

300. Rudolf Criegee, Helmut Pilz und Horst Flygare: Zur Kenntnis der Olefinperoxyde.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 24. August 1939.)

Vor drei Jahren berichtete der eine von uns im Rahmen einer andern Arbeit¹⁾ kurz über die Entstehung und Konstitution von Cyclohexen-peroxyd. Fast gleichzeitig erschien in den „Naturwissenschaften“ eine vorläufige Mitteilung von Hock und Schrader²⁾ über den gleichen Gegenstand. Inzwischen hat sich Hock mit einer Reihe von Mitarbeitern in eingehenden Untersuchungen mit dem genannten Peroxyd und ganz neuerdings auch mit einigen anderen Olefinperoxyden beschäftigt³⁾. Wir wollen daher unsere Versuche nur insoweit bringen, als sie über diejenigen von Hock hinausgehen und unsere Ansichten nur dort, wo sie von denen dieses Autors abweichen.

Unsere ersten Versuche galten der Reindartellung von Cyclohexen-peroxyd. Wir führten die Autoxydation von Cyclohexen durch Schütteln in einer Sauerstoffatmosphäre unter Belichtung mit einer Quecksilberlampe aus; der Kohlenwasserstoff befand sich dabei in einem Quarzkolben und wurde durch eine Glühlampe auf etwa 35° erwärmt. Es zeigte sich, daß die Reinheit des entstehenden Peroxydes um so größer war, je kürzer die Autoxydation dauerte. Die Reinheit der erhaltenen Produkte wurde kontrolliert 1. durch Elementaranalyse, 2. durch Bestimmung von Dichte und Refraktion, 3. durch quantitative Bestimmung verschiedener Atomgruppierungen (s. u.). Wir sind so dazu gekommen, die Autoxydation nie länger als 24 Stdn. (Hock: 200 Stdn., Stephens⁴⁾: 4 Monate (!) laufen zu lassen und Aufarbeitung und Hochvakuumdestillation sofort anzuschließen. Auch die Bestimmung aller Daten geschah gleich nach der Herstellung, da auch beim Aufbewahren in Quarzgefäßen schon nach Tagen deutliche Polymerisation und Ansteigen der Dichte eintreten. Nach dieser Methode erhielten wir Präparate, deren analytische Zusammensetzung stets scharf der Formel $C_6H_{10}O_2$ entsprach. Die physikalischen Daten unserer besten Fraktion waren folgende:

Sdp._{0,3}: 51°, d_4^{20} : 1.0588, M_d : 30.60, M_D : 30.75, M_β : 31.12.

Hock gibt demgegenüber an: Sdp.₁: 48—50°, d_4^{20} : 1.042⁵⁾. Wir glauben aber, daß auch unsere besten Produkte noch kein absolut reines und einheitliches Peroxyd darstellen, denn bei erneuter Fraktionierung ergeben sich stets Fraktionen, die sich in ihren Eigenschaften ein wenig voneinander unterscheiden. Andererseits hat es keinen Zweck, die Fraktionierung beliebig oft zu wiederholen, da auch unter den sehr milden Bedingungen der Hochvakuumdestillation eine geringe Zersetzung eintritt.

Für die Konstitution von Cyclohexen-peroxyd kommen die beiden Formeln I und II in Betracht. Im ersten Fall haben sich der Sauerstoff und das Olefin mit ihren Doppelbindungen zu einem Vierring zusammengelagert, im andern Fall hat sich Cyclohexen mit seiner durch die Doppelbindung

¹⁾ R. Criegee, A. **522**, 75 [1936]; eingegangen am 17. 2. 36.

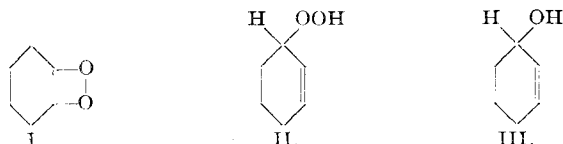
²⁾ Hock u. Schrader, Naturwiss. **24**, 159 [1936]; abgesandt am 11. 2. 36.

