

Tafel 4. Verbrennungswärmen von Hydroperoxyden bei 20–25°C und konst. Druck (Angaben der Literatur)

Verbrennungsenthalpien	kcal/Mol	Differenz
Tetralin, flüssig <sup>3)</sup> .....	-1339.5	
Tetralinhydroperoxyd, fest <sup>4)</sup> .....	-1307.3	-32.2
Dekalin, flüssig <sup>3)</sup> .....	-1501.2	
Dekalinhydroperoxyd, fest <sup>4)</sup> ....	-1472.8	-28.5
Isobutan, flüssig <sup>2)</sup> .....	- 630.9	
tert.-Butylhydroperoxyd, flüssig <sup>5)</sup> .	- 654.2	-26.7

## Beschreibung der Versuche

Die Hydroperoxyde von Cyclohexan, *n*-Hexan und *n*-Heptan wurden aus den entsprechenden Alkylchloriden nach der Methode von C. Walling und S. A. Buckler<sup>6,7)</sup> dargestellt und durch Verteilen zwischen Petroläther bzw. *n*-Heptan oder *n*-Hexan und 10-proz. Kalilauge<sup>7)</sup> gereinigt.

Methylcyclohexanhydroperoxyd wurde durch Autoxydation von Methylcyclohexan unter Normaldruck bei 100° hergestellt und durch Destillation gereinigt<sup>8)</sup>.

Tetralinhydroperoxyd wurde durch Autoxydation von Tetralin bei 75° und anschließendes Einengen i. Vak. gewonnen; es wurde aus Petroläther umkristallisiert<sup>9)</sup>.

Die Verbrennungswärmen wurden in einem Kalorimeter der Firma A. Schrader, Babelsberg, mit automatisch dichtender Bombe bestimmt. Das Kalorimeter wurde mit Benzoesäure und Salicylsäure geeicht, es wurde mit linearer Gangkorrektur gerechnet.

329. Wilhelm Pritzkow und Karl Adolf Müller: Über die Zersetzung sekundärer Alkylhydroperoxyde<sup>\*</sup>)

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

(Eingegangen am 28. Juni 1956)

Die Zersetzung sekundärer Alkylhydroperoxyde wird, wie das allgemein bei organischen Hydroperoxyden der Fall ist, durch Schwermetallsalze und durch starke Säuren beschleunigt. Bei der durch Schwermetallsalze katalysierten Zersetzung entstehen zu etwa gleichen Teilen das entsprechende Keton und der entsprechende Alkohol, bei der durch Perchlorsäure katalysierten Zersetzung findet nicht, wie bei tertiären Hydroperoxyden, eine Umlagerung statt, vielmehr führt die Reaktion zur Bildung des dem Hydroperoxyd entsprechenden Ketons.

Lösungen organischer Hydroperoxyde in Kohlenwasserstoffen, in Alkoholen oder in Eisessig sind recht stabil, und der titrierbare Peroxydgehalt solcher Lösungen nimmt bei Temperaturen unter 100° auch nach Stunden nur sehr

<sup>3)</sup> W. A. Roth u. K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. 407, 145 [1915].

<sup>4)</sup> J. W. Breitenbach u. J. Derkosch, Mh. Chem. 81, 689 [1950].

<sup>5)</sup> W. E. Vaughan, Discuss. Faraday Soc. 10, 330 [1951].

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 75, 4372 [1953]; 77, 6032 [1955].

<sup>7)</sup> W. Pritzkow u. K. A. Müller, Liebigs Ann. Chem. 597, 167 [1956].

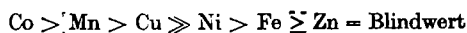
<sup>8)</sup> K. J. Iwanow u. V. K. Sawinowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 59, 493 [1948]; E. J. Gasson, E. G. E. Hawkins, A. F. Millidge u. D. C. Quin, J. chem. Soc. [London] 1950, 2798.

<sup>9)</sup> M. Hartmann u. M. Seiberth, Helv. chim. Acta 15, 1390 [1932]; H. Hock u. W. Susemihl, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 61 [1933].

