

Untersuchungen über die Säurezerersetzung von Cumolhydroperoxyd¹⁾

Von WILHELM PRITZKOW und ROLF HOEMANN

Inhaltsübersicht

Die Zersetzung von Cumolhydroperoxyd durch Schwefelsäure verläuft in äquimolaren Phenol-Aceton-Gemischen nach einem Geschwindigkeitsgesetz

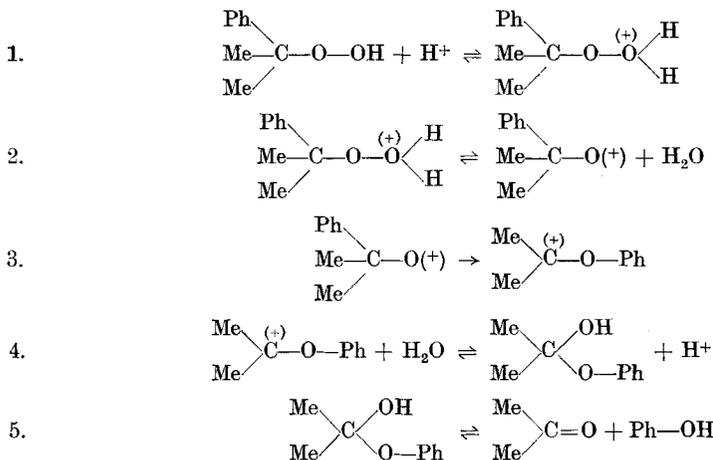
$$RG = k_2[H_2SO_4][CHP]$$

mit einer Aktivierungsenergie von 18,2 kcal/Mol. Die Reaktionsenthalpie der Zersetzung beträgt für Cumolhydroperoxyd in Phenol/Aceton $53,5 \pm 1,0$ kcal/Mol, für sec.-Butylbenzolhydroperoxyd in Phenol/Aceton $50,5 \pm 1,4$ kcal/Mol. Weder bei reinem Cumolhydroperoxyd noch bei reinem sec.-Butylbenzolhydroperoxyd konnte Acetophenon als Nebenprodukt der Zersetzung nachgewiesen werden.

Verschiedene Sauerstoffverbindungen, insbesondere Wasser, hemmen die Säurezerersetzung des Cumolhydroperoxyds stark.

—————

Der von SEUBOLD und VAUGHAN²⁾ formulierte Reaktionsmechanismus der Säurezerersetzung von Cumolhydroperoxyd



¹⁾ Vorgetragen bei der Tagung über „Autoxydation und Cumol-Phenol-Synthese“ der Chemischen Gesellschaft in der DDR am 16. 9. 1960 in Lëuna.

²⁾ F. H. SEUBOLD u. W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3790 (1953).

führt zu einem Geschwindigkeitsgesetz II. Ordnung

$$RG = k_2 [H^+] [CHP],$$

wie es auch von SEUBOLD und VAUGHAN bei der Zersetzung durch p-Toluolsulfonsäure in 50proz. Essigsäure²⁾, von WICHTERLE und CEFELIN bei der Zersetzung durch H₂SO₄ in 50proz. Essigsäure³⁾, von DE RUYTER VAN STEVENINCK bei der Zersetzung durch HClO₄ in wäßrigem Äthanol⁴⁾ und von SCHUSCHUNOW und SCHLAPNIKOW bei der Zersetzung mit Schwefelsäure in Eisessig, in Essigsäureanhydrid und in Dioxan⁵⁾ gefunden wurde.

Bisher liegen keine Publikationen über die Kinetik der technisch besonders interessanten⁶⁾ Zersetzung von Cumolhydroperoxyd durch H₂SO₄ in äquimolaren Phenol-Aceton-Gemischen vor. Wir haben diese Reaktion untersucht und festgestellt, daß sie wiederum erwartungsgemäß nach einem Geschwindigkeitsgesetz II. Ordnung

$$RG = k_2 [H_2SO_4] [CHP]$$

verläuft. Die Einzelwerte der gemessenen RG-Konstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt, aus ihnen berechnet sich die Aktivierungsenergie in befriedigender Übereinstimmung mit den Werten anderer Autoren²⁻⁵⁾ zu 18,2 kcal/Mol.