³⁾ Hock u. Schrader, Angew. Chem. **49**, 565 [1936]; Hock, Öl und Kohle **13**, 697 [1937]; Hock u. Gänicke, B. **71**, 1430 [1938]; Hock u. Neuwirth, B. **72**, 1562 [1939].

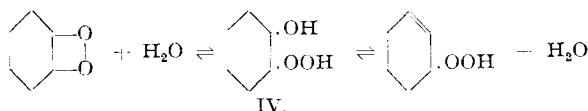
⁴⁾ Stephens, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 568 [1928].

⁵⁾ In seiner neuesten Arbeit (a. a. O.): d_4^{20} : 1.051, M_D : 31.31.

aktivierten CH_2 -Gruppe als R—H an die Doppelbindung des Sauerstoffmoleküls angelagert.



Während der eine von uns von vornherein auf Grund der Reduktion des Peroxyds zu Δ^2 -Cyclohexenol (III) für Formel II eintrat, befürwortete Hock zunächst die cyclische Formel I, machte dann aber die Hilfhypothese, daß I und II in wäßriger Lösung über ein Wasseradditionsprodukt IV hinwegföndermaßen im Gleichgewicht miteinander stünden:



Erst in seiner neuesten Veröffentlichung (a. a. O.) über aliphatische Olefinperoxyde gibt er seinen früheren Standpunkt auf und formuliert diese ausschließlich analog Formel II. Trotzdem hielten wir es für angebracht, diese letztere Formel noch einmal eindeutig zu beweisen. Mit ihr sind folgende Umsetzungen im Einklang:

1) Die schon erwähnte und auch von Hock gefundene glatte Reduktion zu Cyclohexenol.

2) Die von Hock studierte Umsetzung mit Säuren. Dabei entsteht als Hauptprodukt ein Gemisch von stereoisomeren Cyclohexan-triolen. Ihre Entstehung ist durch Hydratisierung eines durch Sauerstoffverschiebung gebildeten Cyclohexenol-oxyds V leicht zu deuten.

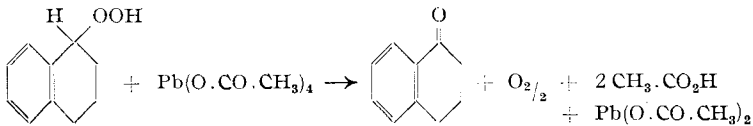
3) Die vom gleichen Verfasser untersuchte Reaktion mit starken Alkalien. Sie führt einerseits zu Cyclohexenol (III) als Reduktions-, andererseits zu einem Gemisch von Säuren als Oxydationsprodukt, unter denen α -Oxyadipinsäure weitaus vorherrscht.

Auch hier kann V als Zwischenprodukt eine Rolle spielen. Auf Nebenprodukte der beiden letzten Reaktionen kommen wir noch zurück.

4) Besteht Formel II zu Recht, dann muß sich auch die Doppelbindung nachweisen lassen. Tatsächlich nimmt das Peroxyd unter den verschiedenen Bedingungen glatt 2 Atome Brom auf, und zwar nicht nur wenn man in wäßriger Lösung mit Bromat-Bromid titriert, sondern auch mit Brom in Eisessig oder in Tetrachlorkohlenstoff. Das beweist, daß das ungesättigte Peroxyd nicht erst in wäßriger Lösung durch das oben erwähnte Gleichgewicht entsteht (was auch aus andern Gründen sehr unwahrscheinlich ist), sondern auch in indifferenten Lösungsmitteln vorhanden ist. Die aufgenommene Brommenge liegt in allen drei Fällen bei 94—95% der Theorie.

5) Ein weiterer Unterschied zwischen I und II liegt darin, daß nur letztere Verbindung aktiven Wasserstoff besitzen darf. Tatsächlich entwickelt unser Peroxyd mit Methylmagnesiumjodid lebhaft Methan. Die entwickelte Menge entspricht im Durchschnitt 90% der Theorie.

6) Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Peroxyds gegen bestimmte milde Oxydationsmittel wie Bleitetracetat. Es reagiert damit in der Kälte stürmisch unter Erwärmung und Sauerstoffentwicklung. Diese Reaktion war überhaupt die Ursache, die uns zur Untersuchung des Cyclohexenperoxyds führte. Denn während reines, frisch destilliertes Cyclohexen erst bei etwa 80° von Bleitetracetat angegriffen wird, reagierten andere, länger stehengelassene Proben damit teilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es stellte sich dann heraus, daß im letzteren Fall das Cyclohexen eine Verunreinigung, eben das Peroxyd, enthielt, die die genannte Reaktion verursachte. Die Reaktion mit Bleitetracetat wurde zunächst bei dem kristallisierten Tetralinperoxyd untersucht und verlief dort im wesentlichen nach folgender Gleichung:



Die weitere Untersuchung zeigte, daß die Reaktion nur von Peroxyden mit der Gruppierung —OOH gegeben wird. Ascaridol (VI), das diese Gruppierung nicht besitzt, wird unter unsern Bedingungen von Bleitetracetat nicht angegriffen.

Man kann also auf diese Weise leicht Hydroperoxyde von andern Peroxyden unterscheiden. Auch eine quantitative Bestimmung der OOH-Gruppe ist auf diese Weise möglich. Merkwürdigerweise ergaben sowohl das kristallisierte Tetralinperoxyd wie das reinste Cyclohexenperoxyd danach nur einen scheinbaren OOH-Gehalt von 86—88%. Die nähere Untersuchung dieser in mancher Hinsicht bemerkenswerten Umsetzung in bezug auf Reaktionsprodukte und Mechanismus ist im Gange.



7) Schließlich stimmen die gefundenen Molrefraktionen besser mit Formel II, als mit Formel I überein, wie folgende Übersicht zeigt:

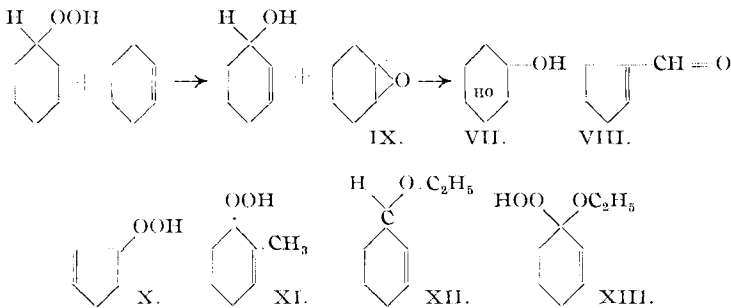
Formel I, ber. M_D 29.55 Formel II, ber. M_D 30.94 gefunden M_D 30.75

Dabei sind für den Peroxydsauerstoff die Werte von Rieche⁶⁾, 4.04 bzw. 3.70, eingesetzt.

Als Gegenargument, das für das Vorhandensein von Peroxyd der Konstitution I sprechen könnte, bleibt nur das Entstehen von mehr oder weniger kleinen Mengen von *trans*-Cyclohexandiol (VII), Adipinsäure und (wohl aus Adipindialdehyd gebildetem) Cyclopentenaldehyd (VIII) bei den Reaktionen 2 und 3. Dem Diol sind wir selbst auch häufig begegnet. Bei der ersten Hochvakuumdestillation des Peroxyds befindet sich nämlich in der Tiefkühlvorlage ein Kondensat, das aus zwei Schichten besteht. Im Verlauf von einigen Tagen bildet sich daraus eine einzige Schicht, aus der nach dem Einengen das Diol auskristallisiert. Die Erscheinung erklärte sich so, daß die untere Schicht vorwiegend aus Wasser, die obere aus Cyclohexen-oxyd (IX) bestand; die Hydrolyse dieses letzteren zum wasserlöslichen Diol wird offenbar durch Anwesenheit von etwas — sauer reagierendem — Peroxyd katalysiert. Das Cyclohexen-oxyd selbst verdankt seine Ent-