<sup>\*</sup>) Vorgetragen auf der Chemie-Dozententagung der DDR am 16. 5. 1956.

wenig ab. Zusatz von Schwermetallsalzen oder von starken Säuren beschleunigt die Zersetzung von Peroxydlösungen.

Der Einfluß von Schwermetall-Laurinaten auf die Zersetzung von Heptanhydroperoxyd/*n*-Heptan-Lösungen wurde von uns bereits beschrieben<sup>1)</sup>, die katalytischen Aktivitäten nahmen in folgender Reihenfolge ab:



Dieselbe Abstufung fanden wir auch bei der Zersetzung von Cyclohexanhydroperoxyd in Cyclohexan, 1-, 2- und 3-Hydroperoxy-*n*-hexan in *n*-Hexan und 1-, 2- und 3-Hydroperoxy-*n*-pentan in *n*-Hexan. Bei 80° war die Hydroperoxydzersetzung in Gegenwart von Co- und Mn-Salzen bereits nach 15 Min. beendet, Fe- und Zn-Salze zeigten kaum noch eine katalytische Wirksamkeit (Tafel 3). Bei der Zersetzung von Tetralinhydroperoxyd in Tetralin war die Reihenfolge der katalytischen Aktivitäten ganz ähnlich, nur war hier auch das Nickel-Ion fast unwirksam. Als Endprodukt der durch Schwermetallsalze katalysierten Zersetzung der *n*-Heptanhydroperoxyde findet man zu etwa 50–70% ein Gemisch aus den entsprechenden *n*-Heptanonem und Heptanolen, in dem etwas mehr Alkohol als Keton enthalten ist<sup>1)</sup>. Daneben fällt in einer Menge von 10–25% ein höhersiedender Destillationsrückstand an, der wahrscheinlich aus Oxydationsprodukten der Alkohole und Ketone und aus Dimerisierungsprodukten der intermediär auftretenden organischen Radikale besteht. Bei der Zersetzung von Cyclohexanhydroperoxyd in Gegenwart von Schwermetall-Laurinaten findet man ganz entsprechend im Reaktionsprodukt zu 50–75% ein Cyclohexanol/Cyclohexanon-Gemisch und zu 10–30% einen höhersiedenden Destillationsrückstand, der unter anderem Adipinsäure enthält. Daneben isolierten wir zu ungefähr 2–3% ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen *n*-Valeriansäure und *n*-Capronsäure.

Tafel 1. Zersetzung von Cyclohexanhydroperoxyd in 10-proz. Lösung in Cyclohexan

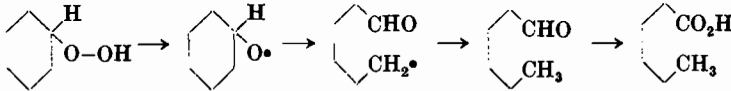
eingesetzte Menge (g) . . . . .	20	15	25	50	100
Reinheit (%) . . . . .	88	80	98	75	93
Katalysator . . . . .	—	Mn	Mn	Co	Mn
Temperatur (°) . . . . .	130	100	100	100	100
Zeit (Stdn.) . . . . .	100	50	50	50	50
Cyclohexanon (%) . . . . .	16	23	22	24	31
Cyclohexanol (%) . . . . .	31	27	29	28	44
Destillationsrückstand (%)	20	20	30	10	10
	67	70	81	62	85

Die Schwermetallkatalysatoren wurden in Form ihrer Laurinate zugesetzt, die Menge betrug 0.1% Schwermetall-Laurinat, bezogen auf die Gesamtlösung.

Die Prozentangaben beziehen sich auf das eingesetzte Hydroperoxyd.

<sup>1)</sup> W. Pritzkow u. K. A. Müller, Liebigs Ann. Chem. 597, 167 [1956].