Tabelle 1

RG-Konstanten für die Zersetzung von Cumolhydroperoxyd mit H₂SO₄ in einem äquimolaren Phenol-Aceton-Gemisch bei Abwesenheit von Wasser

Temperatur °C	k ₂ l Mol ⁻¹ sec ⁻¹
10	7,00
15	13,16
17,5	18,17
20	24,00
25	34,68

Über die Wärmetönung der Säurezerersetzung von Cumolhydroperoxyd finden sich in der Literatur zwei verschiedene Angaben: nach FORTUIN und WATERMANN⁷⁾ soll sie 60,4 kcal/Mol betragen, nach SERGEJEV und KRUZALOW⁸⁾ 74,0 kcal/Mol. Auf Grund der atomaren Bindungsenergien⁹⁾ und der Resonanzenergie des Phenols¹⁰⁾ läßt sich für die Reaktionsenthalpie in der Gasphase ein

³⁾ O. WICHTERLE u. P. CEFELIN, Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **22**, 1083 (1957).

⁴⁾ A. W. DE RUYTER VAN STEVENINCK, J. chem. Soc. London **1958**, 2066.

⁵⁾ W. A. SCHUSCHUNOW u. J. A. SCHLAPNIKOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **128**, 341 (1959); J. A. SCHLAPNIKOW, Kinetik und Katalyse (russ.) **1**, 365 (1960).

⁶⁾ DAS 1016270 v. 16. 5. 1952/26. 9. 1957 und Oe. P. 177784 v. 17. 5. 1952/10. 3. 1954 der Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc C. **1954**, 9141; Eng. P. 684039 v. 24. 4. 1950/10. 12. 1952 der Distillers Co. Ltd. C. **1955**, 4934.

⁷⁾ J. P. FORTUIN u. H. J. WATERMANN, Chem. Engng. Science **2**, 182 (1953).

⁸⁾ P. G. SERGEJEV u. B. D. KRUZALOW, Chem. Industrie (russ.) **4**, 201 (1957).

⁹⁾ K. S. PITZER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2140 (1948); W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Chem. Ber. **89**, 2318 (1956).

¹⁰⁾ C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca N. Y. 1953, S. 116.

Wert von etwa 49 kcal/Mol abschätzen, was bei Berücksichtigung der verschiedenen Verdampfungswärmen für die Reaktion in Lösung zu Werten um 52–54 kcal/Mol führt. Wir haben die Reaktionsenthalpien der Säurezersetzung von Cumolhydroperoxyd und von sec.-Butylbenzohydroperoxyd in Phenol/Aceton und in Eisessig direkt kalorimetrisch bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt, sie stimmen gut mit dem aus den Bindungsincrementen abgeschätzten Wert überein. Zu einem ganz ähnlichen Wert (53,6 kcal/Mol) kommt man auch aus den Verbrennungswärmen von Cumolhydroperoxyd (eigener Wert $1220,2 \pm 1,2$ kcal/Mol, nach FORTUIN und WATERMANN⁷⁾ 1219,6 kcal/Mol), Aceton (430,9 kcal/Mol¹¹⁾ und flüssigem Phenol (735,4 kcal/Mol¹¹⁾).

Tabelle 2
Kalorimetrisch bestimmte Wärmetönungen der Säurezersetzung

Hydroperoxyd	Lösungsmittel	[Säure] Mol/l	ΔH kcal/Mol
Cumolhydroperoxyd	Phenol-Aceton	0,1 H ₂ SO ₄	53,5 ± 1,0
	Eisessig	0,1 HClO ₄	52,7 ± 0,4
sec.-Butylbenzohydroperoxyd	Phenol-Aceton	0,1 H ₂ SO ₄	50,5 ± 1,4
	Eisessig	0,1 HClO ₄	51,3 ± 1,6

Bei dem für die Bildung der Reaktionsprodukte entscheidenden 3. Schritt der Säurezersetzung von Cumolhydroperoxyd könnte prinzipiell auch eine Methylgruppe vom C-Atom zum O-Atom wandern, allerdings zeigt die Erfahrung, daß die Wanderungstendenz von Methylgruppen bei nukleophilen Umlagerungen von C zu O verschwindend klein ist¹²⁾.