⁶⁾ Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden 1931, S. 100.

stehung der Einwirkung von Peroxyd auf noch unverändertes Cyclohexen⁷⁾. Ob die Adipinsäure und der Cyclopenten-aldehyd durch oxydative Aufspaltung von Cyclohexen-oxyd oder des Diols entstanden sind, ist aus den bisherigen Ergebnissen nicht zu beweisen, aber immerhin möglich. Jedenfalls sehen wir in der Bildung kleiner Mengen dieser beiden Stoffe bei der Umsetzung eines Cyclohexenperoxyds, dessen 100-proz. Reinheit keineswegs feststeht⁸⁾, keinen Beweis für das Vorhandensein von Peroxyd der Formel I.



Darüber hinaus glauben wir aber, daß Olefinperoxyde dieser Art, in denen ein energiereicher Vierring mit einer energiereichen Peroxydbrücke zusammentrifft, überhaupt als stabile, isolierbare Körper keine Existenzmöglichkeit haben. Als kurzlebige Zwischenprodukte bei oxydativen Molekülsplaltungen mögen sie dagegen in manchen Fällen eine Rolle spielen.

Wir haben schließlich noch einige Versuche gemacht, ob auch andere Olefine als Cyclohexen isolierbare, monomolekulare Peroxyde liefern. Es gelang leicht, derartige Verbindungen aus Cyclopenten und aus 1-Methylcyclohexen zu gewinnen. Ihre Konstitution wurde im Sinne der Formeln X und XI aufgeklärt. Merkwürdig langsam wurde α -Pinen autoxydiert; erst auf Zusatz von Co-Oleat ging die Sauerstoffaufnahme rasch von statten. Es gelang uns aber nicht, das von Suzuki⁹⁾ beschriebene Pinenperoxyd einigermaßen rein zu erhalten; offenbar wirkt der Katalysator nicht nur auf die Autoxydation sondern auch auf die Zersetzung des Peroxyds beschleunigend. Noch langsamer verläuft die Sauerstoffaufnahme bei Olefinen mit endständiger Doppelbindung. Weder Camphen noch Δ^1 -*n*-Hepten absorbierten in 24 Stdn. mehr als einige ccm. Der Befund steht im Einklang mit den neuesten Ergebnissen von Hock und Neuwirth (a. a. O.). 1-Äthoxy-cyclohexen (XII), bei dem eine CH-Gruppe gleichzeitig durch Doppelbindung und Äthergruppe aktiviert ist, nimmt begierig Sauerstoff auf. Das primäre Peroxyd, vermutlich XIII, spaltet aber teilweise Alkohol ab, so daß hier kein einheitliches Produkt zu erhalten ist.

⁷⁾ Allerdings verläuft diese Oxyd-Bildung viel langsamer und weniger glatt als mittels einer Persäure.

⁸⁾ Die Reinheitsprüfung durch Bestimmung des Peroxydgehalts nach Schlöttig (Ztschr. analyt. Chem. **70**, 55 [1927]) kann nach unsern Erfahrungen keine exakten Werte liefern, da dabei das Peroxyd mit stark saurer Zinnchlorürlösung auf dem Wasserbad erwärmt werden muß, das sind Bedingungen, unter denen das Peroxyd nicht beständig ist. Tatsächlich haben wir bei dieser Bestimmung Peroxydwerte bis 113 % gefunden.

⁹⁾ C. 1937 I, 2612.

Beschreibung der Versuche.

Cyclohexen-peroxyd.

