

Alfred Rieche, Manfred Schulz und Klaus Kirschke¹⁾

Halogenalkylhydroperoxide, I

Über die sogenannte „bromierende Autoxydation“ von Olefinen²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

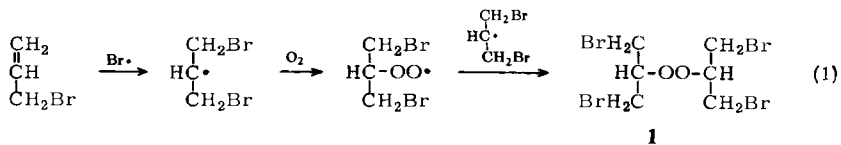
(Eingegangen am 3. Mai 1966)



Bei der gemeinsamen Einwirkung von Brom und Sauerstoff auf Olefine in benzolischer Lösung bilden sich β -Brom-alkylhydroperoxide. Die Reaktion wurde mit Allylbromid, Methallylchlorid, Allylchlorid und Cyclohexen durchgeführt. Die β -Brom-alkylhydroperoxid-Ausbeute steigt erheblich an, wenn Olefine mit einem Gemisch von Bromwasserstoff und Sauerstoff umgesetzt werden.



Die gemeinsame Einwirkung von Brom und Sauerstoff auf Olefine führt nicht nur zu Bromanlagerungsprodukten, sondern auch zu peroxidischen Verbindungen. Diese sogenannte „bromierende Autoxydation“ der Olefine untersuchten zuerst *Bockemüller* und *Pfeuffer*³⁾, die bei der gemeinsamen Einwirkung von Bromdämpfen und Sauerstoff auf eine benzolische Lösung von Allylbromid ein Peroxid isolieren konnten. Diesem wurde die Struktur eines bromsubstituierten Dialkylperoxids **1** zugeordnet, das entsprechend Gl. (1) entstehen soll.



Uns interessierte, ob die brominduzierte Peroxygenierung⁴⁾ des Allylbromids tatsächlich entsprechend Gl. (1) direkt zum Dialkylperoxid **1** verläuft. Primärprodukte der Peroxygenierung organischer Verbindungen sind Alkylhydroperoxide, wenn eine zur Wasserstoffübertragung geeignete C—H-Bindung vorhanden ist (RH-Schema)⁵⁾. Bei Olefinen, die diese C—H-Bindung nicht besitzen, kann das Alkylperoxy-Radikal mit der C=C-Doppelbindung reagieren. Im Falle des Allylbromids sollten entsprechend Gl. (2) Folgeprodukte des Radikals **2** entstehen.

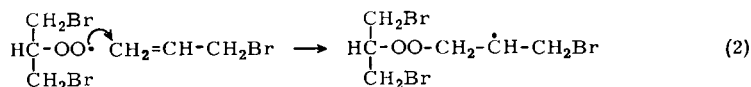
¹⁾ Teil der geplanten Dissertat. *K. Kirschke*, Humboldt-Universität Berlin 1966.

²⁾ Teilweise vorgetragen von *M. Schulz* auf der Hauptjahrestagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR in Leipzig am 2. Dezember 1965.

³⁾ *W. Bockemüller* und *L. Pfeuffer*, *Liebigs Ann. Chem.* **537**, 178 (1939).

⁴⁾ Im folgenden wird an Stelle des Begriffs „Autoxydation“ der Begriff „Peroxygenierung“ verwendet. Über die Definition der „Peroxygenierung“ zur Abgrenzung gegenüber „Oxygenierung“ und „Dehydrierung“ siehe *A. Rieche*, *E. Schmitz* und *M. Schulz*, *Z. Chem.* **3**, 443 (1963).

⁵⁾ *A. Rieche*, *Angew. Chem.* **50**, 520 (1937); **51**, 707 (1938).

