

49. Heinrich Hock und Fritz Depke: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XVI. Mittel.*): Über Peroxyde aus Cyclopentadien und Cyclohexadien

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie Clausthal]

(Eingegangen am 27. November 1950)

Die Autoxydation von Cyclopentadien und Cyclohexadien verläuft grundsätzlich gleichartig. Es bilden sich primär peroxydische Biradikale, die sich in untergeordnetem Maße zu monomeren Peroxyden und in der Hauptsache zu polymeren Kettenperoxyden stabilisieren, wobei der Kettenabbruch unter Beteiligung von Sauerstoff durch Bildung von Hydroperoxyd-Gruppen erfolgt. Die Konstitution der Polymerisate wurde sichergestellt.

Die von uns autoxydierten cyclischen 1.3-Diene, nämlich Inden*) und 1.2-Dialin¹⁾, enthalten eine Doppelbindung, die gleichzeitig einem aromatischen Ring angehört, und liefern, neben sonstigen Reaktionsprodukten, insbesondere auch die zuerst gebildeten monomeren Endoperoxyde. Aus rein olefinischen 1.3-Dienen hingegen wurden bei der üblichen Autoxydation bisher nur polymere Peroxyde gewonnen²⁾.

Über die Autoxydation des von uns zunächst bearbeiteten Cyclopentadiens bestehen lediglich ältere, teilweise widersprechende Angaben^{3,4)}. Der unverdünnte Kohlenwasserstoff nimmt schon bei 15–20° reichlich Sauerstoff auf. Dabei wird seine bekannte Dimerisationsneigung noch erheblich gesteigert, so daß man nach 50stdg. Einwirkung abbrechen muß, da dann neben Autoxydationsprodukten praktisch nur noch Dicyclopentadien vorhanden ist. Bei weiterer Behandlung würde auch dieses zunehmend autoxydiert, obwohl es vergleichsweise bedeutend langsamer reagiert⁵⁾. Nach dem Abdestillieren von etwas restlichem Cyclopentadien und etwa 70% Dicyclopentadien hinterbleibt ein hochviscoser, fast farbloser Rückstand von etwa 25%, der in der Flamme explosionsartig verpufft. Die Heftigkeit dieser Reaktion läßt übrigens mit der Zeit nach, was auf eine langsame Isomerisierung der Peroxyd-Gruppen hinweist. Durch fraktionierte Fällung des in Benzol gelösten Rückstandes mit Petroläther lassen sich verschieden hoch polymerisierte Fraktionen gewinnen, die sich aber chemisch alle gleich verhalten. Ihre Mol.-Gewichte liegen zwischen dem drei- bis achtfachen Wert des Monomeren (III), die analytischen Sauerstoffwerte sind durchweg größer als für $C_5H_6O_2$ berechnet, und zwar desto mehr, je kleiner das jeweilige Mol.-Gewicht ist. Dieser Umstand

*) XV. Mittel: H. Hock u. F. Depke, B. 84, 122 [1951].

1) H. Hock u. F. Depke, B. 83, 317 [1950].

2) Vergl. hierzu R. Criegee, Fortschr. d. chem. Forschung, Verlag Springer, Berlin 1950, I. Bd., S. 517.

3) C. Engler u. W. Frankenstein, B. 34, 2938 [1901].

4) H. Stobbe u. F. Dünnhaupt, B. 52, 1436 [1919].

5) Vergl. d. folgende XVII. Mittel., B. 84, 356 [1951].

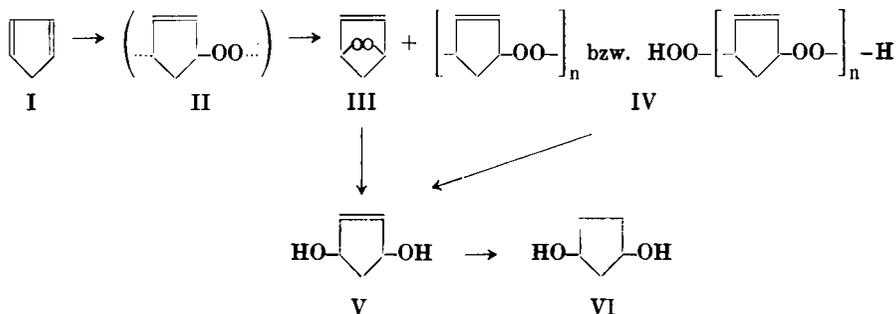
ist für die spätere Diskussion des Polymerisationsvorganges von Bedeutung. Ferner enthalten die Polymerisate auf das Molekül des monomeren Bausteins noch etwa eine Doppelbindung.