Aus zahlreichen Versuchen sei folgendes typisches Beispiel gebracht: 169 g frisch destilliertes Cyclohexen wurden in einem $\frac{1}{2}$ -l-Quarzkolben in einer Sauerstoff-Atmosphäre geschüttelt. Durch eine Glühlampe wurde der Kolben auf 30—35° erwärmt. Während 14 Stdn. wurde mit einer Quecksilberlampe belichtet, dann wurde das Schütteln noch 10 Stdn. (über Nacht) ohne Belichtung fortgesetzt. Die Sauerstoffaufnahme betrug während der Belichtung etwa 360 ccm/Stde., ohne Belichtung etwa 240 ccm/Stde.; eine merkliche Induktionsperiode war nicht vorhanden. Im ganzen wurden in den 24 Stdn. 8 l Sauerstoff aufgenommen. Nun wurde das unverbrauchte Cyclohexen unter vermindertem Druck abdestilliert. Der farblose Rückstand betrug 32.3 g, das sind, berechnet für reines Peroxyd, 79% d. Th., bezogen auf die aufgenommene Menge Sauerstoff. Bei der anschließenden Hochvakuumdestillation ging alles unter 0.3 mm zwischen 50 und 52° über¹⁰⁾; es blieb nur ein geringer, etwa 4 g betragender, schwach gelber Rückstand. Das Destillat wurde in vier Fraktionen aufgefangen, von denen die vierte zur Elementaranalyse, die zweite bis vierte¹¹⁾ zur Bestimmung von Dichte, Refraktion und Bleitetraacetat-Verbrauch verwendet wurden.

33.15 mg Sbst.: 76.72 mg CO₂, 27.10 mg H₂O.

C₆H₁₀O₂. Ber. C 63.16, H 8.77. Gef. C 63.12, H 9.16.

Dichte und Refraktion.

Fraktion	d_4^{20}	M _a	M _D	M _B
2	1.0565	30.62	30.77	31.14
3	1.0575	30.60	30.75	31.12
4	1.0588	30.60	30.75	31.12

Die Bestimmung des Bleitetraacetatverbrauchs geschah so, daß etwa 20 mg Peroxyd mit 5 ccm n_{10} -Bleitetraacetat in Eisessig versetzt wurden. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen bei 20° wurde mit 20 ccm einer wäßrigen KJ-Natriumacetat-Lösung versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Der Verbrauch an Oxydationsmittel entsprach bei den 3 Fraktionen 0.83, 0.85 und 0.88 Mol.

Bromaddition (Fraktion 4): 1) mit Bromat-Bromid¹²⁾. 0.0607 g Sbst.: 5.03 ccm n_{10} -Bromat, ber. 5.32 ccm; 2) mit Brom in Eisessig: 0.0537 g Sbst.: 4.45 ccm n_{10} -Brom, ber. 4.70 ccm; 3) dasselbe in Tetrachlorkohlenstoff: 0.0671 g Sbst.: 5.47 ccm Br, ber. 5.88 ccm. Es wurden also 94.4, 94.6 und 93.3 % der ber. Menge Brom aufgenommen.

Aktiver Wasserstoff. Lösungsmittel: Amyläther. 0.1481 g Sbst.: 25.9 ccm Methan (0°, 760 mm), ber. 29.06 ccm, also 89.5 % d. Theorie.

Cyclopenten-peroxyd.

300 g Cyclopenten wurden, wie bei Cyclohexen beschrieben, aber bei 18—20°, der Autoxydation unterworfen. Nach einer Anlaufzeit von 2 Stdn. begann die Sauerstoffaufnahme, die aber ziemlich langsam verlief und nie über 60 ccm/Stde. betrug. Nach 24 Stdn. wurde das unveränderte Olefin unter vermindertem Druck abdestilliert. Bei der Hochvakuumdestillation blieb die Hälfte des etwa 15 g betragenden Reaktionsproduktes als viscose, offenbar polymerisierte Masse zurück. Das monomere Peroxyd siedete bei 0.01 mm bei 35° und stellt eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit dar,

¹⁰⁾ Bei 0.01 mm liegt der Siedepunkt zwischen 45 und 47°.