*n*-Valeriansäure entsteht wahrscheinlich bei der weiteren Oxydation von Cyclohexanon<sup>2)</sup>, die während der Zersetzung stattfindet, *n*-Capronsäure bei einer am Cyclohexyloxy-Radikal angreifenden radikalischen C-C-Spaltung<sup>3)</sup>:



Auch die Zersetzung der *n*-Hexanhydroperoxyde – hier wurde das 3-Isomere genauer untersucht – verläuft analog und liefert in der Hauptsache Ketone und Alkohole. Schließlich ist festzustellen, daß das Tetralinhydroperoxyd, welches nur bedingt mit den rein aliphatischen Hydroperoxyden verglichen werden kann, in Gegenwart von Schwermetall-Laurinaten ebenfalls zu etwa 50–75 % ein Gemisch aus  $\alpha$ -Tetralon und  $\alpha$ -Tetralol liefert<sup>4)</sup>.

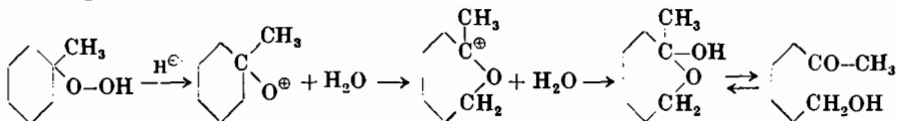
Tafel 2. Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte von Tetralinhydroperoxyd

Tetralinhydroperoxyd eingesetzt (g) .....	35	30	40
Lösungsmittel .....	Cyclohexan	Cyclohexan	Tetralin
Katalysator .....	—	Mn	—
Temperatur/Zeit (Stdn.) .....	100°/45	100°/87	100°/80
Tetralon (g) .....	17.3 (50%)	15.2 (51%)	14.2 (36%)
Tetralol (g) .....	6.4 (18%)	5.8 (20%)	10.2 (25%)
$\gamma$ -o-Hydroxyphenyl-butyr- aldehyd (g) .....	2 (6%)	2 (7%)	3 (7%)
Destillationsrückstand .....	5 (14%)	2 (5%)	2 (5%)
	30.7 (88%)	23.0 (78%)	29.4 (73%)

Man kann also wohl die gewonnenen Ergebnisse verallgemeinern und feststellen: Bei der durch Schwermetallsalze katalysierten Zersetzung liefern sekundäre organische Hydroperoxyde in der Hauptsache ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen des entsprechenden Ketons und des entsprechenden Alkohols.

Zu denselben Produkten führt die Zersetzung in unpolaren Lösungsmitteln auch dann, wenn keine Schwermetallsalze zugegen sind, wie die Tafeln 1 und 2 zeigen.

Die Zersetzung von organischen Hydroperoxyden mit starken Säuren wurde zuerst von H. Hock und S. Lang<sup>5)</sup> beschrieben. Sie verläuft bei Arylalkylhydroperoxyden im Sinne einer nucleophilen intramolekularen Umlagerung. Ein Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die von uns untersuchte Zersetzung von Methylcyclohexanhydroperoxyd bei Gegenwart von  $\text{HClO}_4$  in Eisessig, bei der der Essigsäureester des 1-Hydroxy-heptanons-(6) entsteht:



<sup>2)</sup> W. Pritzkow, Chem. Ber. 87, 1668 [1954].

<sup>3)</sup> J. W. Beresin u. E. T. Denissow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 97, 273 [1954].

<sup>4)</sup> A. Robertson u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1948, 1578.

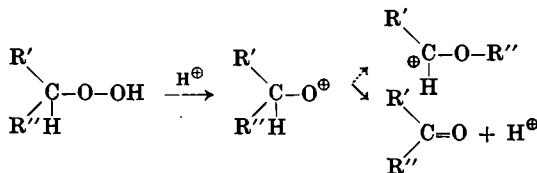
<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 257 [1944].

In Übereinstimmung mit dem Reaktionsmechanismus verläuft hier wie in anderen Fällen<sup>6)</sup> die Zersetzung nach der II. Ordnung, die Geschwindigkeit ist sowohl der Peroxyd- wie der Perchlorsäure-Konzentration proportional.

