

262. Wilhelm Pritzkow: Über die Autoxydation von Ketonen, I. Mitteil.: Die Oxydation von Cyclohexanon

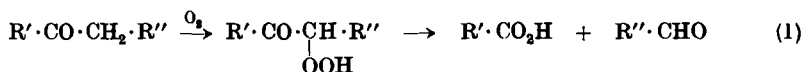
[Aus dem Institut für Katalyseforschung, Rostock, der Deutschen Akademie der
Wissenschaften zu Berlin]

(Eingegangen am 30. August 1954)

Kinetik und Mechanismus der Autoxydation von Cyclohexanon wurden untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Hauptreaktion über ein α -Cyclohexanon-hydroperoxyd und Adipinaldehydsäure zu Adipinsäure führt. Als Nebenprodukte wurden ϵ -Caprolacton und n -Valeriansäure gefunden.

Aus der Patentliteratur ist seit etwa 25 Jahren bekannt, daß Ketone bei Temp. um 100° in flüssiger Phase zu Carbonsäuren oxydiert werden¹⁾. Aus den spärlichen Patentangaben geht auch schon hervor, daß die Oxydation im wesentlichen in α -Stellung zur Carbonylgruppe angreift.

Die erste plausible Erklärung für den Mechanismus des Sauerstoffangriffes auf Ketone stammt von A. Rieche, der 1937 annahm²⁾, daß sich als erstes instabiles Zwischenprodukt ein α -Keto-hydroperoxyd bildet, das dann in 1 Mol. Säure und 1 Mol. Aldehyd zerfällt:



Rieche hat allerdings für seine Ansichten keinen Beweis erbracht. Im Jahre 1948 veröffentlichten A. Robertson und W. A. Waters eine Arbeit über die Oxydation von α -Tetralon, β -Tetralon und Cyclohexanon³⁾, in der sie für den Fall des Cyclohexanons einen Verlauf der Reaktion über ein α -Keto-hydroperoxyd wahrscheinlich machen konnten.

Während unsere eigenen Arbeiten bereits im Gange waren, veröffentlichten D. B. Sharp und Mitarbb. zwei Arbeiten über die Autoxydation von Diisopropylketon⁴⁾ und Di- n -propylketon⁵⁾, in denen sie die Isolierung eines Diisopropylketon-hydroperoxyds beschrieben. Im Falle des Di- n -propylketons gelang ihnen die Isolierung des Primärperoxyds nicht.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über den Mechanismus der Paraffinoxydation beschäftigten wir uns seit mehreren Jahren mit der Oxydation von Ketonen, die bekanntlich Zwischenprodukte der Paraffinoxydation sind⁶⁾. Dabei interessierten uns der Mechanismus der Reaktion und die vorkommenden Nebenreaktionen. Als Modellsubstanz benutzten wir zunächst das Cyclohexanon.

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 583704, 590365, 597973 der IG-Farbenindustrie A.G. (Erfinder: W. Flemming); vergl. C. 1933 II, 4354; 1934 II, 1022.

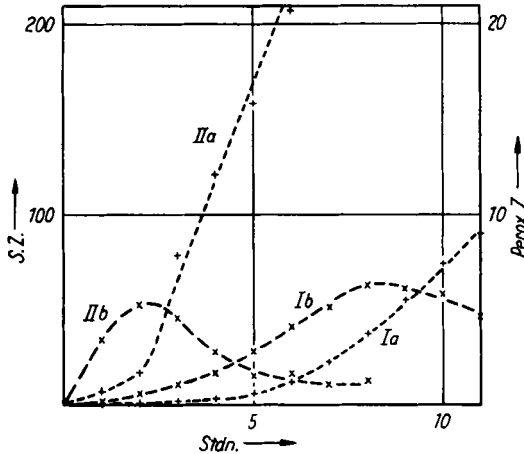
²⁾ Angew. Chem. 50, 520 [1937]. ³⁾ J. chem. Soc. [London] 1948, 1574.