¹¹⁾ Die erste Fraktion enthält beträchtliche Mengen an Δ^2 -Cyclohexenol.

¹²⁾ Methodik: Criegee, A. 481, 282 [1930].

die dieselben Eigenschaften wie Cyclohexenperoxyd zeigt. Der Verbrauch an Bleitetracetat betrug 0.84 Mol.

Bei der Reduktion von 4.0 g mit wäßriger Sulfitlösung unter Kühlung entstanden 2.75 g eines ungesättigten Alkohols vom Sdp.₇₄₇ 140⁰, der sich mit dem neuerdings auch von Dane¹³⁾ hergestellten Δ^2 -Cyclopentenol als identisch erwies. Phenylurethan, farblose Krystalle, aus verd. Alkohol, Schmp. 121.5⁰.

4.319 mg Sbst.: 11.19 mg CO₂, 4.319 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₂N. Ber. C 70.90, H 6.44. Gef. C 70.66, H 6.14.

Bei der Behandlung mit Bisulfat ging der Alkohol glatt in Cyclopentadien über, das durch sein Maleinsäureanhydrid-Addukt charakterisiert wurde.

1-Methyl-cyclohexen-peroxyd.

82 g 1-Methyl-cyclohexen (aus Cyclohexanon nach Grignard gewonnen) nahmen in 30 Stdn. 1425 ccm Sauerstoff auf. Die Hochvakuumdestillation lieferte 6 g (74%) eines Peroxydes vom Sdp._{0.01} 47—51⁰.

4.67 mg Sbst.: 11.21 mg CO₂, 3.96 mg H₂O.

C₇H₁₂O₂. Ber. C 65.70, H 9.38. Gef. C 65.48, H 9.50.

Bleitetracetatverbrauch: 0.78 Mol.

Die Reduktion mit Sulfit gab denselben ungesättigten Alkohol, 1-Methyl-cyclohexen-(1)-ol-(6), den Urion¹⁴⁾ durch Oxydation des Olefins mit SeO₂ erhalten hatte.

Phenylurethan, Nadeln aus verd. Alkohol, Schmp. 204.5⁰.

4.230 mg: 11.26 mg CO₂, 2.68 mg H₂O.

C₁₄H₁₇O₂N. Ber. C 72.48, H 7.38. Gef. C 72.60, H 7.09.

Die katalytische Hydrierung des Alkohols lieferte Hexahydro-*o*-kresol, Sdp.₇₆₀ 164—167⁰, Phenylurethan, Schmp. 103⁰, wodurch die Konstitution des Alkohols und damit des Peroxyds im Sinne der Formel XI bewiesen ist.

Oxydation von Tetralinperoxyd mit Bleitetracetat.

16 g Tetralinperoxyd¹⁵⁾ in 50 ccm Eisessig wurden unter Turbinieren und Wasserkühlung portionenweise mit festem Bleitetracetat versetzt. Bei jeder Zugabe erfolgte Erwärmung und starke Sauerstoffentwicklung. Die Temperatur wurde um 30⁰ gehalten. Statt 45 g wurden nur etwa 35 g des Oxydationsmittels verbraucht. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Wasser, dann mit Bicarbonat durchgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers lieferte die Destillation bei 14 mm außer einem kleinen Vorlauf (0.6 g, Sdp. 134—136⁰) ein einheitliches Destillat vom Sdp. 136—138⁰. Ausb. 9.8 g, das sind 70% bezogen auf angewandtes Peroxyd oder 87% auf verbrauchtes Bleitetracetat. Als Rückstand blieben 1—1.5 g eines zähen roten Öles. Die Hauptfraktion erwies sich durch den Schmp. des Oxims von 103.5⁰ und den des Semicarbazons von 218—219⁰ als α -Tetralon.

¹³⁾ Dane u. Eder, A. **539**, 209 [1939].

¹⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 363 [1934].

¹⁵⁾ Hock u. Susemihl, B. **66**, 61 [1933].