

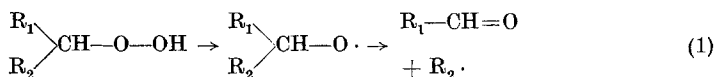
Über Nebenreaktionen bei der Zersetzung von organischen Hydroperoxyden unter den Bedingungen der Kohlenwasserstoff-Autoxydation

Von WILHELM PRITZKOW und INGBORG HAHN¹⁾

Inhaltsübersicht

Bei der Zersetzung sekundärer und primärer Hydroperoxyde in Gegenwart von Co-Salzen in Kohlenwasserstoff-Lösung entstehen durch C-C-Spaltung der Alkoxyradikale niedrigere Alkylradikale und Carbonylverbindungen. Die Umwandlungsprodukte der Alkylradikale, Alkane und Alkohole mit gleichem Kohlenstoffgerüst, lassen sich bei der Hydroperoxydzersetzung in siedendem n-Nonan in Ausbeuten zwischen 5 und 10 % nachweisen.

Die Zersetzung von sekundären Hydroperoxyden, der zweite Schritt bei der Autoxydation unverzweigter Paraffinkohlenwasserstoffe, soll nach G. H. TWIGG²⁾ vorzugsweise nach dem Schema



über Alkoxyradikale und deren C-C-Spaltung verlaufen. Ein entsprechender Reaktionsablauf wurde für die radikalische Zersetzung von tertiären Hydroperoxyden von W. E. VAUGHAN³⁾ und von M. S. KHARASCH⁴⁾ sicher nachgewiesen. Man weiß auch, daß sekundäre und primäre Alkoxyradikale bei Gasphasereaktionen im Sinne des Schemas 1 zerfallen können⁵⁾, doch ist bisher noch niemals der Beweis erbracht

¹⁾ I. HAHN, Diplomarbeit, Univ. Halle 1959.

²⁾ G. H. TWIGG, Special Suppl. Chem. Engng. Sci. **3**, 5 (1954).

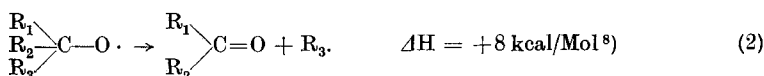
³⁾ J. H. RALEY, F. F. RUST u. W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 88. 1336 (1948); **73**, 18 (1951).

⁴⁾ M. S. KHARASCH, F. S. ARIMOTO u. W. NUDENBERG, J. Org. Chem. **16**, 1556 (1951); M. S. KHARASCH, A. FONO u. W. NUDENBERG, J. Org. Chem. **15**, 763 (1950); **16**, 105, 113 (1951).

⁵⁾ M. H. J. WIJNEN, J. chem. Physics **27**, 710 (1957); **28**, 271, 939 (1958); J. Amer. chem. Soc. **80**, 2394 (1958); **82**, 1847, 3034 (1960); Canad. J. Chem. **36**, 691 (1958); P. GRAY, Trans. Faraday Soc. **52**, 344 (1956); P. GRAY u. A. WILLIAMS, Chem. Rev. **59**, 239 (1959); H. E. DELAMARE u. E. W. VAUGHAN, J. Chem. Educ. **34**, 64 (1957).

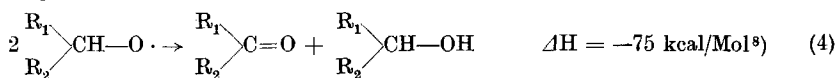
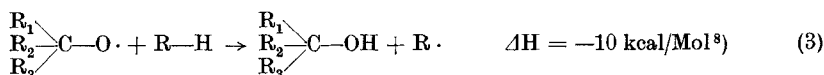
worden, daß die Reaktionsfolge 1 unter den Bedingungen der Kohlenwasserstoff-Autoxydation, also bei Temperaturen unter 200° und in Gegenwart eines großen Kohlenwasserstoff-Überschusses, in wesentlichem Ausmaß abläuft.