Bei Versuchen einer Destillation des Rückstandes im Hochvakuum erhielt man 5–7% einer öligen Flüssigkeit, die zwischen 35 und 45°/0.3 Torr übergang, während die Badtemperatur bis auf 85° gesteigert wurde. Da dann unter Schäumen ein Zerfall begann, mußte abgebrochen werden. Das Destillat war nicht einheitlich; Analysen- und Mol.-Gew.-Werte lagen zwischen C_5H_6O und $C_5H_6O_2$ (etwa 2 : 1). Man titrierte etwa 20% Peroxyd. Das hier also in geringer Menge zweifelsfrei vorliegende monomere Cyclopentadien-endoperoxyd $C_5H_6O_2$ (III) rein zu isolieren, gelang trotz vieler Versuche nicht, da die Mengen für eine Fraktionierung zu gering waren. Auch Isolierungsversuche mit Lösungs- und Fällungsmitteln ergaben kein reines Produkt.

Bei der Begleit-Substanz C_5H_6O handelt es sich teils um ein Keton (Cyclopenten-(1)-on-(3)), teils um geringe Mengen eines Isomeren, in dem der Sauerstoff offenbar noch in innerer Ätherbindung vorliegt, also etwa ein *endo*-Methylen-dihydrofuran. Beide Stoffe sind als Zerfallsprodukte des monomeren bzw. Abspaltungsprodukte der polymeren Peroxyde anzusprechen.

Versuche, durch Autoxydation in Verdünnung die Ausbeuten an monomerem Peroxyd so zu steigern, daß dessen Isolierung gelungen wäre, führten ebenfalls nicht zum Ziel. Zwar geht bei steigender Verdünnung die unerwünschte Dimerisation des Kohlenwasserstoffs stark zurück und das mittlere Mol.-Gewicht des Gemisches der erhaltenen Rohperoxyde nimmt ab, ebenso lassen sich auch andere Anzeichen auf eine relative Zunahme an monomerem Peroxyd schließen, aber trotz längerer Autoxydation sinkt die Gesamtausbeute. Dazu kommt die Unhandlichkeit solcher Ansätze, die z. B. 1.4 l Benzol für 15 g Cyclopentadien erfordern.

Da die Bildung geringer Mengen monomeren Peroxydes III (etwa 2% der Rohperoxyde bzw. 0.4% des Ausgangskohlenwasserstoffes) sicher war, befaßten wir uns weiterhin noch mit der Aufklärung der Konstitution der polymeren Peroxyde.



Weder beim Behandeln mit Natronlauge noch durch Kochen mit verd. Schwefelsäure waren einheitliche, definierbare Produkte zu erhalten. Im ersten Falle entstanden ziemlich wasserlösliche, saure Harze der Zusammensetzung $C_5H_8O_4$ bis $C_5H_8O_5$. Im zweiten Fall erhielt man ein Harz der ungefähren Formel $C_5H_8O_3$, das nach dem reaktiven Verhalten Aldehydgruppen enthielt.

Einen wirklichen Einblick gibt nur die Reduktion, die sowohl mit Zink und alkoholischer Salzsäure als auch mit katalytisch erregtem Wasserstoff durchgeführt wurde. Im ersten Falle erhielt man, neben chlorierten Anteilen, ein Gemisch von Cyclopenten-(V) und Cyclopentan-diolen-(1.3) (VI). Im zweiten Fall wurden, neben Isomerisierungs-Produkten, *cis*- und *trans*-Cyclopentandiol-(1.3) (VI) isoliert und durch die zugehörigen Phenylurethane charakterisiert. Danach steht der Sauerstoff also in den noch näher zu behandelnden polymeren Produkten in 1.3-Stellung.