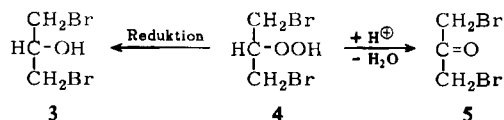


2

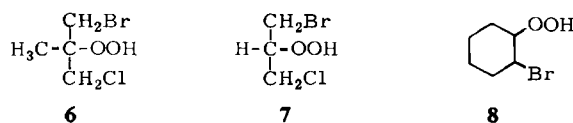
Wir haben, wie schon in einer vorläufigen Veröffentlichung⁶⁾ mitgeteilt, nach den Angaben von *Bockemüller* und *Pfeuffer*³⁾ Allylbromid in benzolischer Lösung mit Brom und Sauerstoff behandelt. Nach 24 Stdn. wurden das Lösungsmittel und unumgesetztes Allylbromid abdestilliert. Es hinterblieb, wie angegeben³⁾, ein stark peroxidhaltiger Rückstand.

Papier-⁷⁾ und dünnschichtchromatographisch⁸⁾ ließ sich durch Besprühen mit Kaliumjodid in Essigsäure nur ein Hydroperoxid nachweisen. Die Reaktion des Oxydationsrückstandes mit Blei(IV)-acetat⁹⁾ zeigte das Hydroperoxid ebenfalls an. Durch Hochvakuumdestillation konnten wir das Hydroperoxid in reiner Form mit 2.5% Ausbeute¹⁰⁾ (bez. auf eingesetztes Allylbromid) isolieren. Die farblose Flüssigkeit verpufft beim Erhitzen, zeigt starke Ätzwirkung auf der Haut und erwies sich als 1.3-Dibrom-propyl-(2)-hydroperoxid (4), dessen Struktur das gefundene Molgewicht, IR-Spektrum (OH-Valenzschwingung bei 3520/cm), die Elementaranalyse und die Peroxidsauerstoffbestimmung bestätigen.

Die Reduktion von 4 mit Kaliumjodid in Eisessig gibt quantitativ 1.3-Dibrompropanol-(2) (3). Mineralsäuren zersetzen 4 allmählich zu 1.3-Dibrom-aceton (5). Bei der thermischen Zersetzung von 4 entsteht ein Gemisch von 3 und 5.



Durch gemeinsame Einwirkung von Brom und Sauerstoff auf Methallylchlorid entsteht das 1-Brom-3-chlor-2-methyl-propyl-(2)-hydroperoxid (6), auf Allylchlorid das 1-Brom-3-chlor-propyl-(2)-hydroperoxid (7). Cyclohexen reagiert zum 2-Brom-cyclohexylhydroperoxid (8), das sich aber schon bei der destillativen Aufarbeitung zu 2-Brom-cyclohexanon zersetzt¹¹⁾.



Die Isolierung der Halogenalkylhydroperoxide beweist, daß die brominduzierte Peroxygenierung nicht entsprechend den Gll. (1) und (2) abläuft. Es muß ein H-Dona-

⁶⁾ A. Rieche, M. Schulz und K. Kirschke, *Angew. Chem.* **77**, 219 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 244 (1965).

⁷⁾ A. Rieche und M. Schulz, *Angew. Chem.* **70**, 602 (1958).

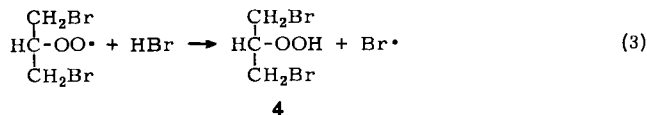
⁸⁾ A. Rieche und M. Schulz, *Chem. Ber.* **97**, 190 (1964).

⁹⁾ R. Criegee, H. Pilz und H. Flygare, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **72**, 1799 (1939).

¹⁰⁾ Außerdem entstanden 1.2.3-Tribrom-propan (ca. 4%), Spuren von 1.3-Dibrom-propan, 1.3-Dibrom-aceton und ein verharzter Rückstand unbekannter Zusammensetzung.