⁴⁾ D. B. Sharp, L. W. Patton u. S. E. Whitcomb, J. Amer. chem. Soc. 73, 5600 [1951].

⁵⁾ D. B. Sharp, L. W. Patton u. A. D. Moorhead, J. Amer. chem. Soc. 74, 1802 [1952].

⁶⁾ W. Langenbeck u. W. Pritzkow, Chem. Techn. 2, 116 [1950]; ebenda 4, 391 [1952]; Fette u. Seifen 55, 435, 506 [1953].

Cyclohexanon läßt sich in flüssiger Phase bei 100° mit Luft oxydieren; die Reaktion wird durch Schwermetallsalze beschleunigt. Als Hauptprodukt entsteht dabei Adipinsäure⁷⁾. Verfolgt man die Reaktion kinetisch (Abbild. 1), so erkennt man eine deutlich ausgeprägte Induktionsperiode, innerhalb derer die Säurezahl (S.Z.) der Reaktionsmischung nur langsam ansteigt, während die Peroxydkonzentration stetig zunimmt. Am



Abbild. 1. Oxydation von Cyclohexanon bei 100°. I ohne Katalysator, II nach Zusatz von 0.01% Mangan als Laurinat; a) Säurezahl, b) Peroxydzahl

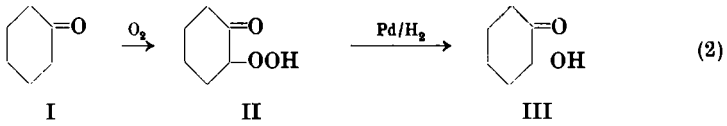
Ende der Induktionsperiode überschreitet die Peroxydkonzentration ein Maximum, um dann langsam wieder zu fallen. Gleichzeitig beginnt die S.Z. stärker zu steigen, die Reaktionsgeschwindigkeit wird etwa konstant. Aus dem Verlauf der Kennzahlen ist der Schluß zu ziehen, daß der Bildung der sauren Endprodukte der Oxydation eine peroxydische Zwischenstufe vorausgeht.

Es wurde versucht, das Primärperoxyd in reiner Form zu isolieren, indem die Oxydation beim Peroxydmaximum, bei einem titrierbaren Peroxyd Gehalt von 1–2% abgebrochen und das Oxydat i. Vak. eingengt wurde. Dabei kommt man aber nur zu Peroxydkonzentrationen von etwa 10% Peroxyd Gehalt, bei weiterem Einengen zersetzt sich das Peroxyd. Setzt man diese Konzentrate mit Bleitetraacetat in Eisessig um, so werden etwa 30–50% d. Th. an Sauerstoff entwickelt. Da nach Criegee die Sauerstoffentwicklung mit Bleitetraacetat für die Hydroperoxydnatur eines Stoffes beweisend ist⁸⁾, und da pro Mol Hydroperoxyd auch bei einfachen Vertretern dieser Stoffklasse niemals auch 1 Mol Sauerstoff gebildet wird, sondern meist nur 30–80%, ist zu schließen, daß das Konzentrat ein Hydroperoxyd enthält. Die Struktur dieses Hydroperoxyds folgt aus dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung: In Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat nimmt das Peroxydkonzentrat etwa 1 Mol (ber. auf den titrierten Peroxydwert) Wasserstoff auf und liefert Cyclohexanol-(2)-on-(1); daraus geht eindeutig hervor, daß es sich bei dem

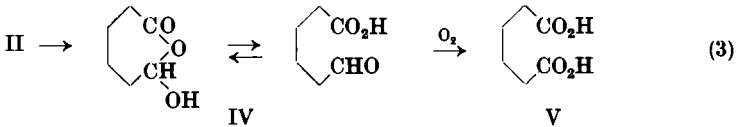
⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 698970, 725486, 732236 der IG-Farbenindustrie A.G.; C. 1941 I, 1094; 1942 II, 2850; 1943 I, 2537.

⁸⁾ R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1799 [1939].