Die Autoxydation von Cyclohexadien-(1.3) (VII) wurde bereits von N. D. Zelinsky und A. N. Titowa⁶⁾ sowie von K. Bodendorf⁷⁾ untersucht. Die Verhältnisse liegen hier insofern günstiger, als die Dimerisationsneigung des Kohlenwasserstoffes gegenüber der von Cyclopentadien weitgehend zurücktritt. Die ausführlichen Angaben von Bodendorf, insbesondere auch über das Entstehen von *cis*- und *trans*-Chinit (XI) bei der Reduktion, konnten wir im wesentlichen bestätigen. Die Behandlung der polymeren Peroxyde mit verd. Schwefelsäure bzw. Lauge liefert ähnliche Ergebnisse wie bei den polymeren Cyclopentadien-peroxyden. In einigen bedeutsamen Punkten konnten jedoch die Befunde von Bodendorf noch erweitert werden. Einmal lassen sich aus dem Gemisch der Rohperoxyde geringe Mengen von Dicyclohexadien isolieren, womit, in Parallele zum Cyclopentadien, auch hier die Autoxydation die Dimerisation des Kohlenwasserstoffes entsprechend fördert. Dadurch aber steigen Mol.-Gewicht und Sauerstoffwert des verbleibenden rein peroxydischen Produktes gegenüber den Zahlen von Bodendorf. Ferner konnte durch fraktionierte Destillation des restlichen nichtautoxydierten Kohlenwasserstoffes gezeigt werden, daß etwa 3–4% vom angewandten Cyclohexadien zu Benzol dehydriert werden. Dabei muß offen bleiben, ob diese Dehydrierung unmittelbar durch molekularen Sauerstoff erfolgt, oder ob hier ein Zusammenhang mit dem Kettenabbruch vorliegt.

Vor allen Dingen aber gelingt es, aus den Rohperoxyden durch Hochvakuumdestillation etwa 6% Destillat zu gewinnen, woraus sich ungefähr ein Sechstel als monomeres Cyclohexadien-endoperoxyd (IX) in kristallisierter Form vom Schmp. 82–83° isolieren läßt⁸⁾. Aus den einschlägigen Molrefractionen ergibt sich für die O₂-Gruppe das Inkrement von 4.25. Die Isolierung bietet erhebliche Schwierigkeiten, da die an sich schon geringe Menge bei der Destillation nicht sofort rein anfällt. Vielmehr treten auch hier Begleitstoffe der Formel C₆H₈O auf, die jedoch nicht näher untersucht wurden und in denen wir analoge Produkte wie bei der Destillation von Cyclopentadien-peroxyd annehmen.

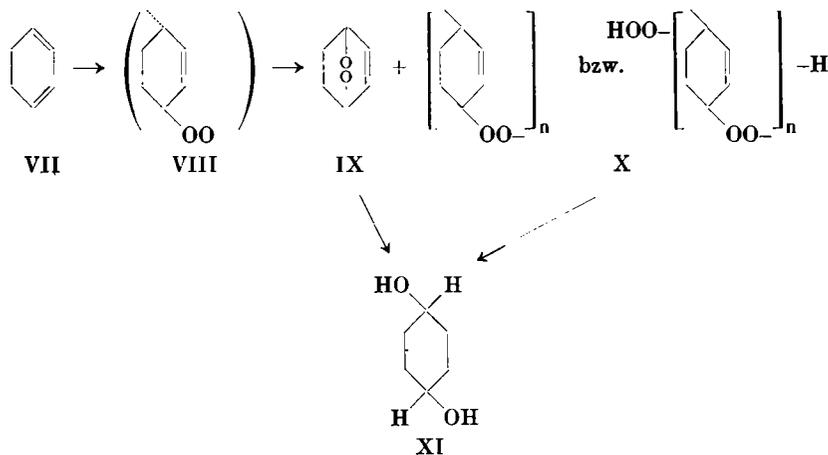
Nebenbei sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß Bodendorf⁷⁾ bei der Aufarbeitung des Autoxydationsproduktes aus α -Terpinen beobachtete, daß sehr geringe Peroxydmengen mit dem unveränderten Kohlenwasserstoff abdestillieren. Da

⁶⁾ B. 64, 1399 [1931].

⁷⁾ Arch. Pharmaz. 271, 1 [1933].

