

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Die Oxydation der Ketone mit Perhydrol

[Enium, XXXV¹⁾]

Von W. Dilthey, Maryke Inckel und Horst Stephan

(Eingegangen am 21. November 1939)

Die vorliegenden Oxydationsversuche an Ketonen wurden im Anschluß an eine Untersuchung von W. Dilthey, F. Quint und H. Dierichs²⁾ vorgenommen, die gezeigt hatten, daß Carbeniumsalze jeder Art besonders leicht und glatt mit Perhydrol oxydiert werden können. Ketone liefern ebenfalls mit Säuren Carbeniumsalze. Diese Carbeniumsalze sind aber relativ unbeständig, so daß es einer mehr oder weniger erhöhten Säurekonzentration bedarf, um sie in der Lösung, in der sie oxydiert werden sollen, zu erhalten. Nach diesen Gesichtspunkten muß nun das aus konz. Schwefelsäure, Perhydrol und Acetanhydrid bestehende Oxydationsgemisch angesetzt werden. In manchen Fällen bietet die Halochromie des zu oxydierenden Ketons den Anhaltspunkt für die erforderliche Säurestärke.

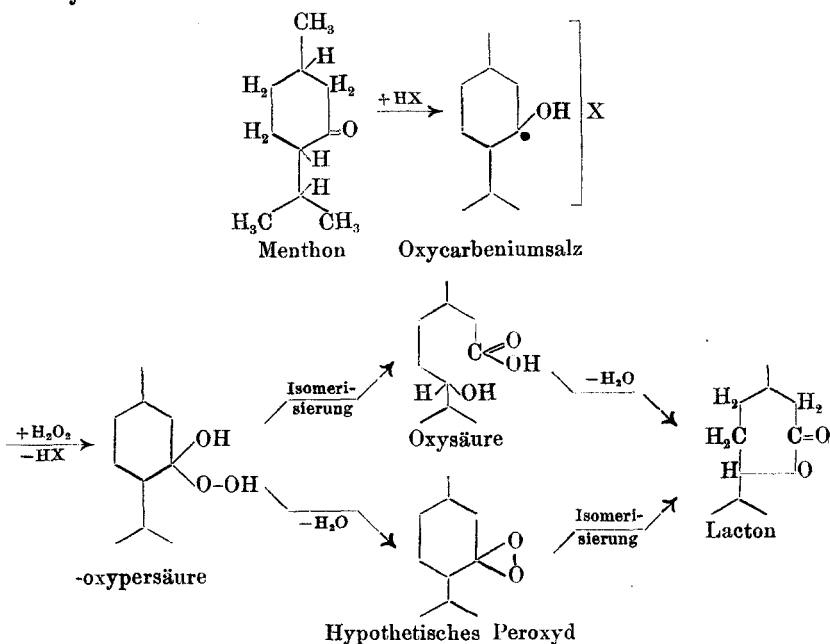
Als erstes Untersuchungsobjekt wurde Menthon gewählt, weil über seine Oxydation bereits eingehende Untersuchungen, besonders von A. v. Baeyer und V. Villiger³⁾, vorlagen und man hier am ehesten einen eventuellen Unterschied in den Oxydationsprodukten erkennen konnte. Es zeigte sich jedoch, daß gar kein wesentlicher Unterschied auftrat, da man im Ganzen dieselben Stoffe erhielt, in erster Linie also 2,6-Dimethyl-3-oxy-octansäure, deren Ester, Lactone und weitere Oxydationsprodukte wie 2,6-Dimethyl-3-oxo-octansäure, ferner β -Methyladipinsäure, Isobuttersäure usw.

¹⁾ XXXIV. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **152**, 113 (1939).

²⁾ J. prakt. Chem. [2] **151**, 25, (1938).

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3619 (1899).

Zur Aufklärung des Oxydationsverlaufs schien ein derartiges Gemisch zunächst wenig geeignet. Bedenkt man jedoch, daß alle diese Stoffe eng verwandt sind und ihr Auftreten ein und demselben Reaktionsmechanismus zuzuschreiben ist, ist es klar, daß dieser in einer oxydativen Aufspaltung des isocyclischen Sechsrings bestehen muß. Es erhebt sich nur die Frage, ob ein primäres Oxydationsprodukt des Menthons mit Perhydrol, also ein Hydroperoxyd, oder ein Peroxyd der Ringspaltung voraufgeht. Angenommen wurde für Menthon folgendes Oxydationsschema:

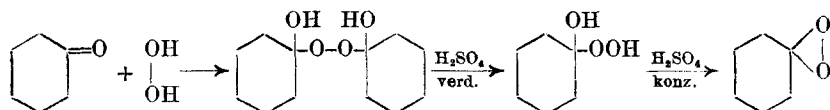


Mit dieser Frage haben sich außer v. Baeyer und Villiger unter anderen auch L. Ruzicka und M. Stoll¹⁾ bei ihren Arbeiten über die Einwirkungsprodukte von Sulfomonopersäure auf vielringgliedrige Ketone befaßt. Beim Exalton (Cyclopentadekanon) fanden sie z. B. ein festes polymeres Peroxyd, dessen Polymerisationsgrad nicht bestimmt wurde, das aber bei der Zersetzung sowohl durch Erhitzen als auch durch

¹⁾ Helv. chim. Acta 11, 1159 (1928).

Schwefelsäure Exalton zurückgab. Eingehend untersuchten M. Stoll und W. Scherrer¹⁾ dann die Einwirkung von Perhydrol auf Exalton und besonders Cyclohexanon. Bei ersterem wurden der Einwirkung von Sulfomonopersäure analoge Produkte erhalten.