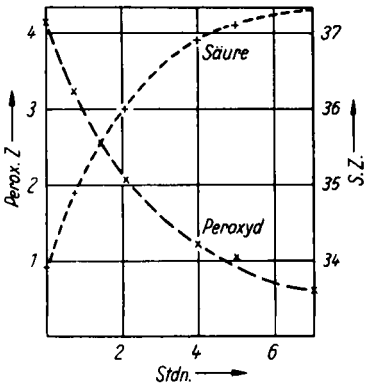
im ersten Reaktionsstadium der Cyclohexanon-Oxydation gebildeten peroxydischen Produkt um ein α -Ketoxyhydroperoxyd handelt:



Im normalen Reaktionsverlauf der Autoxydation lagert sich das α -Ketoxyhydroperoxyd wahrscheinlich um und geht in Adipinaldehydsäure über, die man zu 5–10 % im Oxydationsprodukt findet und die wohl das normale Zwischenprodukt ist, das vom Cyclohexanon-hydroperoxyd zur Adipinsäure führt.



Daß die Zersetzung des Cyclohexanon-hydroperoxyds in dieser Weise erfolgt, geht nicht nur aus dem Vorkommen von Adipinaldehydsäure im Oxydationsprodukt hervor, es ergibt sich auch aus der kinetischen Untersuchung der Hydroperoxydzersetzung.



Abbild. 2. Zersetzung von Cyclohexanon-hydroperoxyd in Cyclohexanon bei 90°

Durch Autoxydation erhaltene Lösungen von Cyclohexanon-hydroperoxyd zersetzen sich bei 90° nach I. Ordnung, wobei die S.Z. um denselben Betrag ansteigt, um den die Peroxydzahl (Perox.Z.) sinkt (Abbild. 2). Bei der Zersetzung des Cyclohexanon-hydroperoxyds wird also die äquivalente Menge Säure gebildet, wie es Gl. (3) erwarten läßt.

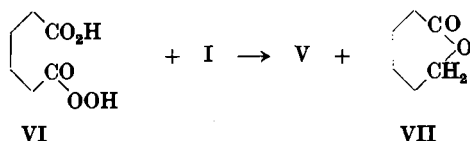
Die Hauptreaktion bei der Oxydation des Cyclohexanons führt also vom Keton über das α -Ketoxyhydroperoxyd und die Adipinaldehydsäure zur Adipinsäure, die in jedem Falle das Hauptprodukt ist. Durch andersartige Zersetzung des α -Ketoxyhydroperoxyds, die allerdings nur in geringem Maße erfolgt, entstehen bei der Oxydation etwas Cyclohexandion-(1,2) und Cyclohexanol-(2)-on-(1) (III).

Von diesen beiden Verbindungen sind im Oxydationsprodukt nach einem Umsatz von 25 % nur etwa je 0.25–0.50 % enthalten.

Einen Hinweis auf das Vorkommen von Nebenreaktionen lieferte schon die kinetische Verfolgung der Oxydation. Wenn nämlich Adipinsäure das einzige Reaktionsprodukt wäre, sollten aus 1 Äquiv. Keton stets 2 Äquiv. Säure gebildet werden. Unter Berücksichtigung der Gewichtsvermehrung durch Einbau von Sauerstoff ist dann theoretisch

zu erwarten, daß der Anstieg der S.Z. in der stationären Phase der Oxydation, wenn die Konzentration der Zwischenprodukte sich nicht mehr ändert, 1,35 mal so groß sein müßte wie der Abfall der Carbonylzahl (CO.Z.). In Wirklichkeit war aber in allen Versuchen, sowohl in Abwesenheit von Katalysatoren wie auch bei Gegenwart von Manganlaurinat der Anstieg der S.Z. kleiner: Die S.Z. stieg immer ungefähr um denselben Betrag, um den die CO.Z. sank. Daraus folgt, daß es Nebenreaktionen geben muß, die Cyclohexanon verbrauchen, ohne gleichzeitig 2 Äquivv. Säure zu liefern.