⁸⁾ Vergl. hierzu den Hinweis von R. Criegee in „Fortschr. d. chem. Forschung“, Verlag Springer, Berlin 1950, 1. Bd., S. 517, auf eine in „FIAT-Review“ im Druck befindliche Arbeit von G. O. Schenk.

dort der Siedepunkt des zugehörigen Endoperoxydes näher an dem des Kohlenwasserstoffs liegt als in unseren Fällen, dürfte es sich auch dabei um monomeres Peroxyd, d.h. Ascaridol, gehandelt haben, das sich auch bei der sog. photosensibilisierten Autoxydation von α -Terpinen bildet⁹⁾.



Wenn wir auf Grund dieser Ergebnisse den polymeren Peroxyden aus Cyclopentadien und Cyclohexadien Formeln (IV bzw. X) zuerteilen, die mit der von Bodendorf grundsätzlich übereinstimmen, so erhebt sich sowohl die Frage nach dem Kettenabbruch als auch den Gründen für die überwiegende Polymerisation. Aus den erhöhten Sauerstoffwerten und einer deutlichen Hydroperoxyd-Reaktion mit Eisenpentacarbonyl möchten wir schließen, daß der Kettenabbruch durch Anlagerung von molekularem Sauerstoff und atomarem Wasserstoff (durch Dehydrierung von Fremdmolekülen) erfolgt, so daß die beiden Enden der Kettenmoleküle durch Hydroperoxydgruppen gebildet werden (s. IV bzw. X). Diese können naturgemäß Umwandlungen erleiden, wie sie solchen Gruppen, speziell in Nachbarschaft zu isolierten Doppelbindungen, eigen sind (vergl. Cyclohexen).

Zum Reaktionsmechanismus der Autoxydation nehmen wir an, daß sich primär ein 1,4-Biradikal (II bzw. VIII) bildet, das überwiegend mit gleichen Biradikalen bis zum Kettenabbruch polymerisiert, während nur ein sehr geringer Anteil durch innermolekularen Ringschluß zum Monomeren (III bzw. IX) sich absättigt. Hierzu ist erstens *cis*-Lage der Radikal-Stellen notwendig, was jedoch nach dem Vorliegen von überwiegend *trans*-Dienen bei der Reduktion nur zu einem kleinen Teil der Fall zu sein scheint, und auch dann noch ein Einklappen des Radikals, was der Wahrscheinlichkeit nach ohnehin nur in kleinerem Umfang geschehen kann. Daß Verdünnung die Bildung monomeren bzw. niedermolekularen Peroxydes begünstigt, ist hieraus ohne weiteres verständlich.

Damit zeigen sich bei den polymeren Peroxyden von 1,3-Dienen nunmehr drei Typen: die die Kohlenwasserstoffreste verbindenden Peroxyd-Brücken sitzen in 1.1-Stellung (Inden, 1.2-Dialin), oder in 1.4- (bzw. 1.3-)Stellung (Cyclohexadien

⁹⁾ G. O. Schenck u. K. Ziegler, Naturwiss. 32, 157 [1944]; ferner G. O. Schenck, Angew. Chem. 57, 101 [1944].

und Analoga), oder schließlich in 1.2-Stellung (*asymm.* Diphenyläthylen¹⁰⁾). Im ersten und zweiten Fall handelt es sich primär um einen Angriff in 1.4-Stellung, d. h. das eine Mal sind die Polymerisate Sekundärprodukte eines metastabilen Endoperoxyds, das unter Rückbildung des aromatischen Systems unter Wasserstoffwanderung zur 1.1-Stellung der Sauerstoff-Atome führt, das andere Mal geht die Polymerisation unmittelbar von gebildeten 1.4-Biradikalen aus, ohne daß es erst zur Ausbildung der Sauerstoffbrücke im einzelnen Molekül kommt. Der dritte Fall nimmt eine Sonderstellung ein. Hier kommt es infolge der Konkurrenz der beiden gleichwertigen Doppelbindungen, die den zwei aromatischen Resten angehören und jeweils mit der olefinischen Doppelbindung konjugiert sind, offenbar überhaupt nicht erst zu einem wirklichen Angriff bzw. einer Addition in 1.4-Stellung. Vielmehr lagert sich der Sauerstoff bei einem vorliegenden günstigen aufgelockerten Verteilungszustand der Elektronen an das äußere olefinische Kohlenstoffatom an, und die Polymerisation als solche verläuft dann über 1.2-Radikale.