Cyclohexanon gab mehrere Oxydationsprodukte, deren Bildung sie folgendermaßen formulierten:



Den entstehenden festen Stoff (Schmp. 131—133°) mit explosiven Eigenschaften bezeichneten sie ohne Molekulargewichtsbestimmung als das gesuchte Cyclohexanonmonoperoxyd. Es wäre dies der erste Vertreter seiner Art an Ketonen gewesen, der den Einwirkungsprodukten von Ozon auf Aldehyde von C. Harries und R. Koetschau²⁾ analog wäre, die als monomere Peroxyde von der wahrscheinlichen Zusammensetzung R-CHO₂ (oder R-CHO₃) angesprochen wurden, und die leicht in die entsprechende Säure R-COOH übergehen. Scholl und Scherrer versuchten aber an den Exaltonperoxyden vergeblich sie in Oxycarbonsäure zu verwandeln. Diese gaben vielmehr bei Erhitzen oder mit Säuren sehr leicht das Ausgangsketon (Exalton) zurück, zeigten somit Eigenschaften, die dimeren Ketonperoxyden zukommen, die, soweit man sehen kann, ohne Ausnahme³⁾ bei derartigen Zersetzungsversuchen in Keton und Perhydrol zerfallen.

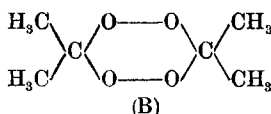
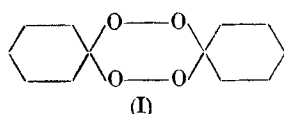
Zur Klärung wurde die Oxydation am Cyclohexanon neu studiert. Man erwartete mit unserem Oxydationsgemisch in glatter Reaktion zur Oxycaprinsäure zu kommen. Überraschenderweise schied sich jedoch bei diesen Versuchen in nicht unbeträchtlicher Mengen ein farbloser fester Stoff aus, der an seinen explosiven Eigenschaften als ein Peroxyd er-

¹⁾ Helv. chim. Acta 13, 142 (1930).

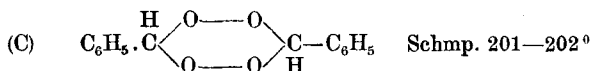
²⁾ Liebigs Ann. Chem. 374, 321 (1910). Vergl. hierzu A. Rieche und R. Meister, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1935 (1939). Diese Mitteilung wurde uns erst nach Niederschrift vorliegender Abhandlung bekannt.

³⁾ v. Baeyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 863 (1900), auch er konnte das dimere Methylcyclohexanon-peroxyd nicht in Lacton überführen.

kannt wurde. Daneben entstand die polymere ω -Oxycapronsäure¹⁾. Dieses Peroxyd schmolz bei 132—133° und erwies sich als identisch mit dem von Stoll und Scherrer beschriebenen Produkt. Da man durch zweckmäßige Änderung des Oxydationsgemisches seine Ausbeute bis zu 45% des angewandten Ketons steigern konnte, ist dieses Peroxyd ein leicht zugängliches Präparat geworden. Die nähere Untersuchung ergab folgendes. Das Peroxyd ist relativ beständig. Es kann z. B. ohne Gefahr einer Verbrennungsanalyse unterworfen werden, explodiert aber auf Schlag; mit Schwefelsäure erhitzt liefert es Keton und Perhydrol. Eine Überführung in Oxy-capronsäure gelang nicht. Eine Mol.-Gew.-Bestimmung erwies die Unhaltbarkeit der Stoll'schen Formulierung, da sich das doppelte Mol.-Gew. ergab. Dem Peroxyd dürfte daher die Formel (I) zukommen, womit es in die Reihe der bereits bekannten Peroxyde käme, die von A. v. Baeyer und V. Villiger²⁾ beschrieben wurden wie z. B. dimeres Acetonsuperoxyd (B), das aus Aceton mittels Sulfomonopersäure in guter Ausbeute erhalten wird und den Schmp. 131—133° besitzt.



Von Aldehyden ist es Benzaldehyd, der besonders leicht und in guter Ausbeute mit Sulfomonopersäure und auch nach unserem Verfahren ein bimolekulares Peroxyd³⁾ (C) liefert.



Das bimolekulare Peroxyd des Acetons (B), ist aber nicht das einzige Peroxyd dieses Ketons. Bereits im Jahre 1895 hat R. Wolfenstein⁴⁾ durch Einwirkung von Wasserstoff-

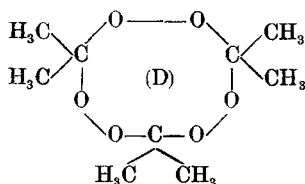
¹⁾ Vgl. F. I. van Natta, I. W. Hill u. W. H. Carothers, J. Amer. chem. Soc. 56, 455 (1934), sowie R. Robertson u. Hart-Smith, J. chem. Soc. London 1937, 371, die bei der Oxydation des Cyclohexanons mit Sulfomonopersäure nur bei einigen ihrer Versuche das feste Peroxyd in sehr geringer Menge beobachten konnten.

²⁾ v. Baeyer u. Villiger, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 863 (1900).

³⁾ v. Baeyer u. Villiger, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 2484 (1900).

⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 2267 (1895).

superoxyd auf Aceton ein Peroxyd erhalten, welches bei 97° schmolz aber trimolekular war. Es wurde ihm die Formel (D) beigelegt.



Direkte Beziehungen zwischen diesem Peroxyd (97°) und dem von v. Baeyer erhaltenen nur bimolekularen, aber höherschmelzenden (133°), wurden nicht beobachtet.

Außer dem obengenannten Peroxyd des Cyclohexanon wurden die Peroxyde folgender Ketone nach vorliegendem Verfahren erhalten.

4-Methyl-cyclohexanon, dimeres Peroxyd,	Schmp. $71-72^{\circ}$
2-Methyl-cyclohexanon, „ „	„ „ $106-107^{\circ}$
Cyclopentanon, „ „	„ „ 105°
„ „ trimeres	„ „ $166-168^{\circ}$
Aceton, dimeres	„ „ $131-133^{\circ}$
Benzylacetone, „ „	„ „ $102-104^{\circ}$
Di-n-propylketon, „ „	„ „ $47-48^{\circ}$
Acetophenon, „ „ ¹⁾	„ „ $185-186^{\circ}$

Flüssige Peroxyde konnten bei der Oxydation von Methyl-äthylketon, Di-äthylketon, Methyl-propylketon und Di-isobutylketon beobachtet werden. Alle diese Peroxyde waren mehr oder weniger explosiv. Mesityloxyd ergab nach unserem Verfahren kein Peroxyd²⁾.