¹¹⁾ J. D'ANS u. E. LAX, „Taschenbuch für Chemiker und Physiker“, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949.

¹²⁾ S. L. FRIESS u. R. PINSON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1302 (1952); M. F. HAWTHORNE, W. D. EMMONS u. K. S. McCALLUM, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6393 (1958); W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 (1956); W. PRITZKOW u. H. SCHAEFER, Chem. Ber. **93**, 2151 (1960).

Tabelle 3
Einfluß von Wasser auf die Zersetzung von Cumolhydroperoxyd in einem äquimolaren Phenol-Aceton-Gemisch bei 20 °C [Säure] = $7,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

[Wasser] Mol/l	RG-Konstante k_1 in Min ⁻¹ bei Gegenwart von		
	H ₂ SO ₄	HClO ₄	p-Toluol-sulfonsäure
0	0,076	0,082	0,065
0,05	0,042	—	—
0,1	0,030	0,037	0,038
0,2	0,016	0,017	0,019
0,33	0,0073	—	—
0,4	0,0065	0,005	0,006
0,58	0,0029	—	—
0,83	0,0013	—	—

Trotzdem wird bisweilen eine Nebenreaktion unter Bildung von Acetophenon und Methanol formuliert¹³⁾. Wir haben die Endprodukte der Säurezersetzung von sehr reinem Cumolhydroperoxyd und sec.-Butylbenzolhydroperoxyd in Phenol als Lösungsmittel aufgearbeitet, wobei Acetophenon als Reaktionsprodukt nicht gefunden werden konnte. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß bei der Säurezersetzung von Cumol- und von sec.-Butylbenzolhydroperoxyd weniger als 0,31% Acetophenon gebildet werden. Das Acetophenon, welches man stets im rohen Phenol aus dem Cumol-Phenol-Verfahren findet, wird demnach nicht bei der Säurezersetzung des Hydroperoxyds gebildet, sondern es entsteht durch Nebenreaktionen bei der Cumoloxydation.

In der Patentliteratur finden sich einige Hinweise darauf, daß Wasser die Säurezersetzung von Cumolhydroperoxyd hemmt¹⁴⁾, doch wird diese Zersetzung in der Technik teilweise in Gegenwart großer Wassermengen (mit verdünnter Schwefelsäure) ausgeführt¹⁵⁾. Auch die Untersuchungen von SEUBOLD und VAUGHAN²⁾ von WICHTERLE und CEFELIN³⁾ und von DE RUYTER VAN STEVENINCK⁴⁾ wurden bei Anwesenheit großer Wassermengen durchgeführt (s. Tab. 5). Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen über den Einfluß des Wassers auf die Säurezersetzung stammen von SCHUSCHUNOW und SCHLAPNIKOW⁵⁾. Sie fanden bei der durch Schwefelsäure katalysierten Zersetzung von Cumolhydroperoxyd in Dioxan einen starken Einfluß des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$RG = \frac{a}{1 + b H_2O} \cdot [H_2SO_4] [CHP].$$

Auch bei unseren kinetischen Messungen in äquimolaren Phenol-Aceton-Gemischen fiel uns der hemmende Einfluß des Wassers auf, durch den die Reaktionsordnung aber nicht geändert wird. Tab. 3 gibt die RG-Konstanten bei Gegenwart von verschiedenen sauren Katalysatoren und verschiedenen Wasserkonzentrationen an. Wichtig ist, daß unsere Werte sich nicht wie die von SCHUSCHUNOW und SCHLAPNIKOW⁵⁾ durch ein Gesetz

$$\frac{k_0}{k} = 1 + b [H_2O]$$

¹³⁾ F. ASINGER, „Chemie und Technologie der Monoolefine“, Akademie-Verlag, Berlin 1957, S. 812.

¹⁴⁾ Engl. P. 748287 v. 20. 5. 1934/25. 4. 1956 der Distillers Co. Ltd. C. 1957, 269; DAS 1050344 v. 13. 5. 1954/12. 2. 1959 der Distillers Co. Ltd.