Beschreibung der Versuche

Cyclopentadien

Autoxydation ohne Verdünnung: 50 g frisch aus Dicyclopentadien dargestelltes Cyclopentadien werden bei 15–20° langsam mit getrocknetem Sauerstoff durchströmt. Nach 50 Stdn. wird unterbrochen und das fast farblose klare Reaktionsprodukt, das mit Eisen(II)-rhodanid starke Peroxydreaktion gibt, im guten Vak. vom unveränderten Kohlenwasserstoff befreit. Der Hauptteil (70%) geht erst bei 32–35°/1 Torr über und ist Dicyclopentadien.

Der Rückstand (15–16 g = 20–23%) ist eine schwach gelbliche, zähe Masse von schwachem, stechendem Geruch. Durch Lösen in Benzol oder Essigester und Fällen mit der 2, 3 u. 5fachen Menge Petroläther erhält man die Fraktionen 1–3 und 4 als Rest.

C₅H₆O₂ (98.1) Ber. C 61.22 H 6.12 Mol.-Gew. 98.1

Gef. C 61.71 H 6.37 " " 680.0 (in Benzol) (1)

Gef. C 59.59 H 6.38 " " 561.5 " (2)

Gef. C 59.13 H 6.25 " " 428.0 " (3)

Gef. C 57.53 H 6.49 " " 243.3 " (4)

Die Viscosität der Autoxydationsprodukte nimmt von 1 zu 4 ab. Alle Fraktionen verpuffen heftig in der Flamme. Im chemischen Verhalten sind keine Unterschiede festzustellen.

Tafel I. Autoxydation von Cyclopentadien in Benzol

Cyclopentadien g	Verdünnung	Dauer der Autoxydat. i. Stdn.	Dicyclopentadien nach der Autoxydat. i. %	Rohperoxyde davon etwa monomer			Mol.-Gew. (i. Bzl.)
				g	%	%	
30	1:15	100	25	9	20	7–10	374
20	1:30	100	17–18	5	17	10–14	306
20	1:50	120	15	4.5	15	13–16	255
15	1:80	120	10	3.2	14	15–20	221
20*)	1:20	150	30	1.5	5	?	286

*) mit Zusatz von 3 g Kupferpulver.

Autoxydation in Verdünnung: Es wurden eine Reihe von Autoxydations-Ansätzen in benzolischer Verdünnung gemacht. Die Tafel I gibt eine Übersicht über die Arbeitsbedingungen und Ergebnisse. Die Aufarbeitung erfolgte durch Vak.-Destillation über eine Widmer-Spirale, wobei das Benzol in eisgekühlter Vorlage aufgenommen wurde. Kein Destillat gab eine Peroxydreaktion.

¹⁰⁾ H. Staudinger, B. 58, 1075 [1925].

Der Zusatz von Kupferpulver zur Polymerisationseinschränkung erwies sich also ungeeignet. Da die Autoxydation insgesamt gebremst wird, ist daraus eher zu schließen, daß Polymerisationen, die durch Kupfer zurückgedrängt werden, über Autoxydationsprodukte verlaufen.

Versuche zur Isolierung des monomeren Cyclopentadienperoxydes: Es gelang nicht, durch Umfällung mit den verschiedensten Lösungsmitteln ein reines monomeres Peroxyd zu erhalten. Das niedrigste gemessene Mol.-Gew. war 159, so daß also bestenfalls 50% Monomeres angereichert waren. Die Dichte dieses Produkts war 1.098.

Zweimal wurde eine Hochvak.-Destillation der Rohperoxyde versucht. Da die Ergebnisse grundsätzlich gleich waren, führen wir nur eines davon an: 12 g Rohperoxyde wurden bei 0.3 Torr im Paraffinbad erhitzt. Von einer Badtemperatur von 40° an begann sehr langsam eine leichtbewegliche Flüssigkeit zu destillieren. Die Temperatur am Innenthermometer stieg kontinuierlich von 32 auf 45°, während die Badtemperatur bis auf 85° erhöht wurde. Dann begann unter Schäumen und Gelbfärbung Zersetzung mit rasch zunehmender Heftigkeit, so daß abgebrochen wurde. Der Rückstand war sehr viel zäher und verpuffte weniger explosiv. Man titrierte mit Kaliumjodid und Eisessig nur noch 36% Peroxyd; nach den Analysenwerten war der Sauerstoffgehalt etwas gefallen (gef. C 64.78, H 6.99).