Auch die Zersetzung sekundärer Alkylhydroperoxyde in Eisessig wird durch Perchlorsäure sehr stark beschleunigt (Tafel 4); allerdings gehorcht die Reaktion keiner einfachen Ordnung.

Bei der Aufarbeitung des  $\text{HClO}_4$ -Zersetzungsproduktes von Cyclohexanhydroperoxyd erwarteten wir das Umlagerungsprodukt 6-Hydroxy-capronaldehyd, dessen Acetat oder die entsprechende Säure. Es konnte aber als einzige Carbonylverbindung nur Cyclohexanon isoliert werden. Daneben entstand in etwa gleicher Menge ein Ester desselben Siedebereiches, offensichtlich Cyclohexanolacetat. Als wir in entsprechender Weise die  $\text{HClO}_4$ -Zersetzungsprodukte von 2-, 3- und 4-Hydroperoxy-*n*-heptan, 2- und 3-Hydroperoxy-*n*-hexan und 3-Hydroperoxy-*n*-pentan untersuchten, fanden wir in keinem Fall die Produkte der Umlagerung, sondern stets zu 40–60% das entsprechende Keton und daneben etwas Ester desselben Siedebereiches.

Offensichtlich hat bei den organischen Sauerstoffkationen, die während der durch Säuren katalysierten Zersetzung von Hydroperoxyden entstehen, die Abspaltung eines Protons Vorrang vor der Umlagerung:



Nur dann, wenn ein Rest mit großer nucleophiler Wanderungstendenz, etwa Phenyl, in  $\alpha$ -Stellung zum kationischen Sauerstoff vorhanden ist, findet auch bei sekundären Hydroperoxyden Umlagerung statt. So ist das abweichende Verhalten des Tetralinhydroperoxyds zu erklären, bei dessen Zersetzung in  $\text{HClO}_4$  vorwiegend  $\gamma$ -*o*-Hydroxyphenyl-butyrinaldehyd neben wenig  $\alpha$ -Tetralon gebildet wird<sup>7)</sup>.

### Beschreibung der Versuche

**Darstellung der Hydroperoxyde:** Die Hydroperoxyde wurden teilweise nach der Methode von C. Walling und S. A. Buckler<sup>8)</sup>, teilweise durch Autoxydation der zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe hergestellt<sup>9)</sup>. Die physikalischen Daten der reinen Hydroperoxyde wurden von uns bereits veröffentlicht<sup>1)</sup>. In den meisten Fällen gelang die Reinigung auf 95–100%, nur die Pentanhydroperoxyde konnten wegen ihres niedrigen Siedepunktes nicht befriedigend von Wasser und den verwendeten Lösungsmitteln getrennt werden, so daß wir uns mit einer Reinheit von 85–90% zufrieden geben mußten.

**Analytische Methoden:** Es wurden die in einer früheren Arbeit bereits beschriebenen Methoden zur Peroxyd-, Keton- und Alkoholbestimmung angewandt<sup>1)</sup>.

<sup>6)</sup> F. H. Seubold, jr. u. W. E. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3790 [1953].

<sup>7)</sup> l. c.<sup>5)</sup>; M. S. Kharasch u. J. G. Burt, J. org. Chemistry **16**, 150 [1951].

<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. **75**, 4372 [1953]; **77**, 6032 [1955].

<sup>9)</sup> W. Pritzkow u. K. A. Müller, Chem. Ber. **89**, 2318 [1956] vorstehend.