Der Reaktionsmechanismus der Oxydation der cyclischen Ketone

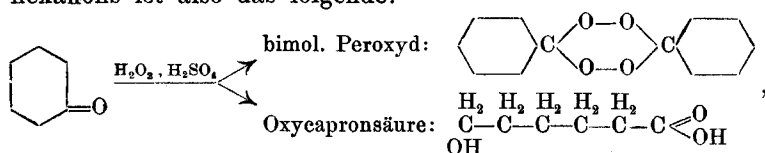
Die Tatsache, daß es uns gelang bei der Oxydation des Cyclohexanon als Nebenprodukt das Peroxyd ($C_6H_{10}O_2$)₂ zu

¹⁾ Vgl. C. Harries, Liebigs Ann. Chem. **390**, 265 (1912).

²⁾ Zur Vervollständigung der Literatur derartiger Peroxyde sei verwiesen auf A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931, S. 82ff., wo auch auf S. 88 das Mesityloxydperoxyd behandelt ist, sowie von demselben Verfasser „Die Bedeutung der org. Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik.“ Ahrens Sammlung 1936.

erhalten, ließ die Frage entstehen, ob dieses Peroxyd als Zwischenprodukt auf dem Wege zur Oxycaprinsäure anzusehen sei. Zunächst schien dies der Fall zu sein, denn je größer die Ausbeute an Oxycaprinsäure war desto geringer schien die zu beobachtende Menge an Peroxyd zu sein, das bei manchen Versuchen überhaupt ausblieb¹⁾. Bei der Oxydation des iso- und des l-Methons war nie ein Peroxyd beobachtet worden und auch, als unter Benutzung der Erfahrungen beim Cyclohexanon zielbewußt nach ihm gesucht wurde, konnte es nicht aufgefunden werden. Dies bedeutete natürlich nicht, daß es überhaupt nicht Zwischenprodukt sein könnte, da man seine Zerfallsgeschwindigkeit als besonders groß annehmen konnte.

Da nun das Peroxyd des Cyclohexanons auch in größerer Menge eine leicht zugängliche Substanz geworden ist, konnten seine Zersetzungsprodukte studiert werden. Es ergab sich, daß es nicht, wenigstens nicht in bemerkbarer Menge, in Oxycaprinsäure überging. Da die gleichen Erfahrungen auch bei den anderen Peroxyden vorlagen oder gemacht wurden, darf man ruhig sagen: „Diese Peroxyde sind nicht als Zwischenprodukte bei der aufspaltenden Oxydation der cyclischen Ketone mit H_2O_2 anzusehen“. Das Oxydationsschema des Cyclohexanons ist also das folgende:



das heißt ein Teil des Ketons oxydiert sich zu Oxycaprinsäure, ein anderer zu biomolekularem Peroxyd.

Hieraus wird ohne weiteres die Abhängigkeit der Ausbeute an Oxycaprinsäure von der Menge anfallenden Peroxyds klar. Je mehr Peroxyd desto weniger Spaltsäure.

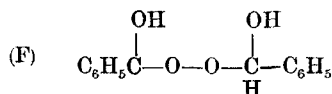
Klar wird aber auch, daß es ein erstes Angriffsprodukt von H_2O_2 auf Cyclohexanon geben muß, daß sich sowohl in bimolekulares Peroxyd als auch in Oxycaprinsäure verwandeln kann.

¹⁾ Vgl. R. Robertson u. L. Hart-Smith, J. Chem. Soc. London 1937, 371—374.

Der Verlauf der Oxydation einer Carbonylverbindung mit Perhydrol und die Eigenschaften der höhermolekularen Peroxyde

Es ist möglich und zweckmäßig, die Diskussion über die Oxydation der Carbonylverbindungen über den Rahmen der Oxydation cyclischer Ketone (Cyclohexanon, 1-Menthon usw.) hinaus auf alle Ketone, also auch offene aliphatische sowie aromatische auszudehnen und auch die Aldehyde einzubeziehen, da die beobachteten Oxydationen weitgehend als gleichlaufend erscheinen und das, was für die eine gilt, auch bei der andern als zutreffend beobachtet werden kann.

Wie schon oben gesagt gelingt es nicht, das bimolekulare Peroxyd des Cyclohexanons in Oxycaprinsäure zu verwandeln. Auch die übrigen, di- oder trimolekularen Peroxyde cyclischer Ketone können nicht zu Oxysäuren aufgespalten werden. Mit heißer verd. Schwefelsäure allerdings können die Peroxyde leicht gespalten werden, liefern dann aber sämtlich H_2O_2 und das Ausgangsketon zurück¹⁾. Die Peroxyde und auch die Hydroperoxyde sind zwar formal Oxydationsprodukte der Carbonylverbindungen, aber praktisch zeigen sie einen so geringen Eingriff des Perhydrols in die Molekel der Carbonylverbindung an, daß sogar das Hydroperoxyd (F) des Benzaldehyds:



wie sein Entdecker J. U. Nef feststellte, beim Erhitzen keine Spur Benzoesäure gibt, sondern in Benzaldehyd und H_2O_2 zerfällt²⁾.

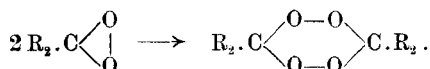
Wie erfolgt nun der erste Eingriff des Perhydrols in die Carbonylverbindung?

v. Baeyer und Villiger³⁾ haben sich bereits Gedanken gemacht, wie die dimolekularen Peroxyde wohl zustande kämen und gemeint, ihrer Bildung müsse wohl diejenige eines monomolekularen Peroxyds vorausgehen:

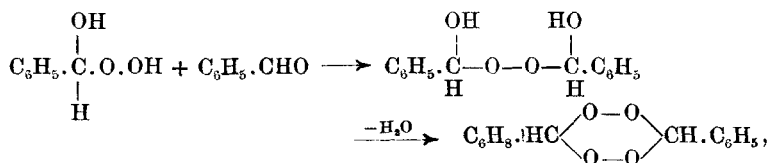
¹⁾ Gelegentlich mitauftretende Oxyketone stören dieses Bild nicht.