¹¹⁾ 8 wurde in reiner Form auf anderem Wege aus Cyclohexen, Brom und Wasserstoffperoxid dargestellt. (Veröffentlichung in dieser Zeitschrift in Vorbereitung.)

tor in den Oxydationsprozeß eingreifen, damit die Alkylhydroperoxid-Bildung erfolgen kann. Dieser Wasserstoffüberträger ist Bromwasserstoff. Er entsteht durch Reaktion des Lösungsmittels Benzol mit dem Brom. *p*-Dibrom-benzol wurde im Bromvorratsgefäß isoliert. Die Bildung der Bromalkylhydroperoxide (z. B. **4**) erfolgt also nach Gl. (3).



Daß Bromwasserstoff ein geeigneter Wasserstoffüberträger sein kann, geht aus den Arbeiten über die bromwasserstoffinduzierte Peroxygenierung von Paraffinen hervor¹²⁾. Seine Bindungsenergie beträgt nur 87.5 kcal/Mol, während die von Chlorwasserstoff 103.2 kcal/Mol¹³⁾ beträgt. Darum gibt es unter analogen Reaktionsbedingungen keine chlorwasserstoffinduzierte Peroxygenierung, auch, wie wir fanden, nicht bei Olefinen.

Bockemüller und *Pfeuffer*³⁾ beobachteten eine Lösungsmittelabhängigkeit der brominduzierten Peroxygenierung. Während in Benzol die Sauerstoffaufnahme in „auffallend starkem Maße“ gesteigert ist, verläuft sie in Tetrachlorkohlenstoff nur gering. Hier bedingt die Abwesenheit einer Bromwasserstoffquelle, daß praktisch keine Alkylhydroperoxid-Bildung erfolgt¹⁴⁾.

Es war zu erwarten, daß durch Verwendung eines Bromwasserstoff/Sauerstoff-Gemisches an Stelle des ursprünglichen Brom/Sauerstoff-Gemisches zur Peroxygenierung von Olefinen die Bromalkylhydroperoxid-Ausbeute ansteigt. Die Tabelle zeigt die Bestätigung dieser Annahme durch Vergleich beider Reaktionen. Es wird deutlich, daß neben gesteigerter Hydroperoxid-Ausbeute um eine Größenordnung auch die Reaktionszeit erheblich verkürzt ist. Zum Beispiel ist bei der Umsetzung von Allylbromid die Hydroperoxid-Ausbeute von 3% auf 40% angestiegen, wobei gleichzeitig die Reaktionszeit von 24 Stdn. auf 4 Stdn. verkürzt werden konnte.

Vergleich von brominduzierter und bromwasserstoffinduzierter Peroxygenierung von Olefinen

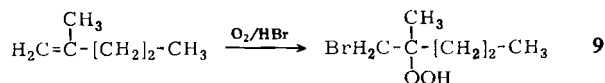
Olefin	Hydroperoxid	Ausbeuten (Zeit)	
		Br ₂ /O ₂	HBr/O ₂
H ₂ C=CH-CH ₂ Br	4	3% (24 Stdn.)	40% (4 Stdn.)
H ₂ C=C(CH ₃)-CH ₂ Cl	6	3% (24 Stdn.)	60% (3 Stdn.)
H ₂ C=CH-CH ₂ Cl	7	6% (24 Stdn.)	40% (2 Stdn.)
Cyclohexen	8	Spuren	6% (0.5 Stdn.)

¹²⁾ *W. E. Vaughan* und *F. F. Rust*, *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, Bd. 2, S. 314, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955.

¹³⁾ *L. Pauling*, *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 76, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1964.

¹⁴⁾ Allylbromid selbst reagiert nur in geringem Maße mit Sauerstoff. Wir konnten nach einwöchiger Einwirkungszeit bei Raumtemperatur in Benzol nur Spuren des Hydroperoxids **4** nachweisen.

Aus 2-Methyl-penten-(1) wurde durch bromwasserstoffinduzierte Peroxygenierung das 1-Brom-2-methyl-pentyl-(2)-hydroperoxid (9) in 40-proz. Ausbeute hergestellt.