Katalysatoren: Die Schwermetall-Laurinate wurden durch Umsetzung wäßriger Schwermetall-chlorid- oder -sulfatlösungen mit methanol. Kaliumlaurinat hergestellt. Die ausgefallenen Schwermetallseifen wurden gut ausgewaschen und je zweimal mit Methanol und Wasser ausgekocht. Nach dem Trocknen i. Vak. ergab die Analyse folgende Metallgehalte:

	Mn-	FeII.	Co-	Ni-	Cu-	Zn-Laurinat
Gef. (%)	12.65	12.9	12.3	16.5	13.0	12.9
Ber. (%)	12.1	12.3	12.9	12.9	13.8	14.1

Als saurer Katalysator wurde in allen Fällen handelsübliche, analysenreine, ca. 70-proz. Perchlorsäure verwendet. Nach Bestimmung des genauen Säuregehaltes wurde  $\frac{1}{100}$  Mol eingewogen und mit Eisessig auf 100 ccm aufgefüllt. Von der erhaltenen 0.1 *n* HClO<sub>4</sub>-Lösung wurden bestimmte Mengen abpipettiert und mit den eingewogenen, ca. 0.1 *m* Peroxyd/Eisessig-Lösungen auf 20 ccm aufgefüllt.

### Zersetzung von Hydroperoxyden in Gegenwart von Schwermetall-Laurinaten

Kinetik: Es wurden ca. 0.05 *m* Lösungen der Hydroperoxyde in den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffen hergestellt. Jeweils 10 ccm dieser Lösungen wurden in Ampullen abpipettiert, in die zuvor jeweils 10 mg Schwermetall-Laurinat eingewogen worden waren. Die Ampullen wurden unter Eiskühlung abgeschmolzen, in einen Thermostaten gebracht und zu bestimmten Zeiten entnommen und analysiert. Den typischen Verlauf der Zersetzung, wie er bei allen primären und sekundären rein aliphatischen Hydroperoxyden gefunden wurde, zeigt Tafel 3.

Anarbeitung der Zersetzungsprodukte: Es wurden jeweils 10-proz. Lösungen der Hydroperoxyde in den entsprechenden Kohlenwasserstoffen hergestellt und mit oder ohne Katalysator in abgeschmolzenen Ampullen von 100 ccm Inhalt zersetzt. Die Zersetzungsprodukte wurden durch Destillation aufgearbeitet. Die wiedergewonnenen Kohlenwasserstoffe zeigten im Fall des Cyclohexanhydroperoxyds innerhalb von  $\pm 0.0002$  denselben Brechungsindex wie die eingesetzten Lösungsmittel, ein Zeichen dafür, daß keine größeren Mengen von Olefinen aus den Hydroperoxyden gebildet worden waren.

Tafel 3. Zersetzung von 2-Hydroperoxy-*n*-hexan in *n*-Hexan bei Gegenwart von Schwermetall-Laurinaten. Ausgangskonzentration ca. 0.05 *m*, Katalysator: 10 mg Metall-Laurinat pro 10 ccm Peroxydlösung

Zeit (Stdn.)	Blind	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Temperatur 80°							
0 .....	0.056	0.003	0.057	0.002	0.054	0.027	0.056
0.25 .....	—	0.002	—	0.002	—	0.007	—
0.5 .....	—	0.002	—	0.002	—	0.003	—
0.75 .....	—	0.002	—	0.002	—	0.002	—
1 .....	—	0.002	—	0.002	—	0.002	—
2 .....	0.057	—	0.054	—	0.037	—	0.056
4 .....	0.056	—	0.050	—	0.031	—	0.056
6 .....	0.057	—	0.048	—	0.028	—	0.057
7.5 .....	0.057	—	0.045	—	0.024	—	0.056
Temperatur 60°							
0 .....	—	0.012	—	0.005	—	0.053	—
0.25 .....	—	0.003	—	0.002	—	0.047	—
0.5 .....	—	0.003	—	0.002	—	0.044	—
0.75 .....	—	0.002	—	0.002	—	0.030	—
1 .....	—	0.002	—	0.002	—	0.025	—