Im Gegensatz zu den Vorstellungen von G. H. TWIGG fanden W. LANGENBECK, W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER⁶⁾, daß die Zersetzung sekundärer Hydroperoxyde unter den Bedingungen der Kohlenwasserstoff-Autoxydation vorwiegend Alkohole und Ketone mit unverändertem Kohlenstoffgerüst liefert. Bei Gasphasereaktionen in Gegenwart von Cyclohexen-Dampf stellten F. F. RUST, F. H. SEUBOLD und W. E. VAUGHAN⁷⁾ fest, daß der Anteil der unimolekularen Spaltung von Alkoxyradikalen nach

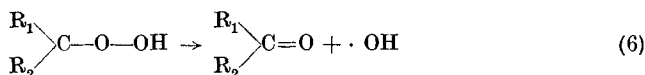
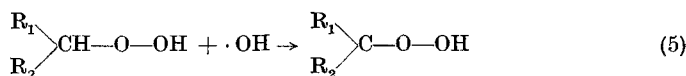


in der Reihenfolge

tert-Alkoxyradikal < sec-Alkoxyradikal < prim-Alkoxyradikal abnimmt, während die bimolekularen Konkurrenzreaktionen 3 und 4 an Bedeutung zunehmen.



Natürlich ist bei der Zersetzung in Kohlenwasserstofflösung die Reaktion 3 gegenüber der Reaktion 2 noch stärker begünstigt als bei den Gasphaserversuchen in Gegenwart von Cyclohexen-Dampf. Berücksichtigt man noch, daß die Zersetzung sekundärer und primärer Hydroperoxyde gar nicht über Alkoxyradikale zu gehen braucht, sondern auch entsprechend der Kettenreaktion

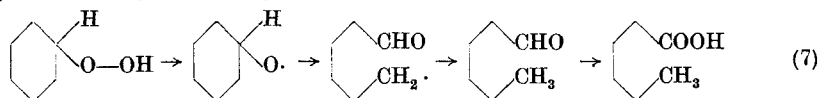


⁶⁾ W. LANGENBECK u. W. PRITZKOW, Chem. Techn. **2**, 116 (1950); **4**, 391 (1952); Fette u. Seifen **55**, 435, 506 (1953); W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 (1955); Chem. Ber. **89**, 2321 (1956); L. S. WARTANJAN, S. K. MAISUS u. N. M. EMANUEL, J. phys. Chem. (russ.) **30**, 862 (1956).

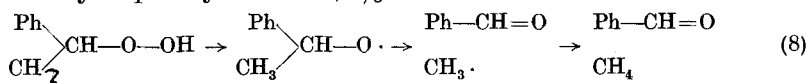
⁷⁾ F. F. RUST, F. H. SEUBOLD u. W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 338 (1950).

⁸⁾ P. GRAY, Trans. Faraday Soc. **52**, 344 (1956).

verlaufen kann, dann erscheint es fraglich, ob die von TWIGG formulierte Reaktionsfolge 1 bei der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen überhaupt in nachweisbarem Umfang abläuft. Immerhin gibt es Hinweise darauf, daß der TWIGGSche Mechanismus bei der Zersetzung von sekundären Hydroperoxyden unter den Bedingungen der Kohlenwasserstoffautoxydation die Bedeutung einer untergeordneten Nebenreaktion besitzt. J. W. BERESIN und E. T. DENISSOW⁹⁾ fanden im Oxydat von Cyclohexanhydroperoxyd etwa 1–2% Capronsäure

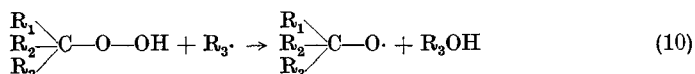
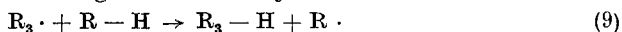


und W. PRITZKOW und R. HOFMANN¹¹⁾ erhielten bei der Zersetzung von Äthylbenzolhydroperoxyd etwa 0,5% Methan.



Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, festzustellen, ob und in welcher Menge bei der Zersetzung von Hydroperoxyden in siedendem Nonan (bei 151°) Nebenprodukte nachweisbar sind, die aus der C–C-Spaltung von Alkoxyradikalen nach Formelschema 2 stammen.

Als Produkte der unimolekularen C–C-Spaltung nach 1 bzw. 2 sind neben der niederen Carbonylverbindung die Umwandlungsprodukte des Alkylradikals zu erwarten, und zwar vor allem das Alkan und der Alkohol mit dem Kohlenstoffgerüst des Alkylradikals.



Das nach 9 gebildete Alkan konnte bei unseren Versuchen durch Analyse des bei der Hydroperoxydzersetzung gebildeten Gases erfaßt werden, der nach 10 gebildete Alkohol durch Umsetzung der flüssigen Reaktionsprodukte mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid und Papierchromatographie der Dinitrobenzoate. Tab. 1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der Hydroperoxydzersetzung in n-Nonan. Man erkennt, daß sich bei der Zersetzung aller Hydroperoxyde die Produkte einer radikalischen C–C-Spaltung nach Schema 1 bzw. 2 nachweisen lassen. Der Anteil dieser Spaltung an der Gesamtreaktion beträgt bei den tertiären Hydroperoxyden etwa 15–25%, bei den sekundären und primären Hydroperoxyden liegt er nur bei 5–10%. Obwohl die papierchromato-

⁹⁾ J. W. BERESIN u. E. T. DENISSOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **97**, 273 (1954).