Auf eine Nebenreaktion weist auch das Auftreten einer Esterzahl (E.Z.) (Differenz zwischen Verseifungszahl (V.Z.) und S.Z.) hin. Es müssen bei der Oxydation also Ester gebildet werden. Die Annahme lag nahe, daß es sich dabei um das Lacton der ϵ -Oxy-capronsäure (VII) handelt, das durch eine Baeyer-Villiger-Reaktion⁹⁾ aus Adipinpersäure (VI) (die sicher das erste Oxydationsprodukt der Adipinaldehydsäure ist¹⁰⁾) und Cyclohexanon entstehen könnte:



Tatsächlich findet man bei der Aufarbeitung des Oxydationsproduktes ϵ -Caprolacton, das als Hydrazid identifiziert werden konnte. Die Menge der gebildeten Ester ist nicht unbeträchtlich, die E.Z. beträgt 25–35% der S.Z., wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß bei der V.Z.-Bestimmung auch andere Verbindungen miterfaßt werden können, z.B. Cyclohexanolon und Cyclohexandion, die in alkalischem Medium eine Benzilsäureumlagerung erleiden. Die Bildung von ϵ -Caprolacton ist eine Reaktion, die Cyclohexanon verbraucht, ohne gleichzeitig 2 Äquivall. Säure zu liefern, erklärt also die anomal hohe Abnahme der CO.Z. im Laufe der Oxydation.

Bei der papierchromatographischen Verfolgung der Oxydation des Cyclohexanons wurde noch eine weitere Nebenreaktion gefunden. Während nämlich bei der unkatalysierten Oxydation im Ringchromatogramm nur die Ringe der Adipinsäure und der monomeren und trimeren Adipinaldehydsäure auftraten, wurde bei der Oxydation i. Ggw. von Manganlaurinat noch eine Säure mit hohem R_F -Wert gebildet (Tafel 1). Die Aufarbeitung ergab, daß es sich hier um n -Valeriansäure handelte, die i. Ggw. von Mangansalzen zu 3–5% (bez. auf verbrauchtes Cyclohexanon) entstand. Bei Abwesenheit von Schwermetallkatalysatoren konnte nur 1–2% Valeriansäure gefunden werden. Die n -Valeriansäure entsteht wahrscheinlich durch radikalischen Zerfall von Adipinpersäure, indem das zunächst gebildete Acylradikal in der für solche Verbindungen bekannten Weise decarboxyliert¹¹⁾ und in das α -Radikal der n -Valeriansäure übergeht. Dieses könnte dann dem überschüssigen Cyclohexanon den beweglichen Wasserstoff entreißen und würde so n -Valeriansäure liefern. In Übereinstimmung mit dieser Erklärung steht die Tatsache, daß in Ge-

⁹⁾ A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 3625 [1899]; **33**, 862 [1900].

¹⁰⁾ A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 1569 [1900].

¹¹⁾ W. A. Waters, The Chemistry of Free Radicals, Oxford 1946.

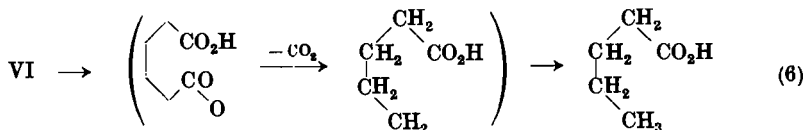
Tafel 1. Chromatographische Verfolgung der Oxydation von Cyclohexanon bei 100°

A: ohne Katalysator, B: mit 0.01-proz. Manganlaurinat als Katalysator

Zeit (Stdn.)	S.Z.	Adipinsäure R_F 0.35	Adipinaldehydsäure		<i>n</i> -Valeriansäure R_F 0.85
			trimer R_F 0.55	monomer R_F 0.70	
A 0	1.36	—	—	—	—
4	9.20	××	(×)	×	—
6	35.6	×××	××	××	—
8	71.8	×××	××	××	—
10	99.0	×××	××	××	—
B 1	11.5	××	—	(×)	—
3	32.5	×××	(×)	×	×
5	69.9	×××	×	××	×
7	95.8	×××	×	×	××
9	131.0	×××	×	×	×

— negativ, (×) schwach, × deutlich, ×× ziemlich stark, ××× stark

genwart von Mangansalzen, die bekanntlich den radikalischen Zerfall von Peroxyd katalysieren¹²⁾, mehr Valeriansäure gebildet wird als bei der unkatalysierten Reaktion.