Nach Abdestillieren der Kohlenwasserstoffe wurde die „Ketonfraktion“, welche die dem Hydroperoxyd entsprechenden Alkohole und Ketone enthielt, aufgefangen, und zwar im Fall des Cyclohexanhydroperoxyds mit Sdp. 125–180°, im Fall des 3-Hydroperoxy-*n*-hexans mit Sdp. 110–140°, im Fall des Tetralinhydroperoxyds mit Sdp. 120–150°. In diesen „Ketonfraktionen“ wurden der Alkohol- und Ketongehalt maßanalytisch bestimmt und dann auf eingesetztes Hydroperoxyd umgerechnet. Die Ergebnisse der Zersetzung von Cyclohexan- und Tetralinhydroperoxyd zeigen die Tafeln 1 und 2. Bei der Zersetzung von 35 g 3-Hydroperoxy-*n*-hexan wurden nach 20 Stdn. bei 80° 15% Keton, 23% Alkohol und 12% Dest.-Rückstand gewonnen.

In den Ketonfraktionen wurden die Ketone jeweils durch ihre Semicarbazone oder Dinitrophenylhydrazone identifiziert. Im Zersetzungsprodukt des Cyclohexanhydroperoxyds wurde auch Cyclohexanol als Phenylurethan durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identifiziert.

Im Fall des Cyclohexanhydroperoxyds wurde der Destillationsrückstand papierchromatographisch untersucht. Er enthielt vorwiegend Adipinsäure neben Valerian- und Capronsäure und etwas  $\epsilon$ -Hydroxy-capronsäure. Valerian- und Capronsäure waren auch in der Ketonfraktion enthalten. Es gelang, 2–3% Monocarbonsäuren aus Ketonfraktion und Rückstand zu isolieren. Sdp. 170–220°. Chromatographie der Hydroxamsäuren<sup>1)</sup> ergab, daß es sich um ein Gemisch aus gleichen Teilen Valerian- und Capronsäure handelte.

Im Fall des Tetralinhydroperoxyds ließ sich aus dem Destillationsrückstand durch weitere Vakuumdestillation noch eine geringe Menge von  $\gamma$ -*o*-Hydroxyphenyl-butyr-aldehyd, Sdp.<sub>1-2</sub> 150–190°, Dinitrophenylhydrazon Schmp. 143° (Lit.<sup>10)</sup> 149° isolieren.

#### Zersetzung von Hydroperoxyden in Gegenwart von Perchlorsäure

Kinetik: Eine abgemessene Menge 0.1 *n* HClO<sub>4</sub> in Eisessig wurde mit 0.5 *m* Hydroperoxyd in Eisessig auf 20 cem aufgefüllt. Die erhaltenen Lösungen wurden im Thermostaten zersetzt, zu bestimmten Zeiten wurden Proben entnommen und in ihnen der Peroxydgehalt titriert. Den typischen Verlauf der Zersetzung sekundärer aliphatischer Hydroperoxyde zeigt Tafel 4.

Tafel 4. Zersetzung von 2-Hydroperoxy-*n*-hexan in Eisessig bei Gegenwart von Perchlorsäure. Ausgangskonzentration ca. 0.1 *m*, Temperatur 60°

Zeit (Min.)	Blind	0.005	0.010	0.015	0.020 <i>n</i> HClO <sub>4</sub>
0	0.100	0.080	0.072	0.068	0.058
15	—	—	—	—	0.032
30	0.100	0.050	0.037	0.029	0.025
45	—	—	0.029	0.024	0.023
60	—	0.039	0.027	0.023	0.021
90	0.099	0.032	0.023	0.020	0.018
120	—	0.027	0.019	0.018	—
150	0.100	0.023	—	—	0.012
180	—	—	0.018	0.012	—
210	0.100	0.019	—	—	—
240	0.095	—	—	—	—
320	0.093	—	—	—	—

#### Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte:

Tetralinhydroperoxyd: 40 g Tetralinhydroperoxyd wurden in 260 g Dioxan bei 60° zersetzt, das Reaktionsmedium war 0.002 *n*, bezogen auf Perchlorsäure. Nach beendeter

<sup>10)</sup> A. Robertson u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1948, 1574.