¹⁰⁾ W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Chem. Ber. **89**, 2321 (1956).

¹¹⁾ W. PRITZKOW u. R. HOFMANN, J. prakt. Chem. [4] **12**, 11 (1960).

Tabelle 1

Zersetzung von Hydroperoxyden in siedendem n-Nonan bei Gegenwart von 0,1% Co-Stearat

Hydroperoxyd von	Cumol	sec-Butylbenzol	Äthylbenzol	n-Propylbenzol	n-Heptan (3)	n-Heptan (4)	n-Pentan (1)
Reaktionsprodukte (Mol-%)							
Carbonsäuren	2	2	3,5	x	1,7	3,9	14
Carbonylverbindungen	35	48	68	30	53	50	10
Alkohole	15	11	36	23	56	54	54
Methanol	1,5	2	3,5	x	2,5	1	1
Äthanol	0	5	0	x	2,5	0	0
n-Propanol	0	0	0	x	0	5,5	0
n-Butanol	0	0	0	x	2,5	0	5
H ₂ O	67	78	78	85	80	65	58
CO ₂	1,5	1,9	1,8	1,1	0,5	0,7	1,2
CO	4,5	0,1	1,3	1,1	3,1	6,2	4,8
H ₂	0,4	0,4	0,7	1,9	1,2	1,3	0,5
CH ₄	15	1,0	0,7	0	0	0	0,2
C ₂ H ₆	0,5	20,0	0	4,9	1,5	0,4	0,2
C ₂ H ₄	0	0,7	0	0	0	0	0
C ₂ H ₂	0,5	0,8	0	0,5	0,3	6,1	0,3
C ₃ H ₈	0	0	0	0	0	0,3	0
C ₄ H ₁₀	0,4	0,5	0	0	2,2	0	1,5
C ₄ H ₈	0	0	0	0	0	0	0,1

x nicht bestimmt.

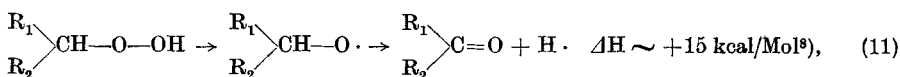
graphische Bestimmung der niederen Alkohole sicher recht ungenau ist, erkennt man doch, daß der Anteil der Reaktion 10 gegenüber 9 in der Reihenfolge

tert-Hydroperoxyd < sec-Hydroperoxyd < prim-Hydroperoxyd

zunimmt, wofür wahrscheinlich sterische Effekte verantwortlich sind. Interessant ist, daß aus dem 2-Phenyl-2-butoxyradikal ein Äthylradikal viel leichter abgespalten wird als ein Methylradikal, wie man aus dem Verhältnis Äthan zu Methan im Zersetzungsgas des sec-Butylbenzoldihydroperoxyds erkennt. Daß Äthylradikale leichter als Methylradikale abgespalten werden, wurde schon von J. H. RALEY, F. F. RUST und W. E. VAUGHAN bei der thermischen Zersetzung von Di-tert-amylperoxyd festgestellt¹²⁾; diese Tatsache ist wohl auch dafür verant-

¹²⁾ J. H. RALEY, F. F. RUST u. W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 88 (1948).

wortlich, daß die Äthanausbeute aus n-Propylbenzolhydroperoxyd wesentlich höher ist als die Methanausbeute aus Äthylbenzolhydroperoxyd. Die Reaktion



die zur Bildung von molekularem Wasserstoff führen sollte, ist bei der Zersetzung sekundärer und primärer rein aliphatischer Hydroperoxyde unter den Bedingungen der Kohlenwasserstoff-Autoxydation nur von geringer Bedeutung. Während bei der Zersetzung der Xylohydroperoxyde etwa 5% Wasserstoff entstehen¹¹⁾, sind es bei den hier untersuchten Hydroperoxyden und auch beim Cyclohexanhydroperoxyd¹³⁾ weniger als 2%.