²⁾ J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 298, 292 (1896).

³⁾ A. a. O.



Nef formuliert die Bildung des dimolekularen Benzaldehydhydroperoxyds über das monomolekulare Additionsprodukt:



woraus sich dann durch Wasserabspaltung das bimolekulare Peroxyd ergeben würde. Diesen Bildungsverlauf scheinen alle Bearbeiter dieser Peroxyde als wahrscheinlich angesehen zu haben¹⁾. Nun liegt bei unserem Oxydationsgemisch ein sehr stark saures Medium vor, und auch bei Verwendung von Sulfo-monopersäure ist die Säure nicht zu übersehen. Auf der anderen Seite hat Nef bei der Bildung des Benzaldehydhydroperoxyds bewußt wenigstens keine Säure zur Reaktion verwandt. Wolfenstein zunächst auch nicht. Die Handelswaren Aceton und Wasserstoffsuperoxyd lieferten das Peroxyd in relativ recht guter Ausbeute. Als aber beide Stoffe peinlichst von Säure befreit wurden, trat kein Peroxyd mehr auf. Hieraus geht die Notwendigkeit der Gegenwart geringer Mengen Säure klar hervor. Das Beispiel von Nef steht dem nicht im Wege, da zur Bildung des Benzaldehydhydroperoxyds die im Benzaldehyd auftretende Benzoesäure die Rolle der Säure übernehmen könnte. Die Säure muß also in irgendeiner Weise an der Reaktion maßgebend beteiligt sein.

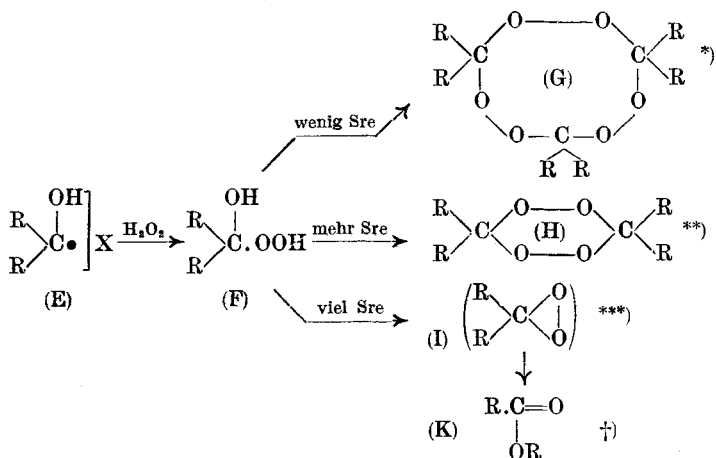
Die vorliegende Untersuchung wurde, wie gesagt, unternommen, als sich herausgestellt hatte, daß Carbeniumsalze aller Art, besonders leicht der Oxydation mit O_2H_2 anheim fallen²⁾. Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei bemerkt, daß sich diese Feststellung nur auf die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bezieht, nicht auf Autoxydationen. Carbeniumsalze sind im allgemeinen nicht autoxydabel, sie nehmen also Sauerstoff aus der Luft von selbst nicht auf. Sollte aber der Autoxy-

¹⁾ Vgl. auch A. Rieche u. R. Meister, a. a. O.

²⁾ W. Dilthey, F. Quint u. H. Dierichs, a. a. O.

dition die Bildung von Perhydrol vorausgehen, würden diese Überlegungen zur Deutung derartiger Autoxydationen wieder einsetzen können.

Es wurde angenommen, daß der zu oxydierende Stoff mit der Säure zunächst ein Carbeniumsalz bildet, das dann durch H_2O_2 Perhydrolyse erleidet. Z. B.:



*) Höher polymeres Peroxyd (trimeres Acetonperoxyd).

**) Dimeres Peroxyd des Acetons, Cyclohexanons, Benzaldehyds usw.

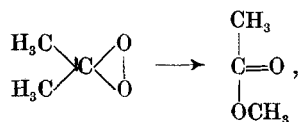
***) Intramol. Wasserabspaltung. Instabiles Peroxyd, stabilisiert sich sofort zum Ester.

†) Z. B. aus Benzophenon sofort Benzoessäurephenylester.

Im Falle der Anwendung eines Ketons würde aus dem Oxycarbeniumsalz (E) das Hydroperoxyd (F) entstehen, welches durch Wasserabspaltung sich weiter verändert. Und zwar scheint diese Wasserabspaltung so zu verlaufen, daß eine ganz geringe Säurekonzentration eine erweiterte intermolekulare Dehydratation begünstigt. So entsteht im Wolfensteinschen Versuch das trimere Acetonperoxyd (G), mit Sulfomonopersäure und unserem abgeschwächten Oxydationsgemisch jedoch dimeres Peroxyd (H).

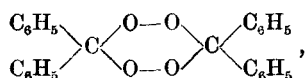
Bei ganz starker Säurekonzentration würde in Fortführung dieses Gedankens auch unter Umständen eine intramolekulare Wasserabspaltung möglich sein. Diese würde zu einem monomolekularen Peroxyd führen müssen.

v. Baeyer und Villiger haben dies beim Aceton formuliert und angenommen



ein solches Peroxyd müsse wohl eine Art Beckmannscher Umlagerung erleiden, und dabei in den Methyl ester der Essigsäure übergehen können. So würden sich dann die Oxydationsresultate beim Menthon, Cyclohexanon usw. deuten lassen.