¹⁵⁾ Engl. P. 670 444 v. 3. 6. 1949/16. 4. 1952 der Distillers Co. Ltd. C. 1955, 1606; Amer. P. 2661375 v. 7. 2. 1950/1. 12. 1953 der Hercules Powder Co. C. 1955, 925; Belg. P. 522886 v. 18. 9. 1953/9. 12. 1955 der Bergwerksgesellschaft Hibernia AG. C. 1957, 4243, s. auch 13.

darstellen lassen, wie man es erwarten sollte, wenn der Reaktionsschritt 2 reversibel ist, aber nicht zu einem Gleichgewicht führt oder wenn das Wasser als schwache Base wirkt und die $H^{(+)}$ -Ionenaktivität entsprechend dem Massenwirkungsgesetz senkt. Daß die Inhibitorwirkung des Wassers nicht einfach ein Effekt der Basizität ist, geht auch daraus hervor, daß organische Sauerstoffverbindungen, deren Basizität teilweise sicher größer ist als die des Wassers, einen weitaus geringeren Einfluß auf die Säurezersetzung haben. (Tab. 4.)

Es liegt nahe, die Hemmwirkung der untersuchten Sauerstoffverbindungen und die sehr starke Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Tab. 5)

Tabelle 4

Einfluß verschiedener organischer Sauerstoffverbindungen auf die Zersetzung von Cumolhydroperoxyd in einem äquimolaren Phenol-Aceton-Gemisch bei $20^\circ [H_2SO_4] = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$
 $[H_2O] = 0,0835 \text{ Mol/l}$

Sauerstoffverbindung (0,5 Mol/l)	k_1 Min ⁻¹
—	0,043
Methanol	0,019
Äthanol.	0,011
n-Propanol	0,015
n-Butanol.	0,014
Isopropanol	0,005
Cyclohexanol	0,012
tert-Butanol.	0,009
Benzylalkohol	0,017
1-Phenyläthanol	0,029
Phenyldimethylcarbinol.	0,018
Diäthyläther	0,026
Tetrahydrofuran	0,014
Dioxan	0,026
Acetophenon	0,043
Wasser	0,003

Tabelle 5

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Säurezersetzung von Cumolhydroperoxyd in verschiedenen Lösungsmitteln bei 50°

Lösungsmittel	Säure	$k_2 \cdot 10^3$ l Mol ⁻¹ sec ⁻¹
Äthanol/H ₂ O (50:50) ⁴⁾	HClO ₄	0,07
Essigsäure/H ₂ O (50:50) ³⁾	H ₂ SO ₄	0,34
Essigsäure/H ₂ O (50:50) ²⁾	p-Toluolsulfonsäure	1,01
Essigsäure/H ₂ O (77:23)*	H ₂ SO ₄	1,43
Methanol**)	H ₂ SO ₄	3,3
Dioxan ⁵⁾	H ₂ SO ₄	24
Essigsäure*)	H ₂ SO ₄	94
Phenol/Aceton (61,8:38,2)***)	H ₂ SO ₄	420000

*) W. A. SCHUSCHUNOW, W. A. JABLOKOW u. W. W. DUDOROW, Arbeiten über Chemie u. Chemische Technologie (russ.) 1959 (2), 239.

**) Eigene Arbeiten.

***) Vorliegende Arbeit, aus den Meßwerten der Tab. 1 extrapoliert.

dadurch zu erklären, daß die Säurezersetzung von Cumolhydroperoxyd eine Ionenkettenreaktion ist⁵⁾¹⁶⁾, bei der Sauerstoffverbindungen entsprechend ihrer Basizität und ihrer Raumerfüllung den Abbruch bewirken können. Allerdings steht dieser Auffassung entgegen, daß sich aus ihr ein kompliziertes kinetisches Gesetz ableitet, bei dem die Geschwindigkeit nicht mehr der Hydroperoxydkonzentration proportional ist⁵⁾

$$RG = \frac{a}{[H_2O]} [H_2SO_4] [CHP]^2 + b [H_2SO_4] [CHP]$$

(wobei an Stelle der Konzentration des Wassers auch die der anderen kettenabbrechenden Sauerstoffverbindungen stehen kann).

