}{r} d_4^{20} = 1.051, n_D^{20} = 1.489. \\ \text{Gef. für C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 \text{ M}_D = 31.31 \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \text{ M}_D = 27.20 \\ \text{für O}_2 \text{ M}_D = 4.11 \end{array}$$

0.0340 g Sbst. in 13 g Benzol, Δ = 0.101° (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 127.7. — 0.0986 g Sbst. in 13 g Benzol, Δ = 0.279° (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 134.0. — 0.1756 g Sbst. in 13 g Benzol, Δ = 0.481° (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 138.4.

Mol.-Gew. ber. für C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 116, gef. durch Extrapolation 120.

Reduktion des Peroxyds: Mit etwa 30-proz. wäßriger Natriumsulfittlösung im Überschuß erfolgte unter Temperaturerhöhung die Reduktion zu dem entspr. ungesättigten Alkohol, der nach dem Aufnehmen in Äther und Abdestillieren desselben überging.

Sdp.<sub>1</sub> 28—30°,  $d_4^{20}$  0.8632,  $n_D^{20}$  1.442.

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O M<sub>D</sub> 30.90, gef. 30.6.

0.1298 g Sbst. in 13.43 g Benzol, Δ = 0.434° (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 111.3. — 0.2106 g Sbst. in 13.43 g Benzol, Δ = 0.668° (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 117.3.

Mol.-Gew. ber. für C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O 100, gef. durch Extrapolation 100.

0.1054 g Sbst.: 0.2768 g CO<sub>2</sub>, 0.1082 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 71.93, H 12.08. Gef. C 71.63, H 11.49.

0.5831 g Sbst. verbr. 0.8975 g Br<sup>6)</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. (f. 1 Doppelbdg.) 0.9311 g Br, gef. 96.3% d. Theorie.

#### Autoxydation der Olefine aus 2-Methyl-pentanol-(1).

Aus dem Alkohol CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>OH, Sdp.<sub>715</sub> 143—144°, wurde nach Jander<sup>7)</sup> über einem Aluminiumoxydkontakt bei etwa 250°

<sup>5)</sup> B. 71, 1433 [1938].

<sup>6)</sup> Vergl. H. Meyer, Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik I, Seite 1126, 4. Aufl., Berlin 1922.

<sup>7)</sup> Angew. Chem. 38, 363 [1925].

Wasser abgespalten, die entstandenen Olefine vom Wasser getrennt, getrocknet und in einer Widmer-Kolonnen bei Atmosphärendruck destilliert, wobei aber keine scharf abgegrenzt siedenden Fraktionen zu erhalten waren. Daher wurden die Olefine (Sdp.<sub>720</sub> 53—70°) insgesamt unter Zusatz von Kupferchlorür wie oben mit Sauerstoff geschüttelt. Nach dem Abtreiben der überschüssigen Kohlenwasserstoffe konnten Peroxyde, u. a. erkenntlich an der stürmischen Reaktion mit Eisenpentacarbonyl, in etwa 10-proz. Ausbeute überdestilliert werden, darunter ein solches vom Sdp.<sub>0,6</sub> 30—31°. Eine nähere Untersuchung des Gemisches wurde nicht vorgenommen.

#### Autoxydation von Olefinen in technischem Spaltbenzin aus Erdöl.

Auch bei längerer Sauerstoffeinwirkung auf das rohe Spaltbenzin konnte keine Peroxyd-Reaktion festgestellt werden. Nach der alsdann vorgenommenen Zerlegung (s. u.) wurden die einzelnen Benzinfraktionen etwa 200 Stdn. mit Sauerstoff (ohne Katalysator-Zusatz) behandelt. Insgesamt wurden etwa 80 l Spaltbenzin verarbeitet. Aus der Übersicht sind auch die Peroxydausbeuten sowie die gleichzeitig gebildeten Harzmengen zu entnehmen.