Experimentall verwirklichen konnten die Forscher diese Reaktionen an einem einfachen Keton aber nicht. Dies gelang uns. Benzophenon ergab nämlich, als es der Einwirkung unseres starksauren Oxydationsgemisches unterworfen wurde, in quantitativer Ausbeute den Benzoessäurephenylester (K), ohne daß irgendein Peroxyd sichtbar wurde. Der Beweis dafür, daß diese Reaktion nicht über das dimere Peroxyd gelaufen sein kann, würde aber erst vollständig erbracht sein, wenn dieses selbst erhalten und untersucht worden wäre. Dies konnte jedoch zunächst nicht erzielt werden, obwohl keinerlei Grund vorlag an der Existenzfähigkeit polymerer Benzophenonperoxyde zu zweifeln. Bevor an die systematische Untersuchung dieser Frage herangegangen werden konnte, brachte eine Mitteilung von C. S. Marvel und V. E. Nichols¹⁾ die gewünschte Aufklärung. Die Autoren erhielten auf ganz anderem Wege das bimolekulare Peroxyd des Benzophenons,



das sie als eine sehr beständige Verbindung vom Schmp. 207 und 214° beschreiben. Beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur lieferte dieses Peroxyd keinen Ester, sondern bildete glatt Benzophenon zurück. Damit wäre der Beweis geführt, daß ein dimeres Peroxyd des Benzophenons nicht Zwischenprodukt bei der Bildung des Benzoessäurephenylesters sein kann. Es bleibt nur übrig ein monomolekulares Peroxyd als Zwischenprodukt anzunehmen, das sich aber äußerst rasch zum Ester

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 60. 1455; C. 1939, I, 1551.

isomiert. Zusammenfassend kann man über die Oxydation eines Ketons in saurer Lösung mit H_2O_2 folgendes sagen: Durch die Säure bildet sich zunächst ein Oxycarbeniumsalz, dieses unterliegt der Perhydrolyse; das Oxyhydroperoxyd ist unbeständig und spaltet leicht Wasser ab. Die Wasserabspaltung führt in schwach saurem Medium zu einem trimeren, in stärker saurem zu einem dimeren und in stark saurer Lösung zu einem ganz unbeständigen monomolekularen Peroxyd, das sich sofort durch Einschleiben eines O-Atoms zu Ester stabilisiert. Experimentelle Tatsachen, die gegen diese Auffassung (vgl. das vorher gezeichnete Schema) sprechen, sind bisher nicht bekannt geworden.

Der I. G. Farbenindustrie Werk Höchst, insbesondere Herrn Dir. Dr. Georg Kränzlein und seinen Mitarbeitern sprechen wir für ihr Entgegenkommen unseren verbindlichsten Dank aus.

Versuchsergebnisse

Peroxyde von Ketonen

Cyclohexanonperoxyd (entsprechend Formel H). In ein Gemisch¹⁾ aus 50 g Acetanhydrid, 20 g konz. Schwefelsäure (96 %ig) und 25 g Perhydrol (30 %ig) tropft man bei 15° unter Rühren 20 g Cyclohexanon ein. Ist alles zugegeben, so rührt man noch 2 Stunden unter Eiskühlung, saugt dann ab und wäscht das rein weiße Peroxyd mit 50 %-igem Alkohol gründlich aus. Schmp. 128—129°. Ausbeute 9 g. Dies ist die normale Ausbeute.

Bei einem Ansatz von 20 g Cyclohexanon in 20 g Eisessig, die zu einer Mischung von 30 g Perhydrol (30 %ig), 25 g Schwefelsäure (96 %ig) und 25 g Essigsäureanhydrid getropft wurden, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen durfte, erhielt man eine Rohausbeute von 13,2 g Peroxyd. Diese ergaben nach dem Umlösen aus wenig Benzin (40—60°) 9 g reines Peroxyd in glänzenden farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 132—133°, das sind etwa 45 % d. Th.

¹⁾ Beim Ansetzen derartiger Oxydationsgemische ist wegen Explosionsgefahr Vorsicht geboten.

3,597 g Subst.: 8,33 mg CO₂, 2,83 mg H₂O. — 0,149, 0,254 g Subst.: 17,54, 22,47 g Benzol. — Depr.: 0,202, 0,27°.

(C ₆ H ₁₀ O ₂) ₂	Ber. C 63,2	H 8,75	M. 220
	Gef. „ 63,16	„ 8,8	„ 214, 217

Dieses Peroxyd ist sehr beständig und detoniert erst auf Schlag. Mit Säuren liefert es Cyclohexanon zurück. Auch beim Erhitzen geht es nicht in Oxycaprone Säure über.

Ersetzt man in obiger Vorschrift das Acetanhydrid durch die gleiche Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht in anfangs sehr heftiger Reaktion neben wenig Peroxyd in guter Ausbeute polymere ω -Oxycaprone Säure. Nach Zusammengeben der Reaktionskomponenten läßt man das Gemisch einige Tage bei Zimmertemperatur stehen und rührt es dann in Wasser ein. Es scheidet sich ein dickflüssiges Öl von schwach ranzigem Geruch aus, das in Wasser nicht, in wäßrigen Alkalien leicht löslich ist. Läßt man das Öl über der sauren Lösung einige Tage stehen, so erstarrt es langsam zu einer Masse von fettartiger Konsistenz, die sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt und in reinem Zustand farblose, weiche, undeutlich körnige Krystalle bildet. Schmp. 51—53°. Es liegt wohl der schon beschriebene lineare Polyester der ω -Oxycaprone Säure vor¹⁾.

Auf die von den Autoren beschriebene Weise ließ sich aus dem Polyester das wasserlösliche Hydrazid der ω -Oxycaprone Säure erhalten, das die angegebenen Eigenschaften zeigte. Schmp. 117°.

27,8 mg Subst.: 4,65 ccm N₂, 19°, 795 mm.

