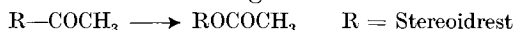


125. Zur Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch H_2O_2 und Persäuren

von P. Karrer und O. Haab.

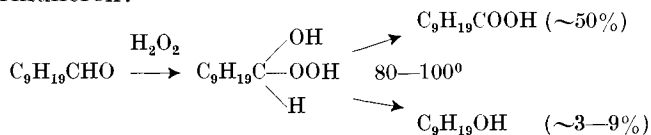
(25. II. 49.)

In der letzten Mitteilung¹⁾ über die Oxydation von α -Ketocarbonsäuren durch Persäuren (Perphtalsäure), in der wir den wahrscheinlichen Verlauf solcher Oxydationen besprachen, haben wir eine Literaturübersicht über analoge Oxydationen gegeben, die sich an Aldehyden und Ketonen abspielen, wenn diese mit Persäuren (Perphtalsäure, Benzopersäure, Sulfomonopersäure) oder mit Wasserstoffperoxyd oxydiert werden. Besonders lange bekannt sind Oxydationen solcher Art an Ketonen²⁾, die zu Lactonen bzw. Estern führen. Während man früher²⁾ für diese Zwecke meistens Sulfomonopersäure benutzte, sind in neuerer Zeit einige Ketone³⁾, auch Steroidketone⁴⁾, durch Perbenzoesäure oder Peressigsäure zu Acetaten oxydiert worden.

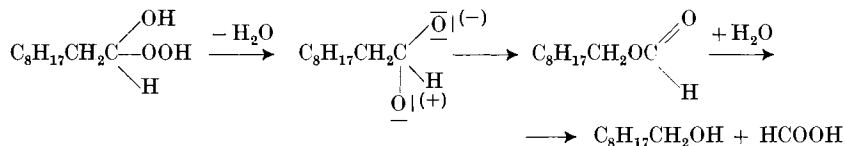


In dieser Abhandlung beschreiben wir die Oxydation von cyclohexanon zum ε -Oxycapronsäurelacton durch Einwirkung von Perphtalsäure in Äther.

Ein analoger Reaktionsverlauf ist auch bei einigen aliphatischen Aldehyden bekannt geworden⁵⁾, die unter der Einwirkung von H_2O_2 (neben Carbonsäuren) die Alkohole liefern, die ein C-Atom weniger als der verwendete Aldehyd besitzen. *E. Späth* und Mitarbeiter äussern sich über den Chemismus dieser Reaktion, die sie folgendermassen formulieren:



nicht weiter. Im Sinn unserer früheren Darlegungen¹⁾ dürfte sich der Vorgang, der zum Alkohol führt, in folgender Weise vollziehen:



¹⁾ P. Karrer und O. Haab, Helv. **32**, 950 (1949).

²⁾ A. Baeyer und V. Villiger, B. **32**, 3625 (1899); **33**, 858 (1900).

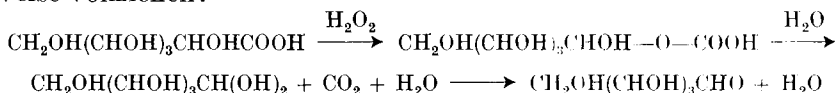
³⁾ J. Böeseken und Mitarbeiter R. **50**, 827 (1931); R. **52**, 874 (1933); R. **55**, 786 (1936).

⁴⁾ V. Burckhardt und T. Reichstein, Helv. **25**, 1434 (1942); L. H. Sarett, Am. Soc. **69**, 2899 (1947).

⁵⁾ E. Späth, M. Pailer und M. Schmid, B. **74**, 1552 (1941).

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass der bekannte *Ruff'sche*¹⁾ Abbau der Aldonsäuren zu Aldosen, die um ein C-Atom ärmer sind, der sich bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd und basischem Eisen(III)-acetat abspielt, sehr wahrscheinlich nicht, wie man bisher angenommen hatte, über α -Ketocarbonsäuren verläuft:

$\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{CHOHCOOH} \rightarrow \text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{COCOOH} \rightarrow \text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{CHO}$,
sondern über Halbacetalcarbonsäureester. In Analogie zu dem Reaktionsverlauf, den wir für die Oxydation der α -Ketocarbonsäuren beschrieben haben, dürfte sich der Abbau der Aldonsäuren in folgender Weise vollziehen:



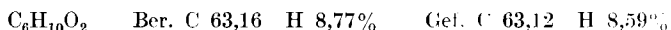
Offen bleibt dagegen die Frage des Oxydationsverlaufes bei der Einwirkung von H_2O_2 oder Sulfomonopersäure oder Ozon auf aromatische ortho- oder para-Oxyaldehyde, wo sich unter Ersatz der Aldehydgruppe durch ein phenolisches Hydroxyl mehrwertige Phenole bilden. *H. D. Dakin*²⁾, *E. Bamberger*³⁾ sowie *A. v. Wacek* und *H. O. Eppinger*⁴⁾ haben darüber verschiedene Auffassungen geäussert. Da die Reaktion nach den Angaben dieser Autoren nur gelingt, wenn sich in ortho- oder para-Stellung zur Aldehydgruppe ein Hydroxyl, eine Aminogruppe oder ein Ätherrest befindet, ist es möglich, dass diese Gruppen in irgendeiner Weise in die Reaktion miteinbezogen werden.

Experimenteller Teil.

Oxydation von Cyclohexanon mit Perphthalsäure.

4,9 g Cyclohexanon wurden mit 10,0 g Phtalmonopersäure in 250 cm³ Äther während 36 Stunden bei 20° stehengelassen. Durch Titration wurde gefunden, dass 85% der zugesetzten Persäuremenge verbraucht worden waren. Die ätherische Lösung hat man darauf mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, filtriert, mit Natriumsulfat getrocknet und den Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Nach zweimaliger Fraktionierung unter 10 mm Druck wurde als Hauptfraktion eine zwischen 95—102° übergehende Verbindung erhalten, die sich als ϵ -Oxycapronsäure-Lacton erwies.



Ausbeute an reiner Verbindung 31% der Theorie.

Zusammenfassung.

Die Oxydation von Cyclohexanon durch Perphthalsäure zu ϵ -Oxycapronsäure-Lacton wird beschrieben und der Verlauf anderer Oxydationen besprochen, bei denen durch H_2O_2 oder Persäuren Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen gelöst werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ *Ruff*, B. **31**, 1573 (1898); **32**, 550 (1899).

²⁾ *Am. chem. Journ.* **42**, 477 (1909).

³⁾ B. **36**, 2042 (1903).

⁴⁾ B. **73**, 521, 644 (1940). Vgl. auch *E. Späth*, *M. Pailer* und *G. Gergely*, B. **73**, 935 (1940).