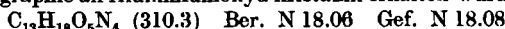
Zersetzung wurde die Reaktionsmischung in wäßrige Natriumacetatlösung geschüttet und mit Benzol extrahiert. Der Benzol-Auszug wurde fraktioniert. Es wurden erhalten:

- 5 g Sdp.<sub>1-2</sub> 90°      α-Tetralon. Dinitrophenylhydrazon Schmp. 251–252°<sup>11)</sup>
- 20 g Sdp.<sub>1-2</sub> 130–135°    γ-o-Hydroxyphenyl-butyrinaldehyd, Schmp. 56–57°
- C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.3 H 7.6
- Dinitrophenylhydrazon Schmp. 146°<sup>10)</sup>
- C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (344.3) Ber. N 16.27 Gef. N 16.18

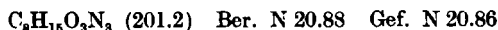
12 g Rückstand

Methylcyclohexanhydroperoxyd: 80 g Methylcyclohexanhydroperoxyd wurden in Essigsäure, die 0.003 n an HClO<sub>4</sub> war, gelöst und bei 70° zersetzt. Der Eisessig wurde i. Vak. abdestilliert, der Rest in Äther aufgenommen und mit Natriumcarbonatlösung entsäuert. Der Ätherextrakt ergab bei der Fraktionierung i. Vak. 60 g einer Fraktion vom Sdp.<sub>9</sub> 115–125°. Als Zersetzungsprodukt war 1-Hydroxy-heptanon-(6) zu erwarten; die Bestimmung der Kennzahlen zeigte, daß es sich bei der erhaltenen Fraktion um das Acetylderivat dieser Verbindung handeln mußte (CO.Z. 359; V.Z. 292; ber. CO.Z. = V.Z. 326). Dementsprechend wurde nach Umsetzung mit Hydroxylamin bei der Papierchromatographie intensiv der Fleck der Acethydroxamsäure erhalten.

Umsetzung mit Dinitrophenylhydrazin/Methanol/HClO<sub>4</sub> lieferte unter Abspaltung der Acetylgruppe das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 1-Hydroxy-heptanons-(6), das nach Chromatographie an Aluminiumoxyd kristallin erhalten wurde. Schmp. 88–89°.



Mit Jod und Alkali wurde Jodoform (Schmp. 118°) erhalten. Verseifung mit methanol. Kalilauge lieferte 1-Hydroxy-heptanon-(6), das sich mit Dichromat/Schwefelsäure zu ε-Keto-önanthsäure oxydieren ließ. Semicarbazon der ε-Keto-önanthsäure Schmp. 143°<sup>12)</sup>.



Tafel 5. Zersetzung von sek. Hydroperoxyden in Eisessig bei Gegenwart von HClO<sub>4</sub>

Hydroperoxyd	Zers.-Prod.	%	Schmp. des Derivates		
			Zers.-Prod.	reines Keton	Misch-Schmp.
Cyclohexanhydroperoxyd	Cyclohexanon		156–158° Dinitrophenylhydrazon	157–158°	156–158°
Hydroperoxy-n-hexan	Hexanon-(2)	50 <sup>a)</sup>	124–127° Semicarbazon	124–127°	124–127°
3-Hydroperoxy-n-hexan	Hexanon-(3)	42 <sup>b)</sup>	114–116° Semicarbazon	116–117°	114–117°
2-Hydroperoxy-n-heptan	Heptanon-(2)		120–121° Semicarbazon	123–124°	122–123°
3-Hydroperoxy-n-heptan	Heptanon-(3)		96–97° Semicarbazon	102–103°	98–99°
4-Hydroperoxy-n-heptan	Heptanon-(4)	39 <sup>b)</sup>	131–133° Semicarbazon	133–135°	132–134°
2-Hydroperoxy-n-pentan	Pentanon-(2)	61 <sup>a)</sup>	141–142° Dinitrophenylhydrazon	144–145°	143–144°
3-Hydroperoxy-n-pentan	Pentanon-(3)	65 <sup>a)</sup>			

a) bestimmt durch Fällung und Auswaage des Dinitrophenylhydrazons.

b) bestimmt durch destillative Aufarbeitung und Kennzahlenermittlung.