C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	Ber. N 19,18	Gef. H 19,45
--	--------------	--------------

4-Methylcyclohexanonperoxyd. In das Gemisch aus 50 g Acetanhydrid, 20 g konz. Schwefelsäure und 15 g Perhydrol (30⁰/₀-ig) läßt man unter Rühren bei 15° 20 g Keton eintropfen, rührt 2 Stunden unter Eiskühlung weiter und gibt dann tropfenweise noch 10 g Perhydrol hinzu. Nach weiteren 2 Stunden ist die zuerst ausgeschiedene zähe Masse krystallin geworden. Ausbeute 7 g. Die Mutterlauge scheidet beim Stehen im Eisschrank kein Peroxyd mehr aus. Mit H₂O fallen sodalösliche

¹⁾ F. J. van Natta, J. W. Hill u. W. H. Carothers, J. Amer. chem. Soc. 56. 455 (1934).

Öle. Das Peroxyd wird zur Reinigung mehrmals aus 90%iger Essigsäure umkrystallisiert. Schmp. 71—72°.

18,83 mg Subst.: 45,29 mg CO₂, 16,2 mg H₂O¹⁾. — 156,6 mg Subst.: 17,54 g Benzol. — Depr.: 0,192°.

(C ₇ H ₁₂ O ₂) ₂	Ber. C 65,6	H 9,4	M. 256
	Gef. „ 65,6	„ 9,6	„ 236

Dieses sowie das folgende Peroxyd detonieren auf Schlag.

2-Methylcyclohexanonperoxyd. Verfahren, wie bei 4-Methylcyclohexanon angegeben. Ausbeute nur etwa 1 g. Die Mutterlauge scheidet beim Stehen im Eisschrank kein Peroxyd mehr aus. Mit Wasser fallen sodalösliche Öle. Variationen der Mengenverhältnisse führten zu keiner Verbesserung der Ausbeute. (Ansätze mit der doppelten Menge Acetanhydrid oder Schwefelsäure lieferten kein Peroxyd.) Zur Reinigung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose, derbe Säulen. Schmp. 106—107° (ohne Zers.).

38,55 mg Subst.: 92,4 mg CO₂, 33,1 mg H₂O. — 128,7 mg Subst.: 17,54 g Benzol. — Depr. 0,149°.

(C ₇ H ₁₂ O ₂) ₂	Ber. C 65,6	H 9,4	M. 256
	Gef. „ 65,4	„ 9,6	„ 250

Cyclopentanonperoxyde²⁾. Aus einem I. G.-Präparat (nicht über die Bisulfitverbindung gereinigt) wurden zwei verschiedene Peroxyde erhalten. Aus einem Merkschen Präparat, das nur für 2 Versuche ausreichte, wurde nur das niedriger schmelzende Peroxyd erhalten.

Mengenverhältnisse wie bei Cyclohexanon angegeben. Man kühlt gut in Eis und wählt die Tropfenfolge so, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches bei 15° konstant bleibt. Nach 1 Stunde wird abgesaugt. Man erhält etwa 2,5 g des höher schmelzenden Peroxyds. Die Mutterlauge wird in etwa 200 ccm Wasser gegossen. Es scheidet sich etwa 1 g des niedriger schmelzenden Peroxyds aus. Beide Peroxyde verpuffen sehr heftig und sind schlagempfindlich. Zur Reinigung werden sie aus Alkohol umkrystallisiert.

¹⁾ Die meisten C,H-Bestimmungen dieser Arbeit, die sich im Porzellanschiffchen mit Seesand gefahrlos durchführen ließen, verdanken wir Frl. cand. chem. Gisela Zirfas.

²⁾ Auf die Arbeit von N. A. Nilas, S. A. Harris u. P. C. Panagiotakos, J. Amer. chem. Soc. 61, 2480 (1939) kann hier nur hingewiesen werden.

Hochschmelzendes, trimeres Peroxyd, entspr. Formel (G), farblose Prismen aus Alkohol. Schmp. 172° u. Zers.

21,17 mg Subst.: 46,6 mg CO_2 , 15,09 mg H_2O . — 188,3 mg Subst.: 17,54 g Benzol. — Depr.: $0,204^{\circ}$.

$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$	Ber. C 60,0	H 8,0	M. 300
	Gef. „ 60,0	„ 7,9	„ 275

Niedrig schmelzendes, dimeres Peroxyd, kleine derbe Nadeln aus Alkohol oder Benzin. Schmp. 105° . Vorsicht, da Verpuffung eintreten kann.

23,33 mg Subst.: 51,1 mg CO_2 , 16,4 mg H_2O . — 0,1072, 0,1652 g Subst.: 17,54, 15,79 g Benzol. — Depr. $0,172$, $0,670^{\circ}$.

$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$	Ber. C 60,0	H 8,0	M. 200
	Gef. „ 59,8	„ 7,9	„ 180, 197

Wurde bei der Oxydation des Cyclopentanons das Acetanhydrid durch die gleiche Menge Schwefelsäure ersetzt, so trat eine sehr heftige Reaktion ohne Peroxydbildung ein, die wahrscheinlich zur ω -Oxyvaleriansäure führte. Auf die Isolierung wurde verzichtet, da die Säure bzw. deren Lacton oder polymerer Ester sich beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser nicht ausschied. 3-Methyl-1-cyclopentanon liefert ebenfalls in geringer Ausbeute ein Peroxyd.

Acetonperoxyd. Versetzt man die Mischung von 25 g Perhydrol (30%), 20 g Schwefelsäure (96%) und 50 g Essigsäureanhydrid, bei kräftiger Kühlung tropfenweise mit der Lösung von 20 g Aceton in 20 g Eisessig, so steigt die Temperatur allmählich und es scheiden sich, wenn man die Temperatur von 15° nicht überschreitet, farblose Krystalle ab, die beim Umkrystallisieren aus warmem Essigester den Schmp. 132° zeigen. Die Ausbeute betrug rund 10 g, konnte aber durch längeres Stehen der oxydierten Flüssigkeit bei Zimmertemperatur beträchtlich gesteigert werden. 0,321 g Subst. gaben in 22,45 g Benzol eine Gefrierpunktsdepression von $0,102^{\circ}$.