Die experimentellen Daten lassen sich aber bei konstanter Säurekonzentration durch ein einfaches Gesetz I. Ordnung in bezug auf das Hydroperoxyd darstellen.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsprodukte

Cumolhydroperoxyd und sec.-Butylbenzolhydroperoxyd wurden aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen durch Oxydation in sodaalkalischer Emulsion hergestellt¹⁷⁾, durch destillative Aufarbeitung isoliert und durch Verteilen zwischen n-Heptan und 10proz. Kalilauge gereinigt¹⁸⁾. Beide Hydroperoxyde waren nach jodometrischer Titration 100proz. (Tab. 6).

Tabelle 6
Eigenschaften der eingesetzten Hydroperoxyde

Hydroperoxyd von	Kp. °C/Torr	n _D /20°	D/20°	M _D ¹⁹⁾	Verbr. Wärme kcal/Mol	C %	H %	O %
Cumol	46/0,003	1,5252	1,0568	44,06	1220,2	71,33	7,82	20,86
C ₉ H ₁₂ O ₂ (152,19)				43,86		71,02	7,95	21,03
sec.-Butylbenzol	66/0,1	1,5224	1,0425	48,71		72,73	8,75	—
C ₁₀ H ₁₄ O ₂ (166,21)				48,48		72,26	8,49	19,35

Das als Lösungsmittel dienende Phenol wurde durch Säurezersetzung von Cumolhydroperoxyd und anschließende Feinfraktionierung hergestellt. Das handelsübliche Phenol besaß einen Basengehalt von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l und war für unsere Messungen

¹⁶⁾ M. S. KHARASCH, A. FONO u. W. NUDENBERG, J. org. Chem. **15**, 748 (1950).

¹⁷⁾ G. P. ARMSTRONG, R. H. HALL u. D. C. QUIN, J. chem. Soc. (London) **1950**, 666.

¹⁸⁾ H. R. WILLIAMS u. H. S. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2984 (1954); W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 (1955).

¹⁹⁾ Für die berechneten Werte wurden die Atomrefraktionen und Bindungszinkremente nach J. D'ANS u. E. LAX: „Taschenbuch für Chemiker und Physiker“, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949 verwendet. Refraktionsinkrement der O—O-Gruppe (3,70) nach A. RIECHE, „Alkylperoxyde und Ozonide“, Theodor-Steinkopff-Verlag Dresden 1931.

ungeeignet. Auch das von uns hergestellte Phenol enthielt noch $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l an Basen, was bei den kinetischen Messungen berücksichtigt werden mußte. Das als Lösungsmittel dienende Aceton wurde aus handelsüblichem reinen Aceton durch Trocknen über K_2CO_3 und anschließende fraktionierte Destillation hergestellt.

Die als Inhibitoren verwendeten organischen Sauerstoffverbindungen waren handelsübliche, reine bzw. analysenreine Produkte, α -Phenyläthylalkohol und Phenyl-dimethyl-carbinol wurden synthetisch aus Phenylmagnesiumbromid und Acetaldehyd bzw. Aceton hergestellt.

Kinetische Messungen

Für die kinetischen Messungen wurden eine 0,5 m Stammlösung von Cumolhydroperoxyd und eine $5 \cdot 10^{-4}$ m Stammlösung von H_2SO_4 in einem äquimolaren Phenol-Aceton-Gemisch hergestellt. Vor Beginn jedes Versuches wurde die gewünschte Menge an Säure-Lösung in einem 20 ml Meßkolben vorgelegt, der dann mit der Hydroperoxydlösung aufgefüllt wurde. Die so bereitete Mischung wurde in einen Thermostaten gegeben, es wurden in bestimmten Zeitabständen Proben abpipettiert und jodometrisch titriert²⁰). In besonderen Versuchen wurde festgestellt, daß die jodometrische Peroxydbestimmung mit Jodkali in Essigsäure bei Gegenwart von Phenol und Aceton störungsfrei verläuft. Die kinetischen Messungen wurden bei Säurekonzentrationen von $3,75 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $6,25 \cdot 10^{-5}$ und $7,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l H_2SO_4 durchgeführt und jeweils nach dem Geschwindigkeitsgesetz I. Ordnung ausgewertet. Die erhaltenen k_1 -Werte ergaben bei der Auftragung gegen H_2SO_4 gerade Linien, aus deren Steigungen die k_2 -Werte der Tab. 1 berechnet wurden.