In sehr geringer Menge findet man bei der Aufarbeitung auch Glutar-säure, die vielleicht aus dem schon erwähnten α -Radikal der Valeriansäure durch Oxydation gebildet wird.

Hrn. Prof. Dr. W. Langenbeck, dem Direktor des Institutes für Katalyseforschung, schulde ich Dank für seine Anregungen und sein stets bewiesenes wohlwollendes Interesse.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsprodukt: Es wurde Cyclohexanon verschiedener Herkunft verwendet; die kinetischen Ergebnisse waren bei verschiedenen Produkten schlecht reproduzierbar, auch dann, wenn hochgereinigtes Cyclohexanon mit dem theoret. Siedepunkt und der theoret. CO.Z. = 565 verwendet wurde. Ein geringer Wassergehalt des Cyclohexanons setzte die Oxydationsgeschwindigkeit außerordentlich stark herab.

Die meisten Versuche wurden mit hochgereinigtem Cyclohexanon der Leunawerke durchgeführt, das nach der Titration einen Ketongehalt von 98/100% besaß und von 57–58°/20 Torr über eine Jenaer Normalkolonne übergang.

Oxydationsapparatur: Die Oxydation des Cyclohexanons wurde in einem zylindrischen, 500 ccm fassenden Gefäß aus Jenaer Glas durchgeführt, in das durch eine G.2-Fritte Luft oder Sauerstoff in einer Menge von 0.3 l/Min. eingeblasen wurde. Das Oxydationsgefäß wurde in einem Ölbadthermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Temperaturmessung erfolgte im Oxydationsgefäß.

¹²⁾ E. Müller, Angew. Chem. 64, 233 [1952].

Kennzahlen: S.Z. und V.Z. wurden in der üblichen Weise bestimmt. Die CO₂ wurde ermittelt, indem die von einer eingewogenen Probe (0.5–1.0 g) aus überschüssigem, gegen Bromphenolblau neutralisiertem 0.5 *n* Hydroxylaminhydrochlorid (in Methanol) freigemachte Salzsäure titriert wurde (Bromphenolblau als Indikator)¹³). Cyclohexanon reagiert mit Hydroxylaminhydrochlorid schon bei Zimmertemperatur sehr schnell, so daß ohne vorheriges Erhitzen sofort nach Zugabe der Hydroxylaminhydrochloridlösung titriert werden konnte.

Um die Peroxydkonzentration in einer den übrigen Kennzahlen entsprechenden Einheit zu messen, wurde sie als Perox.Z. berechnet. Die Perox.Z. gibt die Zahl der Milligramme Kaliumhydroxyd an, die dem in 1 g Substanz enthaltenen Peroxyd äquivalent sind. Die Perox.Z. wurde jodometrisch bestimmt, indem eine eingewogene Probe mit überschüssiger 10-proz. Kaliumjodidlösung und 5 ccm Eisessig versetzt und nach 5 Min. und Zugabe von 20 ccm Wasser mit Natriumthiosulfat titriert wurde.

Kinetische Verfolgung der Oxydation: Während der Oxydation wurden von Stunde zu Stunde Proben entnommen und in ihnen die Kennzahlen bestimmt. Den Verlauf der Kennzahlen während zweier typischer Oxydationen zeigt Tafel 2.