Das Destillat (750 mg) war farblos; Peroxydtitration: 20.5% Peroxyd.

$C_5H_6O_2$ (98.1) Ber. C 61.22 H 6.12 Mol.-Gew. 98.1

C_5H_6O (82.1) Ber. C 73.17 H 7.32 „ „ 82.1

Gef. C 68.89 H 7.19 „ „ 89.3 (in Benzol)

Danach lag eine Mischung vor. Mit Semicarbazid-hydrochlorid in der üblichen Weise behandelt, wurden nach längerem Stehenlassen 460 mg Semicarbazon vom Schmp. 218° erhalten; diese entsprechen 270 mg Keton, $C_5H_6O = 36\%$ Keton im Destillat.

$C_5H_9ON_3$ (139.2) Ber. C 51.79 H 6.47 Gef. C 52.08 H 6.91

Die nichtumgesetzten Teile wurden zurückgewonnen; der Peroxydanteil war relativ gestiegen, der noch beigemengte Stoff C_5H_6O mußte den Sauerstoff in äther. Bindung enthalten, da weder mit Carbonyl- noch Hydroxyl-Reagenzien Umsetzung zu erzielen war. Die Reingewinnung des monomeren Peroxydes gelang auch bei wiederholter Mikro-Hochvak.-Destillation mit den Resten aus beiden Destillationen nicht, das Gemisch ging konstant zwischen 34 und 42° über, ein geringer zähflüssiger Rückstand scheint neu gebildetes Zersetzungsprodukt aus dem monomeren Peroxyd gewesen zu sein.

Polymere Cyclopentadien-peroxyde: Die Substanz enthält noch Doppelbindungen: eine Lösung von Permanganat in Aceton wird rasch entfärbt. 112 mg in etwas Benzol entfärben bei Zimmertemperatur 2.7 ccm Brom in Kohlenstofftetrachlorid (47.4 mg Brom/ccm) = 71% der für eine Doppelbindung pro Mol. einfachen Peroxyds ber. Menge.

In 4 n NaOH nur sehr langsam und wenig löslich unter Dunkelfärbung. Nach dem Ansäuern erhält man dunkle, hochschmelzende Harze.

$C_5H_8O_4$ (132.1) Ber. C 45.45 H 6.06

$C_5H_8O_5$ (148.1) Ber. C 40.54 H 5.40 Gef. C 42.65 H 6.11

Eine Extraktion mit Äther im Kutscher-Stuedel-Extraktor ergab nur minimale Mengen einer kristallisierenden farblosen Substanz, von der keine Analyse mehr gemacht werden konnte.

Kocht man die polymeren Peroxyde 1 Stde. mit 2 n H_2SO_4 , so scheiden sich nach dem Filtrieren und Abkühlen zähe hellbraune Harze ab, die mit ammoniakal. Silbernitrat-Lösung eine positive Reaktion auf Aldehyd-Sauerstoff geben.

$C_5H_8O_3$ (116.1) Ber. C 51.72 H 6.90 Gef. C 50.52 H 7.53

Reduktion: 4 g Rohperoxyde wurden in wenig Essigester gelöst und mit dem 5fachen der ber. Menge methanol. Salzsäure und Zinkspänen unter Kühlung versetzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde filtriert, i. Vak. stark eingengt und mit Wasser verdünnt. Dabei schieden sich wenige mg dunkler Zersetzungsprodukte aus, die abfiltriert wurden. Durch Extraktion erhielt man etwa 3 g eines Öles. Dieses wurde im Hoch-Vak. destilliert: Bei 82–90°/0.7 Torr ging ein Gemisch von Cyclopentan-dien-(1.3) über, das teilweise kristallisierte, anschließend bei 92–100°/0.7 Torr das Gemisch

der Cyclopenten-diole-(1.3). Der Rückstand (0.8 g = 27%) ist zähflüssig und enthält chlorierte Anteile.