Aus Arbeiten von M. H. J. WIJNEN¹⁴⁾ ist bekannt, daß die Aktivierungsenergie der unimolekularen C—C-Spaltung von Alkoxyradikalen nach 1 bzw. 2 um 6–7 kcal höher ist als die der bimolekularen Konkurrenzreaktion 3; so ist es verständlich, wenn die Zersetzung von Hydroperoxyden in siedendem n-Heptan (bei 98 °C) wesentlich weniger niedere Alkane liefert als die Zersetzung in siedendem n-Nonan (bei 151°) (s. Tab. 2).

Tabelle 2
Zersetzung von Hydroperoxyden in siedendem
n-Heptan bei Gegenwart von 0,1% Co-Stearat

Hydroperoxyd von	Cumol	n-Heptan (3)	n-Heptan (1)
Reaktionsprodukte (Mol.-%)			
Carbonsäuren	2	x	7
Carbonylverbindungen	25	27	12
Alkohole, gesamt	15	30	42
H ₂ O	61	63	x
CO ₂	1,3	0,4	0,4
CO	0,8	0,8	4,3
H ₂	0	0,1	0
CH ₄	2,4	0	0,3
C ₂ H ₆	0	0,2	0
C ₂ H ₄	0	0	0
C ₃ H ₈	0	0	0
C ₃ H ₆	0	0	0
C ₄ H ₁₀	0	0,4	0
C ₄ H ₈	0	0	0

¹³⁾ W. PRITZKOW u. K. H. GRÖBE, Chem. Ber. **93**, 2156 (1960).

¹⁴⁾ M. H. J. WIJNEN, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1847, 3034 (1960).

Tabelle 3
Eigenschaften der eingesetzten Hydroperoxyde

Hydroperoxyd von	K _p °C/Torr	n _D (20°)	D (20°)	M _D	C	H	O
n-Pentan (1)	32/1	1,4150	0,8920	29,24	57,44	11,68	30,96
ber. C ₅ H ₁₂ O ₂ (104,15)				28,99	57,66	11,51	30,73
n-Heptan (1)	24/0,01	1,4275	0,8865	38,48	63,80	12,00	
n-Heptan (3)	22/0,01	1,4266	0,8825	38,42	64,08	12,32	23,87
n-Heptan (4)	38/0,5	1,4245			63,71	12,02	
ber. C ₇ H ₁₆ O ₂ (132,20)				38,23	63,59	12,20	24,21
Äthylbenzol	50/0,01	1,5266	1,0740	39,54	69,90	7,28	
ber. C ₈ H ₁₀ O ₂ (138,16)				39,24	69,54	7,30	23,16
n-Propylbenzol	42/0,005	1,5175	1,0434	44,28	71,17	7,95	20,67
Cumol	55/0,01	1,5252	1,0568	44,06	71,33	7,82	20,86
ber. C ₉ H ₁₂ O ₂ (152,19)				43,86	71,02	7,95	21,03
sec-Butylbenzol	66/0,001	1,5224	1,0425	48,71	72,73	8,75	
ber. C ₁₀ H ₁₄ O ₂ (166,21)				48,48	72,26	8,49	19,25

Tabelle 4

Papierchromatographische Analyse der 2,4-Dinitrophenylhydrazone aus der Zersetzung von Hydroperoxyden in n-Nonan

Hydroperoxyd von	Cumol	sec-Bu- tylbenzol	Äthyl- benzol	n-Heptan (4)	n-Heptan (3)	n-Pentan (1)
Acetaldehyd	—	(x)	—	(x)	(x)	(x)
Propionaldehyd	—	(x)	—	(x)	x	(x)
Acetophenon ^{a)}	xx	xx	xx	—	—	—
n-Butyraldehyd	—	(x)	—	x	x	xx
n-Valeraldehyd	—	(x)	—	—	x	xxx
n-Heptanon(-3 u. -4)	—	—	—	xxx	xxx	—
Nonanon ^{b)}	xx	xx	(x)	(x)	(x)	—

xxx sehr starker; xx starker; x gut erkennbarer; (x) sehr schwacher Fleck

^{a)} R_F = 0,06 mit starker Schwanzbildung; ^{b)} R_F = 0,85

Bei der unimolekularen C—C-Spaltung der Alkoxyradikale nach 1 bzw. 2 entstehen neben den Alkyradikalen, deren Umwandlungsprodukte in Tab. 1 quantitativ erfaßt sind, noch niedrigere Carbonylverbindungen. Diese konnten durch Papierchromatographie ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone getrennt und identifiziert werden (Tab. 4). doch ergab sich dabei, daß neben den erwarteten Produkten auch andere niedrigere Carbonylverbindungen entstanden waren, für deren Bildung sich kein einfacher Reaktionsmechanismus angeben läßt. Diese Tatsache sowie die Bildung von relativ hohen Mengen an CO und CO₂ bei der Zer-

setzung aller Hydroperoxyde^{10) 13)}, deutet auf noch unbekannte radikalische Spaltungsreaktionen hin, die nebenher auftreten.