<sup>11)</sup> Organic Reagents for Organic Analysis, Chemical Publishing Co., Inc., Brooklyn, N. Y. 1950. <sup>12)</sup> O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 329, 377 [1903].

Sekundäre aliphatische Hydroperoxyde: Die Hydroperoxyde wurden in 5–10-proz. Lösung in Eisessig bei 60–100° in Anwesenheit von Perchlorsäure (Konzentration im Reaktionsmedium 0.01–0.05 *n*) 10–20 Std. lang gehalten. Die zersetzten Peroxyd-lösungen wurden mit Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wurde mit Natriumcarbonatlösung entsäuert und dann destilliert. Die „Ketonfraktion“ wurde aufgefangen und analysiert; sie enthielt zu etwa gleichen Teilen Keton und Ester, die Ketone wurden jeweils durch Derivate identifiziert. Das Ergebnis zeigt Tafel 5 auf Seite 2327.

In einigen Fällen wurde, um die hohen Destillationsverluste zu vermeiden, die Ketonausbeute durch Fällung und Auswaage des Dinitrophenylhydrazons bestimmt. Dazu wurde die zersetzte Peroxyd/Eisessig-Lösung mit Dinitrophenylhydrazin/Methanol/Perchlorsäure-Lösung umgesetzt. Das Derivat fiel nach wenigen Minuten aus. Es konnte nach Umkristallisieren auch zur Identifizierung des Ketons verwendet werden.

### 330. Walter Ried und Heinz Bodem<sup>1)</sup>: Über aromatische und heterocyclische *o*-Dialdehyde, III. Mittel.<sup>2)</sup>: Versuche zur Synthese des Benzol-tetraaldehyds-(1.2.4.5)

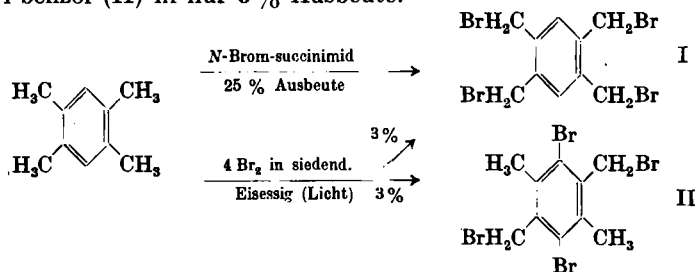
[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. Juni 1956)

Die Bromierung von Durol wird unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Nach der Methode von Wohl-Ziegler wird es mit *N*-Brom-succinimid zu 1.2.4.5-Tetrakis-brommethyl-benzol umgesetzt, das zum 1.2.4.5-Tetrakis-hydroxymethyl-benzol verseift und dessen Bis-selenigsäureester in der Hitze zu geringen Mengen Benzol-tetraaldehyd-(1.2.4.5) zersetzt wird.

#### A. Bromierung von Durol

Bei der Bromierung von Durol nach Wohl-Ziegler<sup>3)</sup> mit *N*-Brom-succinimid und Benzoylperoxyd als Katalysator – einer Methode, die sich zur Seitenkettenhalogenierung aromatischer Kohlenwasserstoffe als sehr fruchtbar erwiesen hat – erhielten wir 1.2.4.5-Tetrakis-brommethyl-benzol (I) in 25 % Ausbeute. Dieselbe Substanz entstand bei der direkten Bromierung von Durol in siedendem Eisessig neben 1.4-Dibrom-2.5-bis-brommethyl-3.6-dimethyl-benzol (II) in nur 3 % Ausbeute.



<sup>1)</sup> Heinz Bodem, Teil der Diplomarbeit, Frankfurt a. M. 1954.

<sup>2)</sup> II. Mittel.: W. Ried u. H. Bender, Chem. Ber. 89, 1574 [1956].

<sup>3)</sup> C. Djerassi, Chem. Reviews 48, 271 [1948].