Cyclopentendiol $C_5H_8O_2$ (100.1) Ber. C 60.00 H 8.00 Gef. C 60.26 H 8.49

Cyclopentandiol $C_5H_{10}O_2$ (102.1) Ber. C 58.82 H 9.80 Gef. C 59.31 H 9.93

Weitere 4 g Rohperoxyde wurden, ebenfalls in Essigester, mit 2 ccm Palladium-Sol (= 20 mg Pd) und 20 mg Platinoyd unter mäßigem Wasserstoffdruck hydriert. Es wurden 1840 ccm Wasserstoff (22°/715 Torr) verbraucht (ber. für 4 H pro $C_5H_8O_2$ bei 22°/715 Torr 2082 ccm); also wurden 88.5% aufgenommen. Nach Entfernen des Essigesters wurde im Hochvak. destilliert. 2.4 g gingen bei 84–91°/0.5 Torr über und erstarrten teilweise. Ein Teil der Kristalle wurde auf Ton abgepreßt und hatte dann den Schmp. 34–36°; Schmp. des Bisphenylurethans 169–170°. Danach mußte es sich hier um *trans*-Cyclopentan-diol-(1.3) handeln, während im ganzen ein Gemisch mit dem zugehörigen *cis*-Diol vorlag. Nach den Angaben von R. Criegee¹¹⁾ wurden aus dem Gemisch 2 Bisphenylurethane von den Schmelzpunkten 145° (Criegee 143°) und 170 bis 171° (173°) isoliert. Der Rückstand war ein zähes Harz, das kaum noch Reaktionen auf Doppelbindungen oder Peroxydgruppen gab.

Cyclohexadien-(1.3)

Darstellung des Kohlenwasserstoffes: Cyclohexadien-(1.3) ist über das aus Cyclohexen erhältliche Hydroperoxyd mit anschließender Reduktion zum ungesättigten Alkohol¹²⁾ und dessen Dehydratisierung in einer Ausbeute von 50–55% d.Th. (bez. auf umgesetztes Cyclohexen) leicht zugänglich geworden. Zur Dehydratisierung werden 40 g Cyclohexenol mit 100 g wasserfreiem Kaliumhydrogensulfat im Bad auf 110–120° erhitzt. Das gebildete Cyclohexadien-(1.3) (Sdp. 82–83°/715 Torr) destilliert direkt ab und wird zweckmäßig noch über einer Kolonne rektifiziert, da es meist durch Spuren von mitgerissenem Cyclohexenol verunreinigt ist; Ausb. 65–70% d.Theorie.

Autoxydation: Der Kohlenwasserstoff wird bei Zimmertemperatur nach der Durchströmungsmethode mit Sauerstoff behandelt. Nach etwa 100 Stdn. haben sich 40–45% in Peroxyd umgewandelt. Der nichtumgesetzte Kohlenwasserstoff wird i. Vak. abdestilliert und über einer sehr gut trennenden Kolonne rektifiziert. Dabei erhält man 3–4% (auf eingesetzten Kohlenwasserstoff bezogen) an Benzol. Der fast farblose zähe Rückstand, der ebenfalls heftig in der Flamme verpufft, enthält noch etwa 2% Dicyclohexadien. Dieses kann entweder durch Hochvak.-Destillation (Sdp. 79–82°/0.5 Torr) entfernt werden, wobei das Peroxyd bereits erheblich zersetzt wird, oder, etwas umständlicher und nur unvollkommen, durch Extraktion mit Petroläther, in dem es allerdings nur recht mäßig löslich ist.

$C_{12}H_{16}$ (160.2) Ber. C 90.00 H 10.00 Mol.-Gew. 160.2

Gef. C 89.43 H 10.09 Mol.-Gew. 164.5 (in Benzol)

Verhalten der polymeren Peroxyde: Durch Fällung mit Petroläther aus benzolischer Lösung lassen sich wie aus Cyclopentadien-peroxyd verschieden hoch polymerisierte Fraktionen abtrennen. Die analytischen Werte zeigen dieselben Eigenheiten wie dort.

$C_6H_8O_2$ (112.1) Ber. C 64.28 H 7.14 Mol.-Gew. 112.1

Gef. C 64.38 H 7.88 Mol.-Gew. 693.5 (in Benzol)

C 62.97 H 7.16 " " 422.4 "

C 60.71 H 7.35 " " 289.8 "

Die Reduktion wurde einmal mit naszierendem Wasserstoff (wie oben) und einmal nach Bodendorf katalytisch vorgenommen. Die erhaltenen Produkte wurden ebenfalls nach Bodendorf aufgearbeitet. Die Ergebnisse waren praktisch die gleichen, nur daß im ersten Fall auch hier chlorierte Produkte entstanden. Es ließen sich an definierten Produkten nur *cis*- und *trans*-Chinit isolieren, die in dem von Bodendorf gefundenen Verhältnis vorlagen.