#### Zerlegung eines Spaltbenzins aus Erdöl und Oxydation der Fraktionen.

720 mm Hg Temperatur	Vol.-%	Ausbeuten der Fraktionen (Fraktion jeweils gleich 100 %) an	
		gebildeten Peroxyden	gebildeten Harzen
28—40° .....	16		
40—60° .....	5		
60—70° .....	3	unter 2	5
70—80° .....	4	2	5
80—90° .....	4	über 2	unter 5
90—100° .....	4	über 1	4
100—110° .....	5	1	3
110—120° .....	4	über 1	5
120—130° .....	4	unter 1	2
130—160° .....	15		
über 160° .....	35		
	99		

Die peroxydhaltigen Fraktionen wurden im Wasserstrahlvakuum vom Benzin befreit und die Rückstände im Hochvakuum destilliert. Aus den einzelnen Fraktionen erhielt man jedoch zunächst lediglich Gemische von Peroxyden, wenn auch die Benzinfraktionen 70—90° vornehmlich das C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>-Produkt, die Fraktionen 90—110° das C<sub>7</sub>-Peroxyd und die Fraktionen über 110° das C<sub>8</sub>-Peroxyd enthielten. Durch Feinfraktionierung im Hochvakuum (0.2—0.5 mm Hg) konnten schließlich die genannten Körper völlig rein erhalten werden. Die analytischen und sonstigen Daten der Peroxyde und der aus ihnen gewonnenen Alkohole sind im folgenden aufgeführt. Die OH-Gruppe der Alkohole wurde teils durch Acetylierung bestimmt, teils wurde der aktive Wasserstoff nach Tschugaeff-Zerewitinoff ermittelt, da die Acetylzahl nicht durchweg entsprechend genaue Werte ergab.

Peroxyd  $C_6H_{10}O_2$ . Sdp.<sub>0.3</sub> 43°,  $d_4^{20}$  0.9886,  $n_D^{20}$  1.462.

Ber. für  $C_6H_{10}O_2$   $M_D$  31.37 (für  $O_2 = 4.11$ ), gef. 31.66.

0.0485 g Sbst. in 14.8 g Benzol,  $\Delta = 0.142^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 115.3. —  
0.1036 g Sbst. in 14.8 g Benzol,  $\Delta = 0.290^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 120.7. — 0.1612 g  
Sbst. in 14.8 g Benzol,  $\Delta = 0.431^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 126.3.

Mol.-Gew. ber. für  $C_6H_{10}O_2$  114, gef. durch Extrapolation 112.

Parachor:  $\gamma = 29.7$  (dyn/cm). Gef. P = 269. Ber. für Fünf-Ring P = 265.8.  
5.460 mg Sbst.: 12.590 mg  $CO_2$ , 4.310 mg  $H_2O$ .

$C_6H_{10}O_2$ . Ber. C 63.11, H 8.84. Gef. C 62.89, H 8.83.

Alkohol  $C_6H_{10}O$ .

Sdp.<sub>0.3</sub> 25—26.5°,  $d_4^{20}$  0.9065,  $n_D^{20}$  1.457.

Ber. für  $C_6H_{10}O$   $M_D$  28.76, gef. 29.4.

0.0707 g Sbst. in 12.58 g Benzol,  $\Delta = 0.264^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 106.5. —  
0.1116 g Sbst. in 12.58 g Benzol,  $\Delta = 0.398^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 111.4. — 0.1497 g  
Sbst. in 12.58 g Benzol,  $\Delta = 0.513^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 116.0.

Mol.-Gew.: Ber. für  $C_6H_{10}O$  98, gef. durch Extrapolation 98.

Parachor:  $\gamma = 27.1$  (dyn/cm). Gef. P = 246. Ber. für Fünf-Ring P = 245.8.  
4.300 mg Sbst.: 11.505 mg  $CO_2$ , 4.210 mg  $H_2O$ .

$C_6H_{10}O$ . Ber. C 73.47, H 10.28. Gef. C 72.97, H 10.95.

0.5040 g Sbst. verbr. 0.7604 g Br.