Kalorimetrische Messungen

Die kalorimetrischen Messungen wurden in einem DEWAR-Gefäß ausgeführt, dessen Wasserwert vorher durch Messung der Temperaturerhöhung bei der Neutralisation von 1n NaOH mit 1n HCl (Reaktionsenthalpie 13,7 kcal/Mol; C_p der 0,5 n NaCl-Lösung 0,95 cal/°C²¹)) zu 25,6 cal/°C bestimmt wurde.

Für die Zersetzung wurden jeweils 200 oder 250 g einer 0,5 m Säurelösung in dem verwendeten Lösungsmittel in dem DEWAR-Gefäß vorgelegt, dazu wurde die auf dieselbe Temperatur gebrachte Lösung von 1,5–5 g des Hydroperoxyds in 10–50 g des säurefreien Lösungsmittels gegeben, die Temperaturerhöhung wurde mit einem auf 1/100 °C kalibrierten Thermometer abgelesen. Für die Berechnung wurden folgende spezifische Wärmen eingesetzt²²):

Eisessig	20 °C	$C_p = 0,477$
	50 °C	0,515
Phenol/Aceton	50 °C	0,537.

Mit jedem Hydroperoxyd wurden in Eisessig und in Phenol/Aceton jeweils 3 bis 8 Messungen durchgeführt; die Ergebnisse und die mittleren Fehler sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte

Für die Bestimmung des Acetophenons machten wir uns die außerordentlich geringe Löslichkeit seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons zunutze. Wir stellten eine Reihe von Lö-

²⁰) W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 (1955).

²¹) LANDOLT-BÖRNSTEIN, „Physikalisch-Chemische Tabellen“, Hauptwerk **2**, 1547 und 1262, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1936.

²²) VDI-Wärmeatlas, VDI-Verlag, Düsseldorf 1957.

sungen des Acetophenons in reinem Phenol her und bestimmten in ihnen den Gehalt durch Fällung des Dinitrophenylhydrazons (Tab. 7). Für die gravimetrische Bestimmung wurden 10 g der Probe mit einer Lösung von 2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 40 ml 1 m methanolischer HClO_4 versetzt. Nach 24 Stunden wurde das ausgeschiedene DNPH auf einer G4-Fritte abgesaugt, mit 10 ml kaltem Methanol, 100 ml warmem Wasser (60 °C) und nochmals 10 ml kaltem Methanol gewaschen, im Exsikkator über CaCl_2 getrocknet und schließlich ausgewogen. Man erkennt aus Tab. 7, daß sich noch 0,15% Acetophenon in Phenol nachweisen lassen.

Tabelle 7

Gravimetrische Bestimmung von Acetophenon als DNPH in Acetophenon-Phenol-Gemischen

eingewogen	%	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,50	1,00	2,00	4,00
bestimmt	%	0,00	0,00	0,09	0,16	0,25	0,47	0,97	1,99	4,02

Bei der Zersetzung von 50 g reinem Cumolhydroperoxyd in 50 g reinem Phenol (1 ml 4 n H_2SO_4 als Katalysator) bei 50–60° konnte nach Neutralisation der Säure (8 ml 0,5 n KOH) und destillativer Aufarbeitung in der Rohphenolfraction (180–210°) kein Acetophenon bestimmt werden, die Ausbeute an Acetophenon (bezogen auf zersetztes Hydroperoxyd) lag also unter 0,31%. Bei der Zersetzung von 38 g reinem sec.-Butylbenzylhydroperoxyd in 38 g reinem Phenol konnte wiederum in der Rohphenolfraction kein Acetophenon gefunden werden, die Ausbeute an Acetophenon lag also auch hier unter 0,32% (bezogen auf eingesetztes Hydroperoxyd).

Der Werkleitung der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ sowie dem Leiter des Zentralen Versuchslaboratoriums der Leuna-Werke, Herrn Dr. K. SMEYKAL, danken wir für die wohlwollende Förderung unserer Arbeit.

Leuna und Halle, Zentrales Versuchslaboratorium der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1961.