Die Flüssigphasenoxydation von Allylbromid und anderen Olefinen mit dem Gemisch Sauerstoff/Bromwasserstoff wurde schon von *Urushibara* und *Simamura*¹⁵⁾, von *Rust* und *Vaughan*¹⁶⁾ und anderen Autoren¹⁷⁾ untersucht. Bromalkylhydroperoxide konnten nicht nachgewiesen werden; es wurden nur entsprechende Bromalkohole und Bromketone gefunden.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß die brominduzierte Peroxygenierung von Olefinen eine bromwasserstoffinduzierte Peroxygenierung ist. Hier liegt ein Sonderfall des „RH-Schemas“⁵⁾ vor, bei welchem das Wasserstoffatom, das die Alkylhydroperoxid-Bildung bedingt, nicht aus der organischen Substanz, sondern aus einer anderen Quelle (hier Bromwasserstoff) stammt.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Vorschrift für die brominduzierte Peroxygenierung

0.20–0.25 Mol *Olefin* in 200–250 ccm absol. Benzol wurden bei Raumtemperatur und diffusem Tageslicht kräftig unter *Sauerstoff* gerührt. Das Reaktionsgefäß war mit einem Kolben verbunden, der 5 ccm trockenes *Brom* enthielt, das während des Rührens allmählich in die Lösung diffundierte. Nach 24 Stdn. wurden bei Raumtemperatur 140–190 ccm *Sauerstoff* verbraucht. Das Benzol und unverbrauchtes *Olefin* wurden dann i. Wasserstrahlvak. bei etwa 30° Badtemperatur abdestilliert. Ein zurückbleibendes Öl, das mit Blei(IV)-acetat unter heftiger Gasentwicklung reagierte, wurde i. Hochvak. destilliert. Die Ausbeuten sind auf eingesetztes *Olefin* bezogen.

1.3-Dibrom-propyl-(2)-hydroperoxid (4): Aus 28 g *Allylbromid* in 250 ccm absol. Benzol in 24 Stdn. Durch Destillation des schwach gelben Rückstands wurden 1.3 g (2.5%) 4 abgetrennt. Sdp._{0,1} 66°; n_D²⁵ 1.5493.

C₃H₆Br₂O₂ (233.9) Ber. Br 68.36 Gef. Br 68.29 akt. Sauerstoff 96% (jodometr.)
Mol.-Gew. 233 (kryoskop. in Benzol)

Der bei der Destillation des Rückstandes erhaltene Vorlauf (2.35 g; Sdp._{0,1} 36–53°) wurde gaschromatographisch (20% Reoplex 400 auf Kieselgur, Säulenlänge 1 m, Säulendurchmesser 6 mm, Temp. 140°, 0.16 atü Wasserstoff) analysiert. Er bestand aus ca. 90% *1.2.3-Tribrom-propan* und ca. 1% *1.3-Dibrom-propan*. Papier-⁷⁾ und dünnschichtchromatographisch⁸⁾ wurde im Vorlauf auch *1.3-Dibrom-aceton* nachgewiesen (Sprühreagenz: erst 30-proz. Kaliumjodidlösung in 50-proz. Methanol und dann konz. Salzsäure oder eine äthanol. kaliumjodidhaltige 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung).

¹⁵⁾ *Y. Urushibara* und *O. Simamura*, Bull. chem. Soc. Japan **15**, 292 (1940); *O. Simamura*, ebenda **14**, 323 (1939).

¹⁶⁾ *F. F. Rust* und *W. E. Vaughan*, J. org. Chemistry **7**, 491 (1942).

¹⁷⁾ Zusammenfassung siehe *G. Sosnovsky*, Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry, S. 8, The Macmillan Company, New York 1964.

Aus dem Bromvorratsgefäß wurden nach Abdampfen überschüssigen Broms 2.16 g *p*-Dibrom-benzol, Schmp. 86–87° (Lit.¹⁸⁾: 87.3°) isoliert.

Wird die brominduzierte Peroxygenierung statt in Benzol in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel durchgeführt, werden nach Abziehen des Lösungsmittels im Rückstand durch dünnschichtchromatographischen Vergleich⁸⁾ nur Spuren von **4** nachgewiesen.