Tafel 2. Oxydation von Cyclohexanon bei 100°

Zeit Std.n.	Ohne Katalysator			0.01% Mn als Laurinat		
	Perox.Z.	S.Z.	CO ₂ Z.	Perox.Z.	S.Z.	CO ₂ Z.
0	0.14	0.54	562	0.19	0.87	560
1	0.16	0.64	555	3.38	6.75	549
2	0.55	0.91	560	5.30	17.00	528
3	1.12	1.51	555	4.58	79.2	474
4	1.65	2.60	558	2.81	121.1	431
5	2.79	5.70	555	1.54	159.0	400
6	4.06	11.9	543	1.63	207	375
7	5.07	21.6	534	1.00	241	333
8	6.31	37.2	514	1.24	273	312
9	6.00	55.0	490			
10	5.84	74.5	474			
11	4.56	90.4	429			

Chromatographie: 20 ccm des Oxydats wurden nach der Methode der Ringchromatographie¹⁴) unter Verwendung von WF.1-Papier (Spezialpapierfabrik Niederschlag) mit *n*-Propanol/Ammoniak/Wasser entwickelt. Die Entwicklerlösung enthielt auf 4 Tle. *n*-Propanol 1 Tl. 5-proz. Ammoniak. Nach abgeschlossener Entwicklung wurde bei Zimmertemperatur getrocknet und das Rundfilter in 2 Hälften zerschnitten. Die eine Hälfte wurde mit schwach alkalischer Bromkresolpurpur/Formaldehyd/Methanol-Lösung besprüht, wobei die Ringe aller sauren Verbindungen gelb auf blauem Untergrund erschienen, die andere Hälfte mit Dinitrophenylhydrazin/Perchlorsäure/Methanol; diese zeigte die Ringe der Oxo-Verbindungen rotbraun auf gelbem Untergrund. In Vorversuchen wurden die R_F-Werte folgender Säuren ermittelt:

Bernsteinsäure	0.28	ε-Oxy-capronsäure	0.69
Glutarsäure	0.28	Monomere Adipinaldehydsäure ^{15,16}) ..	0.74
Adipinsäure	0.32	<i>n</i> -Valeriansäure	0.84
Trimere Adipinaldehydsäure ¹⁵)	0.52	<i>n</i> -Capronsäure	0.86

¹³) J. Mitchell jr., Organic Analysis I, 245, New York u. London (1953).

¹⁴) G. Zimmermann u. K. Nehring, Angew. Chem. 63, 556 [1951].

¹⁵) E. Baer, J. Amer. chem. Soc. 64, 1416 [1942].

¹⁶) W. Treibs, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1194 [1939].

Die Ringe von monomerer und trimerer Adipinaldehydsäure ließen sich nicht nur durch Bromkresolpurpur, sondern auch durch Dinitrophenylhydrazin anfärben; die Färbung entstand bei der monomeren Aldehydsäure sofort, bei der trimeren nach einigen Minuten.

Anreicherung und Untersuchung des Primärperoxyds: Die Oxydation von Cyclohexanon bei 100° wurde nach Erreichung einer Perox.Z. = 5–6/S.Z. = 30–35 abgebrochen (nach etwa 6 Stdn.). Dann wurde unter Eiskühlung mit etwas weniger als der ber. Menge 0.5% Na₂CO₃ der Hauptteil der enthaltenen Säuren extrahiert und nach Trocknung über Natriumsulfat i. Vak. auf dem Wasserbad eingeeengt (Badtemp. 50°/Sdp. 35–40°). Nach Abdestillation von 50–90% Cyclohexanon wurde das Einengen abgebrochen und das im Kolben hinterbliebene Konzentrat abgekühlt.

4 g eines Peroxydkonzentrates von S.Z. = 62.5, Perox.Z. = 43, ergaben mit überschüss. Bleitetraacetat in Eisessig eine Sauerstoffentwicklung von 29.5 ccm (red. auf Norm.Bd.), entspr. 43% d. Theorie.

10 g eines Peroxydkonzentrates von S.Z. = 40.8, Perox.Z. = 27.0, wurden mit 1 g Palladium-Bariumsulfat (Katalysator nach C. Paa¹⁷⁾, vorher unter Cyclohexanon reduziert) unter normalem Druck hydriert. Wasserstoffaufnahme 112 ccm (red. auf Norm.-Bed.) = 0.005 Mol; theoretisch aus dem Titrationswert zu erwarten 0.0048 Mol.