$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$	Ber. M. 148	Gef. M. 140.
--------------------------------------	-------------	--------------

Pinakolin und Mesityloxyd ergaben in derselben Weise oxydiert kein Peroxyd, ebensowenig Campher.

Benzylacetonperoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Reaktionsbedingungen und Mengenverhältnisse wie beim Cyclohexanon angegeben. Nach einiger Zeit ölige Ausscheidung,

die langsam bei stundenlangem Rühren unter Eiskühlung zu krystallisieren beginnt. Beim Stehen über Nacht im Eisschrank erstarrt alles. Ausbeute etwa 8 g. Zur Reinigung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 102—103°.

5,00 mg Subst.: 13,45 mg CO₂, 3,35 mg H₂O. — 0,208 g Subst.: 17,54 g Benzol. — Depr.: 0,190°.

(C ₁₀ H ₁₂ O ₂) ₂	Ber. C 73,2	H 7,8	M. 328
	Gef. „ 73,19	„ 7,5	„ 310

Sym. Diphenylaceton (Dibenzylketon) liefert geringe Mengen eines krystallinen Peroxyds.

Di-n-propylketonperoxyd. Reaktionsbedingungen und Mengenverhältnisse wie bei Cyclohexanon angegeben. Wenn die Krystallisation einsetzt, stellt man das Reaktionsgemisch über Nacht in den Eisschrank. Das Peroxyd fällt in glänzenden, farblosen Schuppen an. Ausbeute 8 g. Zur Reinigung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 47—48°.

0,02142 g Subst.: 0,0508 g CO₂, 0,0210 g H₂O. — 0,118 g Subst.: 17,54 g Benzol. — Depr.: 0,126°.

(C ₇ H ₁₄ O ₂) ₂	Ber. C 64,6	H 10,8	M. 260
	Gef. „ 64,68	„ 10,96	„ 272

Methyl-Äthylketon. Zu einem abgekühlten Gemisch von 50 g Peroxyd (30%₀-ig), 40 g Schwefelsäure (95%₀-ig) und 30 g Essigsäureanhydrid wurden innerhalb einer 1/2 Stunde 29 g Methyl-Äthylketon, gelöst in 20 ccm Eisessig, zugegropft. Nach Aufbewahren über Nacht bei Zimmertemperatur wurde im Scheidetrichter die obere ölige Schicht abgehoben, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und i.V. auf dem Wasserbade destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 20 mm Druck und etwa 50° über (10,5 g). Das Öl war stark explosiv und detonierte bei 100° von selbst. Es hatte ein spezifisches Gewicht von 1,0478; 0,118 g Subst. ergaben in 22,846 g Benzol eine Gefrierpunktsdepression von 0,220°. Hieraus ergab sich ein Mol.-Gew. von 236. Hier mußte wohl neben dimerem hauptsächlich trimeres Peroxyd vorliegen, für das sich ein Mol.-Gew. von 264 berechnet. Wegen Explosionsgefahr wurde auf eine fraktionierte Destillation dieses Gemisches verzichtet.

Di-iso-butylketon wurde in derselben Weise oxydiert. Aus 58 g Keton wurden 10 g eines Öles erhalten, das schwerer

als Wasser — es enthielt viel Ester, die mit Heißdampf-vakuumdestillation herausfraktioniert wurden, — die bekannten Reaktionen der polymeren Peroxyde zeigte.

1,250 g dieses Öles gelöst in 24,368 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsdepression von $0,132^{\circ}$. Das hiernach gefundene Mol.-Gew. von 390 lag auch hier zwischen den Werten des dimeren (316) und des trimeren Peroxyds (474).

Aus Diäthylketon, Methylpropylketon konnten unter dergleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls keine festen Peroxyde erhalten werden. Die zuerst homogene Flüssigkeit bildete nach einiger Zeit zwei Phasen. In der leichteren Schicht könnte wenigstens z. T. ein flüssiges Peroxyd vorliegen. Auf Papier gebracht, verpuffte die obere Schicht beim Entzünden. Auch bei tagelangem Stehen des Reaktionsgemisches im Eisschrank wurde kein festes Peroxyd ausgeschieden.

Acetophenonperoxyd. Ansatz wie bei Cyclohexanon. Nach Zusammengeben der Komponenten stellt man das Reaktionsgemisch 2 Tage in den Eisschrank. Es scheiden sich geringe Mengen des Peroxyds in farblosen Blättchen ab. Zur Reinigung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. $185-186^{\circ}$. Die Ausbeute konnte durch Variieren der Mengenverhältnisse nicht gesteigert werden.

0,02191 g Subst.: 0,0565 g CO_2 , 0,0117 g H_2O . — 140,7 mg Subst.: 17,54 g Benzol. — Depr.: $0,165^{\circ}$.

$(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2)_2$	Ber. C	70,6	H	5,9	M.	272
	Gef. „	70,3	„	6,0	„	248

Dieses Peroxyd ist augenscheinlich identisch mit einem als Peroxyd des Acetophenons angesprochenen Körper vom Schmp. $182-183^{\circ}$, den C. Harries¹⁾ durch Spaltung des 1-Methyl-1-phenyläthylenozonids erhalten hat.

Benzophenon. 65 g Acetanhydrid, 30 g Schwefelsäure, 25 g Perhydrol, 20 g Benzophenon. Nach dem Zusammengeben der Komponenten wird das Gemisch in den Eisschrank gestellt. Nach einigen Tagen ist in fast quantitativer Ausbeute Benzoesäurephenylester in derben Nadeln auskrystallisiert. Schmp. $70-71^{\circ}$. Im Gemisch mit käuflichem Benzoesäurephenylester keine Schmelzpunktsdepression. Ein Peroxyd wurde nicht beobachtet.

¹⁾ C. Harries, Liebigs Ann. Chem. **390**, 265 (1912).

36,2 mg Subst.: 104,1 mg CO₂, 16,5 mg H₂O.