1-Brom-3-chlor-2-methyl-propyl-(2)-hydroperoxid (6): Aus 19 g *Methallylchlorid* in 200 ccm absol. Benzol in 24 Stdn. Der schwach gelbe Rückstand gab bei der Destillation 1.23 g (2.9%) **6**. Sdp._{0.25} 56–58°; n_D^{25} 1.5119.

$C_4H_8BrClO_2$ (203.5) Ber. Br 39.27 Cl 17.44
Gef. Br 40.71 Cl 17.38 akt. Sauerstoff 92% (jodometr.)

Identifiziert als *1-Methyl-6.8-dinitro-2-[1-brom-3-chlor-2-methyl-propyl-(2)-peroxy]-1.2-dihydro-chinolin* nach Rieche, Schmitz und Dietrich¹⁹⁾. Schmp. 77° (Zers.), gelborangefarbene Kristalle.

$C_{14}H_{15}BrClN_3O_6$ (436.7) Ber. Br 18.30 Cl 8.12 N 9.62 Gef. Br 18.31 Cl 8.12 N 10.92

Weiterhin identifiziert mit *Triphenylcarbinol* als *Triphenylmethyl-[1-brom-3-chlor-2-methyl-propyl-(2)]-peroxid*, Schmp. 61.5°, nach Davies, Forster und White²⁰⁾. Die Abtrennung von nichtumgesetztem Triphenylcarbinol erfolgte über eine Al_2O_3 -Säule.

$C_{23}H_{22}BrClO_2$ (445.8) Ber. Br 17.92 Cl 7.95 Gef. Br 17.35 Cl 7.53

1-Brom-3-chlor-propyl-(2)-hydroperoxid (7): Aus 18.8 g *Allylchlorid* in 200 ccm absol. Benzol in 24 Stdn. Der schwach gelbe Rückstand lieferte 2.55 g (5.5%) **7**. Sdp._{0.1} 60–61°; n_D^{25} 1.5169.

$C_3H_6BrClO_2$ (189.5) Ber. Br 42.17 Cl 18.71
Gef. Br 43.55 Cl 18.71 akt. Sauerstoff 100% (jodometr.)

2-Brom-cyclohexylhydroperoxid (8): Aus 16.2 g peroxidfreiem *Cyclohexen* in 200 ccm absol. Benzol. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein schwach gelber Rückstand erhalten, der mit Blei(IV)-acetat⁹⁾ unter schwacher Gasentwicklung reagierte. Die Identifizierung von **8** erfolgte durch dünnschichtchromatographischen Vergleich⁸⁾ (Kieselgel G, Laufmittel Benzol/Aceton (1:1), Sprühreagenz 30-proz. Kaliumjodidlösung in 50-proz. Methanol) mit einem authent. Produkt, das auf anderem Wege dargestellt wurde¹¹⁾. Durch Destillation des Oxydationsrückstandes i. Hochvak. wurden zwei Fraktionen erhalten. Frakt. 1, Sdp._{0.3} 43–43.5° (2.4 g), bestehend zu 12% aus *2-Brom-cyclohexanon* und zu 86% aus *1.2-Dibrom-cyclohexan*. Frakt. 2, Sdp._{0.3} 55–56.5° (0.5 g), bestehend zu 29% aus *2-Brom-cyclohexanon* und zu 57% aus *1.2-Dibrom-cyclohexan*.

(Gaschromatographische Analyse an 8% Apiezon L auf siliconiertem Kieselgur, Säulenlänge 2 m, Säulendurchmesser 6 mm, Temp. 140°, 0.27 atü Wasserstoff).