200 g eines Peroxydkonzentrates von S.Z. = 40.8, Perox.Z. = 27.0, wurden in 2 Ansätzen mit je 1 g Palladium-Bariumsulfat hydriert. Die gesamte Wasserstoffaufnahme betrug 1818 ccm (red. auf Norm.Bed.) = 81% d. Theorie. Während der Hydrierung trat starke Erwärmung und deswegen wahrscheinlich teilweise Zersetzung ein. Das Hydrierungsprodukt wurde durch Destillation aufgearbeitet und ergab nach 2facher Fraktionierung 8.5 g des Siedebereiches 90–120°/20 Torr. Diese Fraktion erstarrte nach etwa 1 Stde. zu einem Kristallbrei von Cyclohexanol-(2)-on-(1) (Schmp. 108–115°, Literaturwerte schwanken zwischen 90 und 130°).

Semicarbazon Schmp. 235–237°, Lit.-Schmp. 238°; Phenylsazon Schmp. 148–150°, Lit. Schmp. 151°¹⁸⁾.

200 g desselben Peroxydkonzentrates von Perox.Z. = 27 ergaben nach thermischer Zersetzung (6 Stdn. bei 90°) und destillativer Aufarbeitung nur 3.5 g der Fraktion 90 bis 120°/20 Torr, aus der sich auch nach tagelangem Aufbewahren kein Cyclohexanolon abschied.

Zersetzung des Primärperoxyds: Von einem Cyclohexanonoxydat von S.Z. = 33.5, Perox.Z. = 4.14, wurden je 10 ccm in Ampullen von 15 ccm Inhalt gefüllt und unter Eiskühlung abgeschmolzen. Dann wurden die Ampullen in einen Ultrathermostaten von 90° gebracht und nach bestimmten Zeiten eine Ampulle herausgenommen, in Eiswasser gelegt und dann der Inhalt analysiert (S.Z.- und Perox.Z.-Bestimmung in üblicher Weise). Die Ergebnisse zeigt Abbild 2.

Aufarbeitung der Endprodukte: Adipinsäure fiel zum größten Teil beim Abkühlen aus dem Reaktionsprodukt aus. Umkristallisation aus Wasser lieferte reine Adipinsäure vom Schmp. 148°; S.Z. = 768; Dihydrazid: Schmp. 178–180°¹⁹⁾.

Die übrigen Produkte wurden durch destillative Aufarbeitung der Mutterlauge nach Absaugen der Adipinsäure isoliert. Nach Abdestillieren des Cyclohexanons wurde die Fraktion von 80–180°/20 Torr gesondert aufgefangen. Sie wurde durch alkalische Extraktion in einen sauren und einen neutralen Anteil getrennt.

Saurer Anteil: Durch Destillation wurden gewonnen:

n-Valeriansäure, Sdp₂₀ 90–110°, Redestillation unter Normaldruck, Sdp₋₇₆₀ 180 bis 195°. S.Z. = 540.

¹⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 236488 u. 265500; vergl. C. Weygand, Organisch-chemische Experimentierkunst, J. A. Barth-Verlag, Leipzig 1948.

¹⁸⁾ A. Kötz, K. Blendermann, R. Rosenbusch u. E. Sivringhaus, Liebigs Ann. Chem. 400, 63 [1913]; N. Bergmann u. M. Gierth, Liebigs Ann. Chem. 448, 61 [1926].

¹⁹⁾ Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2] 91, 4 [1915]; W. Borsche, W. Müller u. C. A. Bodenstein, Liebigs Ann. Chem. 475, 122 [1929].

p-Toluidid: Schmp. 70–71°; *p*-Brom-phenacylester: Schmp. 73–75°²⁰).

Die beiden Derivate zeigten beim Mischschmelzpunkt mit den Verbindungen aus reiner *n*-Valeriansäure keine Erniedrigung.

Adipinaldehydsäure, Sdp.₂₀ 145–175°. Semicarbazon: Schmp. 171–173°; S.Z. = 281 (ber. 298).