¹¹⁾ R. Criegee u. H. Beucker, A. 541, 218 [1939].

¹²⁾ H. Hock u. S. Lang, B. 75, 313 [1942].

Mit verd. Schwefelsäure bzw. Natronlauge erhält man analoge Ergebnisse wie bei Cyclopentadien-peroxyd.

Isolierung des monomeren Cyclohexadien-peroxydes: 15 g Rohperoxyde wurden einer Hochvak.-Destillation bei 0.3 Torr unterworfen. Während die Badtemperatur bis auf 90° gesteigert wurde (oberhalb dieser Temperatur wurden die Zersetzungsreaktionen zu lebhaft) destillierte bei 40–55° ein leicht bewegliches Öl (etwa 1 g = 7%), das ähnliche Eigenschaften aufwies wie das aus den Rohperoxyden des Cyclopentadien-peroxyds erhaltene Präparat. Nach langem Absaugen bei Zimmertemperatur an der Ölpumpe bildeten sich Kristallkeime und schließlich verblieben 150 mg kristallisiertes monomeres Cyclohexadien-peroxyd vom Schmp. 82–83°. Da das Gesamtprodukt allein nach der Peroxyd-Titration mehr Peroxyd enthalten hatte (23% = 230 mg mindestens), gehen bei dieser Art der Aufarbeitung noch etwa die Hälfte bis zwei Drittel verloren. Versuche zur andersartigen Aufarbeitung des Destillats zwecks Erhöhung der Ausbeute waren erfolglos.

$C_6H_8O_2$ (112.1) Ber. C 64.28 H 7.14 Mol.-Gew. 112.1

Gef. C 64.12 H 7.81 Mol.-Gew. 114.5

d_4^{20} 1.102, n_D^{25} 1.453.

Die Dichte wurde nach den Angaben von W. Hückel¹³⁾ auf 85° umgerechnet und die errechnete Molrefraktion auf 20° reduziert.

M_D Peroxyd gef. 29.29

M_D Cyclohexadien -1.73 ber. 25.04

M_D -OO- gef. 4.25

Die nicht peroxydischen Beimengungen des Destillats wurden nicht weiter untersucht.

50. Heinrich Hock und Fritz Depke: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XVII. Mitteil.*): Über Hydroperoxyde des Dicyclopentadiens

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie Clausthal]

(Eingegangen am 1. Dezember 1950)

Dicyclopentadien bildet vornehmlich ein tertiäres, daneben noch ein sekundäres Hydroperoxyd. Diese sowie die polymeren Peroxyde und sekundären Oxydationsprodukte werden beschrieben. Die Autoxydationsgeschwindigkeit des dimeren Kohlenwasserstoffs ist viel geringer als die des früher untersuchten monomeren.

Da bei der Autoxydation des Cyclopentadiens*) durch beträchtliche Dimerisation auch gleichzeitig Dicyclopentadien entsteht, interessierte dessen Autoxydationsverhalten schon in diesem Zusammenhange. Aber auch für sich betrachtet erweckt ein Kohlenwasserstoff mit einem derartigen Gerüst besondere Aufmerksamkeit, da nicht abzuschätzen ist, an welchen Stellen und wieviel Sauerstoff eintreten wird.

Schon vor etwa 40 Jahren hat M. Weger¹⁾ festgestellt, daß das bei 32° schmelzende Dicyclopentadien (I) von Sauerstoff verhältnismäßig leicht angegriffen und bereits an der Luft gelb und schmierig wird. Wir ließen den Sauerstoff nach der Durchströmungsmethode bei 40–50° jeweils 120 Stdn. ein-

¹³⁾ „Theoret. Grundlagen d. Org. Chem.“, Leipzig 1935, 2. Bd., S. 130, Fußn. 1).

*) XVI. Mitteil.: vorstehende Abhandl., H. Hock u. F. Depke, B. 84, 349 [1951].

1) Ztschr. angew. Chem. 22, 339 [1909].