Allgemeine Vorschrift für die bromwasserstoffinduzierte Peroxygenierung von Olefinen

0.12–0.25 Mol *Olefin* in 200 ccm absol. Benzol wurden in einem 500-ccm-Dreihalskolben kräftig gerührt. Dem Gasraum über der Lösung wurde über zwei Niveaugefäße ständig trockener *Bromwasserstoff* und trockener *Sauerstoff* (Volumverhältnis Bromwasserstoff : Sauerstoff = ca. 2:1) zugeführt. Der Bromwasserstoff wurde aus Tetralin und Brom²¹⁾ erzeugt und durch Tetralin gepulvert. Beide Gase wurden über $CaCl_2$ getrocknet. Nach 0.5–4stdg. Reak-

¹⁸⁾ Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. V, S. 566, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg-New York 1964.

¹⁹⁾ A. Rieche, E. Schmitz und P. Dietrich, Chem. Ber. **92**, 2248 (1959).

²⁰⁾ A. G. Davies, R. V. Forster und A. M. White, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2200.

²¹⁾ G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 258, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

tionszeit wurde die benzol. Lösung mit festem Natriumhydrogencarbonat versetzt und bis zur neutralen Reaktion gerührt. Das Benzol und unumgesetztes Olefin wurden bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Die angegebenen Ausbeuten sind auf eingesetztes Olefin bezogen.

1.3-Dibrom-propyl-(2)-hydroperoxid (4): Aus 28 g *Allylbromid* bei Raumtemperatur. Nach 4 Stdn. wurde neutralisiert und das Lösungsmittel abgezogen. Durch Destillation wurden aus dem Rückstand 21.7 g (40%) **4** erhalten. Sdp._{0.02} 60–62°, n_D^{25} 1.5493. Die Identifizierung erfolgte durch papier-⁷⁾ und dünn-schichtchromatographischen⁸⁾ Vergleich mit dem durch brominduzierte Peroxygenierung erhaltenen **4** sowie übereinstimmende IR-Spektren. Die gaschromatographische Analyse des Vorlaufs (8% Apiezon L auf siliconiertem Kieselgur, Säulenlänge 2 m, Säulendurchmesser 6 mm, Temp. 150°, 0.27 atü Wasserstoff) zeigte die Bildung von ca. 30% *1.3-Dibrom-propan* und ca. 10% *1.2.3-Tribrom-propan*.

1-Brom-3-chlor-2-methyl-propyl-(2)-hydroperoxid (6): Aus 18.4 g *Methylallylchlorid* in 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein schwach brauner Rückstand erhalten, dessen Destillation i. Hochvak. 24.6 g (60%) **6** ergab. Sdp._{0.01} 56°, n_D^{25} 1.5073.

$C_4H_8BrClO_2$ (203.5) Ber. Br 39.27 Cl 17.44

Gef. Br 38.96 Cl 17.33 akt. Sauerstoff 97% (jodometr.)

Mol.-Gew. 202 (kryoskop. in Benzol)

1-Brom-3-chlor-propyl-(2)-hydroperoxid (7): Aus 18.8 g *Allylchlorid* in 2 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels hinterblieb ein schwach brauner Rückstand, der mit 4 ccm Hochvakuumöl vermischt und dann i. Hochvak. destilliert wurde (Vorsicht ist geboten, ohne Zusatz des Hochvakuumöls als Verdünnungsmittel erfolgt Explosion!). Ausb. 18.5 g (40%) **7**. Sdp._{0.03} 55.5–56.5°, n_D^{25} 1.5169. Das IR-Spektrum stimmt überein mit dem von **7**, das durch brominduzierte Peroxygenierung erhalten wurde.

1-Brom-2-methyl-pentyl-(2)-hydroperoxid (9): Aus 10.4 g *2-Methyl-penten-(1)* in 1.3 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein schwach brauner Rückstand. Dieser wurde i. Hochvak. destilliert, wobei 9.8 g (41%) **9** erhalten wurden, Sdp._{0.01} 50–51°. Auch nach mehrmaliger Destillation wurde **9** nur mit 88-proz. Reinheit (jodometrisch) erhalten.