$C_6H_{10}O$ . Ber. (f. 1 Doppelbdg.) 0.8219 g Br, gef. 92.5 % d. Theorie.

0.4794 g Sbst. verbr. 0.2842 g  $CH_3.COOH$ .

$C_6H_{10}O$ . Ber. (f. 1 OH-Gruppe) 0.2935 g  $CH_3.COOH$ . Gef. 96.8 % d. Theorie.

Peroxyd  $C_7H_{12}O_2$ .

Sdp.<sub>0.4</sub> 47—50°,  $d_4^{20}$  0.9853,  $n_D^{20}$  1.468.

Ber. für  $C_7H_{12}O_2$   $M_D$  = 35.97, gef. 36.1.

0.2091 g Sbst. in 15.08 g Benzol,  $\Delta = 0.540^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 128.3,  
ber. 128.

Parachor:  $\gamma = 29.9$  (dyn/cm). Gef. P = 303. Ber. für Sechs-Ring P = 303.6.

0.1594 g Sbst.: 0.3848 g  $CO_2$ , 0.1399 g  $H_2O$ .

$C_7H_{12}O_2$ . Ber. C 65.6, H 9.4. Gef. C 65.8, H 9.8.

Alkohol  $C_7H_{12}O$ .

Sdp.<sub>0.2</sub> 29.5—30°,  $d_4^{20}$  0.9233,  $n_D^{20}$  1.465.

Ber. für  $C_7H_{12}O$   $M_D$  = 33.38, gef. 33.5.

0.0771 g Sbst. in 14.4 g Benzol,  $\Delta = 0.230^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 116.4. —  
0.1437 g Sbst. in 14.4 g Benzol,  $\Delta = 0.410^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 121.7. — 0.2139 g  
Sbst. in 14.4 g Benzol,  $\Delta = 0.580^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 128.0.

Mol.-Gew. Ber. für  $C_7H_{12}O$  112, gef. durch Extrapolation 112.

Parachor:  $\gamma = 28.8$  (dyn/cm). Gef. P = 281. Ber. für Sechs-Ring P = 283.6.

5.220 mg Sbst.: 14.335 mg  $CO_2$ , 5.025 mg  $H_2O$ .

$C_7H_{12}O$ . Ber. C 75.0, H 10.79. Gef. C 74.9, H 10.77.

0.5815 g Sbst. verbr. 0.8997 g Br.

$C_7H_{12}O$ . Ber. (f. 1 Doppelbdg.) 0.8298 g Br, gef. 108 % d. Theorie.

0.1051 g Sbst. entw. mit  $CH_3MgJ$  18.65 ccm  $CH_4$  (0°, 760 mm Hg).

$C_7H_{12}O$ . Ber. (f. 1 OH-Gruppe) 20.9 ccm  $CH_4$  (0°, 760 mm Hg), gef. 88.73 % d. Theorie.

Peroxyd  $C_8H_{14}O_2$ .

Sdp.<sub>0.4</sub> 54—55°,  $d_4^{20}$  0.9860,  $n_D^{20}$  1.474.

Ber. für  $C_8H_{14}O_2$   $M_D$  40.53, gef. 40.47.

0.0910 g Sbst. in 16.97 g Benzol,  $\Delta = 0.184^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 146.0. —  
0.1598 g Sbst. in 16.97 g Benzol,  $\Delta = 0.315^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 149.4. —  
0.2289 g Sbst. in 16.97 g Benzol,  $\Delta = 0.435^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 155.0

Mol.-Gew. ber. für  $C_8H_{14}O_2$  142, gef. durch Extrapolation 141.

Parachor:  $\gamma = 30.4$  (dyn/cm). Gef. P = 338. Ber. für Sieben-Ring P = 338.8.  
0.1684 g Sbst.: 0.4153 g CO<sub>2</sub>, 0.1476 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.6, H 9.8. Gef. C 67.26, H 9.8.

Alkohol C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O.