Ber. C 78,75 H 5,04 Gef. C 78,45 H 5,1

Benzaldehyd lieferte beim Behandeln mit dem beim Cyclohexanon beschriebenen Oxydationsgemisch in guter Ausbeute das lange bekannte dimere Peroxyd¹⁾ vom Schmp. 201° (Zers.).

Es gelang nicht, die Reaktion auf substituierte Benzaldehyde zu übertragen. Anisaldehyd und Salicylaldehyd wurden zu schwarz-braunen Produkten zersetzt. m-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd lieferten in glatter Reaktion und guter Ausbeute m- bzw. o-Nitrobenzoesäure.

Bei festen Aldehyden bzw. Ketonen ist die Methode derart zu variieren, daß die Substanz in einer möglichst kleinen Menge Acetanhydrid gelöst in das Oxydationsgemisch getropft wird, das dann mit einer entsprechend geringeren Menge Acetanhydrid angesetzt ist.

Verschiedentlich vorgenommene Versuche zur Bestimmung des „aktiven“ Sauerstoffs dieser Peroxyde lieferten stets zu geringe Werte²⁾.

Die Oxydation des Menthons. Das zur Gewinnung des l-Menthons dienende japanische Menthol war von der Chemischen Fabrik „Naarden“ zu Naarden (Holland) zur Verfügung gestellt und aus dem japanischen Pfefferminzöl durch Ausfrieren gewonnen worden. Es hatte einen Schmelzpunkt von 41,5—42,5°, und eine 10%-ige alkoholische Lösung drehte die Ebene des polarisierten Lichtes um 4° 50' nach links.

Aus diesem l-Menthol wurde das l-Menthon durch Oxydation mit Natriumbichromat nach E. Beckmann³⁾ gewonnen mit der Abänderung, daß das rohe Menthon nicht mit Wasserdampf, sondern über Borsäure destilliert wurde. Aus 450 g Menthol erhielt man 360 g zweimal über Borsäure destilliertes ganz reines l-Menthon.

Dieses Menthon wurde zunächst nach den Angaben von A. v. Baeyer⁴⁾ mit Perhydrolsulfonsäure (Sulfomonopersäure)

¹⁾ A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2484 (1900).

²⁾ Vgl. A. Rieche, a. a. O.

³⁾ E. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. **250**, 235 (1888).

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3619 (1899).

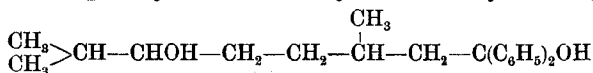
oxydiert. Unter anderen wurden als Oxydationsprodukte erhalten: 2,6-Dimethyl-octan-3-olsäure (64^o), deren Ester und die beiden zu ihr gehörenden ϵ -Lactone, das feste, bei 47^o schmelzende und das flüssige. Zu bemerken ist, daß v. Baeyer unter Schwefelsäuremonohydrat 1 Mol 100%-ige Schwefelsäure $H_2SO_4 + 1 \text{ Mol } H_2O$ versteht. Dieser Wasserzusatz ist notwendig, um eine Verkohlung zu verhindern. Es konnte nur eine Versuchsvorschrift v. Baeyers¹⁾ nicht reproduziert werden, nämlich die Angabe, daß die Ausbeute an ϵ -Lacton erheblich gesteigert werden könne, wenn man das trockne Carosche Reagens vor dem Zusatz des Menthons mit Eisessig übergieße. Aus 1 g Menthon soll dann 0,9 g krystallines Lacton gewonnen werden. Trotz mehrfacher Ansätze wurde überhaupt kein Lacton erhalten.

Da v. Baeyer das von ihm verwandte Menthon weder charakterisiert noch seine Herkunft angegeben hat, kann über den Grund dieser Unstimmigkeit nichts ausgesagt werden.

Die Oxydation des Menthons erfolgte mit Sulfoessigsäure an Stelle von konz. Schwefelsäure. Für jede Molekel Menthon verwandte man das einen Tag vorher angesetzte Oxydationsgemisch von 1,5 Mol Perhydrol und 1,5 Mol Sulfoessigsäure mit der für die Wegnahme des Wassers berechneten Menge Essigsäureanhydrid. Auf die Beschreibung aller Einzelheiten²⁾ kann verzichtet werden, da im wesentlichen alle Produkte erhalten wurden wie bei den v. Baeyerschen Versuchen. Nur war hier die Ausbeute an 2,6-Dimethyl-octan-3-olsäure bzw. deren Ester oder Lacton etwas geringer, da die Oxydation etwas weiter gegangen war.

Ein Peroxyd wurde bei zahlreichen Oxydationsversuchen nicht beobachtet.

1,1-Diphenyl-3,7-dimethyl-1,6-dioxy-octan,



1 Mol ϵ -Lacton bzw. 1 Mol Äthylester der 2,6-Dimethyl-octan-3-olsäure wurden in ätherischer Lösung mit 2 bzw. 3 Mol

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 860 (1900).

²⁾ M. Inckel, Diss. Bonn 1939.

Phenylmagnesiumbromid in Reaktion gebracht. In beiden Fällen wurde das gleiche Carbinol erhalten. Es bildete aus Benzin (40—60°) umkrystallisiert farblose Nadeln, die bei 91° schmelzen. Ausbeute nahezu quantitativ.

3,992 mg Subst.: 11,87 mg CO₂, 3,24 mg H₂O. — 0,3214 g Subst.: 22,11 g Benzol, 0,232° Depr.

C ₂₂ H ₃₀ O ₂	Ber.	C 81,0	H 9,2	M. 326
	Gef.	„ 81,1	„ 9,0	„ 315

Die Halochromie des Stoffes in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Die Oxydation des d-Isomenthons, das durch Reduktion von Piperiton aus Eucalyptus-Dives gewonnen wurde, ergab mit vorliegender Oxydationsmischung kein Peroxyd und als Hauptprodukt das niedrig schmelzende ϵ -Lacton der 2,6-Dimethyl-3-Oxyoctansäure.