C₇H₁₃O₃N₃ (187.2) Ber. C 44.91 H 7.00 N 22.45 Gef. C 44.15 H 6.93 N 22.64

Treibs¹⁶) gibt für das Semicarbazon der Adipinaldehydsäure einen Schmp. von 159 bis 160° an. Hier wurde nach seiner Vorschrift Adipinaldehydsäure hergestellt – das Semicarbazon schmolz bei 172–173° und zeigte mit dem aus Cyclohexanon-Oxydat keine Schmelzpunkterniedrigung.

Nach Baer¹⁵) kann Adipinaldehydsäure in eine trimere Form übergehen, die in ihrer Struktur dem Paraldehyd entspricht. Dieses Trimere entsteht fast ausschließlich, wenn man bei der Darstellung der Adipinaldehydsäure nach Baer durch Bleitetraacetat-Oxydation von Cyclohexanonol die Bleisalze mit Salzsäure oder Schwefelsäure ausfällt. Die trimere Verbindung läßt sich thermisch nicht aufspalten und kann unter Laboratoriumsbedingungen bei 20 Torr nicht destilliert werden. Die trimere Adipinaldehydsäure, die nach dem Chromatogramm bei der Cyclohexanon-Oxydation entsteht, blieb also bei der Aufarbeitung im Destillationsrückstand, wo sie allerdings auch nur chromatographisch nachweisbar war.

Neutraler Anteil: Durch Destillation wurden gewonnen:

Cyclohexanol-(2)-on-(1), Sdp.₂₀ 90–120°, kristallisierte nach einiger Zeit aus. Schmp. 116–117°.

Phenylhydrazon: Schmp. 119–120°; Phenyllosazon: Schmp. 149–150°¹⁸).

Cyclohexanon, Sdp.₂₀ 80–120°, kristallisierte nicht und konnte aus der Mutterlauge des Cyclohexanonols als Nickelsalz des Dioxims isoliert werden.

Destillationsrückstand: Sdp.₂₀ 180°. Der Destillationsrückstand wurde mit Benzol ausgekocht, wobei die Hauptmenge der Adipinsäure im Rückstand blieb; die benzolische Lösung enthielt nach dem Chromatogramm noch monomere Adipinaldehydsäure, trimere Adipinaldehydsäure, Glutar- und Adipinsäure. Durch mehrfache Vak.-Destillation und Benzol-Extraktion gelang die Isolierung von wenig

Glutarsäure, Sdp.₂₀ 200–220°, leicht löslich in Benzol; identifiziert als *p*-Bromphenacylester, Schmp. 134–135°²¹) (keine Erniedrigung mit dem Derivat aus reiner Glutarsäure).

Es gelang nicht, aus dem Destillationsrückstand die trimere Adipinaldehydsäure und die ϵ -Oxy-capronsäure, die hier als Polyester vorhanden sein müßte, zu isolieren.

ϵ -Oxy-capronsäure bzw. deren Lacton wurde erhalten, als 500 ccm zu 25% autoxydiertes Cyclohexanon zunächst mit überschüss. Natriumcarbonatlösung entsäuert und dann mit alkohol. Kalilauge verseift wurde. Der Verseifungsansatz wurde mit Wasser versetzt, das Cyclohexanon abgetrennt und die wäßr. Phase noch mehrmals ausgeäthert. Dann wurde die wäßr. Phase eingeeengt, angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherextrakt wurde nach Entfernung des Äthers mit Äthanol verestert, der Ester durch Destillation isoliert (Sdp.₂₀ 110–130°) und mit Hydrazinhydrat ins Hydrazid verwandelt; Schmp. 114–115°²²). Mischschmelzpunkt mit dem Hydrazid aus ϵ -Oxy-capronsäure ergab keine Erniedrigung.

²⁰) S. M. McElvain, The Characterization of Org. Compounds, New York 1953, S. 191.

²¹) Ebenda, S. 193.

²²) W. Dilthey, M. Inckel u. H. Stephan, J. prakt. Chem. 154, 219 [1940].