Sdp.<sub>0.2</sub> 53°,  $d_4^{20}$  0.9377,  $n_D^{20}$  1.475.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O M<sub>D</sub> 37.95, gef. 37.83.

0.0838 g Sbst. in 17.46 g Benzol,  $\Delta = 0.179^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 134.0. —  
0.1564 g Sbst. in 17.46 g Benzol,  $\Delta = 0.326^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 137.3. — 0.2195 g  
Sbst. in 17.46 g Benzol,  $\Delta = 0.450^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 139.6.

Mol.-Gew. ber. für C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O 126, gef. durch Extrapolation 129.

Parachor:  $\gamma = 31.06$  (dyn/cm). Gef. P = 317.2. Ber. für Sieben-Ring P = 318.8.  
0.5815 g Sbst. verbr. 0.831 g Br.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. (f. 1 Doppelbdg.) 0.7376 g Br, gef. 112.6 % d. Theorie.

0.1810 g Sbst. entw. mit CH<sub>3</sub>MgJ 43.79 ccm CH<sub>4</sub> (0°, 760 mm Hg).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. (f. 1 OH-Gruppe) 32.3 ccm CH<sub>4</sub> (0°, 760 mm Hg), gef. 136 % d. Theorie.  
Aus Peroxydfraktionen Sdp.<sub>0.1</sub> über 50°.

Alkohol C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O.

Sdp.<sub>0.2</sub> 60—65°,  $d_4^{20}$  0.9601,  $n_D^{20}$  1.4795.

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O M<sub>D</sub> 42.5, gef. 41.4.

0.1202 g Sbst. in 14.2 g Benzol,  $\Delta = 0.278^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 152.0. —  
0.1902 g Sbst. in 14.2 g Benzol,  $\Delta = 0.427^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 156.8. — 0.2630 g  
Sbst. in 14.2 g Benzol,  $\Delta = 0.575^0$  (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 161.0.

Mol.-Gew. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O 140, gef. durch Extrapolation 141.

## 262. Robert Fricke und Heinz Deifel: Über die chemische Spezifität verschieden energiereicher Formen ein und derselben Krystallart, II. Mittel.: $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \*).

[Aus d. Laborat. für Anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 18. Juli 1939.)

In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, daß verschieden energiereiche Formen von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welche durch Entwässern von  $\alpha$ -FeOOH bei verschiedenen Temperaturen gewonnen waren, insofern verschiedene chemische Eigenschaften zeigten, als das Verhältnis der aus einer Lösung von tertiärem Kaliumphosphat adsorbierten Mengen Kalium zu den jeweils aus der gleichen Lösung adsorbierten Mengen Phosphorsäure mit steigendem Wärmeinhalt der adsorbierenden Präparate stark zunahm, ohne daß dieser Zunahme stärkere Unterschiede des p<sub>H</sub> der (gut puffernden) Lösungen entsprachen<sup>1</sup>). Die Unterschiede im Wärmeinhalt der Oxydpräparate beruhten in der Hauptsache auf verschieden stark ausgebildeten unregelmäßigen Gitterstörungen<sup>2</sup>).

Es war nun von Interesse, ganz analog auch einmal ein Oxyd zu untersuchen, von dem verschieden energiereiche Formen herstellbar waren, die sich hauptsächlich durch ihre Teilchengröße unterschieden. Wir wählten das  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>3</sup>).

\*) Zugleich XXXIX. Mittel. v. R. Fricke u. Mitarbb. über aktive Stoffe; XXXVIII. Mittel. v. R. Fricke u. H. J. Bückmann (Untersuchung aktiver Stoffe mit der Emaniermethode Otto Hahns), B. 72, 1199 [1939].

<sup>1</sup>) R. Fricke, F. Blaschke u. C. Schmitt, B. 71, 1738 [1938].

<sup>2</sup>) R. Fricke u. P. Ackermann, Ztschr. Elektrochem. 40, 630 [1934].

<sup>3</sup>) R. Fricke, F. Niermann u. Ch. Feichtner, B. 70, 2318 [1937].