Identifizierung: 100 mg **9** in 10 ccm Eisessig wurden mit 0.5 g *Kaliumjodid* in 2 ccm Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit einer wäbr. Natriumthiosulfatlösung beseitigt. Nach Ausäthern wurde die äther. Phase mit Na_2CO_3 -Lösung geschüttelt, die Ätherlösung getrocknet, dann der Äther abdestilliert. Der Rückstand bestand aus *1-Brom-2-methyl-pentanol-(2)*, identifiziert durch gaschromatographischen Vergleich (10% Silicongummi auf Kieselgur, Säulenlänge 1 m, Säulendurchmesser 6 mm, Temp. 100°, 0.16 atü Wasserstoff) mit authent. *1-Brom-2-methyl-pentanol-(2)*, das analog einer Vorschrift von *Hurd* und *Albernethy*²²⁾ dargestellt wurde. Die Reinigung erfolgte im Mikromaßstab durch präparative Gaschromatographie (25% Silicongummi auf Porolith, Säulenlänge 3 m, Säulendurchmesser 0.6 mm, Temp. 160°, 10 l/Stde. Wasserstoff), Sdp.₁₀ 65°.

$C_6H_{13}BrO$ (181.1) Ber. Br 44.13 Gef. Br 44.03

2-Brom-cyclohexylhydroperoxid (8): Aus 16.2 g peroxidfreiem *Cyclohexen* bei 5–6°. Die Peroxygenierung wurde nach 1/2 Stde. abgebrochen, da sich kein weiteres Hydroperoxid mehr bildete. Nach Schütteln mit Natriumhydrogencarbonat und Abziehen des Benzols wurde i. Hochvak. destilliert. Bei Sdp._{0.01} 68–70° wurde eine Fraktion erhalten, die 70-proz. an **8** war (jodometrisch). Ausb. 2.3 g (6%).

²²⁾ C. D. Hurd und J. L. Albernethy, J. Amer. chem. Soc. **63**, 976 (1941).

Die Identifizierung erfolgte durch Reduktion mit wäßr. *Natriumsulfit*-Lösung zum *2-Bromcyclohexanol* und dessen gaschromatographischen Vergleich mit einer authent. Substanz. Im Peroxygenierungsrückstand wurden gaschromatographisch (10% Silicongummi auf Kieselgur, Säulenlänge 1 m, Säulendurchmesser 6 mm, Temp. 110°, 0.16 atü Wasserstoff) *Cyclohexylbromid* (21%), *Bromcyclohexanol* (17%) und *1.2-Dibrom-cyclohexan* (8%) gefunden.

Thermische Zersetzung von 4: 100 mg **4** in 20 ccm Anisol wurden 30 Min. bis zur vollständigen Zersetzung von **4** zum Sieden erhitzt. Nach sorgfältigem Abdestillieren des Anisols wurde der Rückstand gaschromatographisch analysiert (10% Silicongummi auf Kieselgur, Säulenlänge 1 m, Säulendurchmesser 6 mm, Temp. 100°, 0.16 atü Wasserstoff). Es wurden *1.3-Dibrom-propanol-(2)* (ca. 38%) und *1.3-Dibrom-aceton* (ca. 62%) nachgewiesen.

Säurekatalysierte Zersetzung von 4: In der Lösung von 100 mg **4** in 2 ccm absol. Äther, dem 0.01 ccm konz. *Schwefelsäure* zugesetzt sind, ist nach einwöchigem Stehenlassen im Kühlschrank *1.3-Dibrom-aceton* nachzuweisen (Dünnschichtchromatographie).

Reduktion von 4: 100 mg **4** wurden in 10 ccm Eisessig mit 0.5 g *Kaliumjodid* in 2 ccm Wasser reduziert. Nach 20 Min. wurde das ausgeschiedene Jod mit einer wäßrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung beseitigt. Die Lösung wurde ausgeäthert, der Äther mit Natriumcarbonatlösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand wurde durch gaschromatographischen Vergleich als *1.3-Dibrom-propanol-(2)* identifiziert. (Gaschromatographie an 20% Reoplex auf Kieselgur, Säulenlänge 1 m, Säulendurchmesser 6 mm, Temp. 140°, 0.16 atü Wasserstoff.)

[181/66]