Als Hauptprodukte werden, das bestätigen auch die papierchromatographischen Untersuchungen in dieser Arbeit, bei der Zersetzung sekundärer und primärer Hydroperoxyde unter den Bedingungen der Kohlenwasserstoff-Autoxydation sauerstoffhaltige Verbindungen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst gebildet⁶⁾, und zwar aus primären Hydroperoxyden die entsprechenden Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren und aus sekundären Hydroperoxyden die entsprechenden Alkohole und Ketone.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Hydroperoxyde

Die Hydroperoxyde von Cumol und sec-Butylbenzol wurden durch Autoxydation der entsprechenden Kohlenwasserstoffe in sodaalkalischer Emulsion hergestellt¹⁵⁾ und destillativ isoliert. Eine weitere Reinigung durch Verteilen zwischen n-Heptan und 2 n Kalilauge war nur beim sec-Butylbenzolphydroperoxyd erforderlich¹⁶⁾.

Die Heptanhydroperoxyde wurden nach der Vorschrift von W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER¹⁷⁾ gewonnen und gereinigt, analog wurde bei der Darstellung von n-Amylhydroperoxyd verfahren. Äthylbenzolphydroperoxyd wurde nach der Vorschrift von W. PRITZKOW und R. HOFMANN¹¹⁾ gewonnen, analog gelang die Herstellung des bisher noch nicht beschriebenen n-Propylbenzolphydroperoxyds. Die physikalischen Daten und die Analysenwerte der Hydroperoxyde sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Durchführung der Zersetzungsversuche

Die Zersetzungsversuche wurden in der schon beschriebenen Apparatur durchgeführt^{11) 12)}, die eine quantitative Bestimmung und eine Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte ermöglichte. Das gebildete Wasser wurde mit dem siedenden Nonan laufend abdestilliert, in einem Wasserabscheider gesammelt und dann gemessen.

Analyse der Zersetzungsprodukte

Zunächst wurde die Menge des flüssigen Reaktionsgemisches (Nonan-Phase) abgewogen, dann wurde der Säuregehalt gegen Phenolphthalein titriert. Anschließend wurde das abgeschiedene Wasser mit der Nonan-Lösung vereinigt, die Mischung wurde mit K_2CO_3 versetzt und filtriert. Auf diese Weise wurden die wasserlöslichen niederen Alkohole und Carbonylverbindungen in die organische Lösung überführt. Die Gesamtmenge an Carbonylverbindungen¹⁸⁾ und Alkoholen¹⁹⁾ wurde maßanalytisch bestimmt.

¹⁵⁾ G. P. ARMSTRONG, R. H. HALL u. D. C. QUIN, J. chem. Soc. **1950**, 666.

¹⁶⁾ W. PRITZKOW u. R. HOFMANN, J. prakt. Chem. [4] **14**, 131 (1961).

¹⁷⁾ W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 (1955).

¹⁸⁾ J. MITCHELL, jr., Org. Analysis **1**, 246 (1953).

¹⁹⁾ V. C. MEHLENBACHER, Org. Analysis **1**, 20 (1953).

Eine 5 m Mol Carbonylverbindungen enthaltende Menge des Zersetzungsproduktes wurde mit der Lösung von 10 m Mol 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 40 ml 1 n methanolischer HClO_4 versetzt. Das Gemisch wurde gut durchgeschüttelt und 10 Minuten lang auf dem Dampfbad erhitzt. Anschließend wurde abgekühlt, mit 25 ml Benzol und 100 ml Wasser versetzt und die wäßrige Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit je 25 ml Benzol extrahiert, die vereinigten Benzolphasen wurden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und auf 100 ml aufgefüllt. 20–50 μl der so gewonnenen 0,05 m benzolischen DNPH-Lösung wurden nach der Vorschrift von W. PRITZKOW und H. SCHAEFFER²⁰⁾ mit n-Heptan/Monomethylformamid absteigend chromatographiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Zur Trennung und Analyse der Alkohole wurden diese in die 3,5-Dinitrobenzoate überführt. Eine 2 m Mol Alkohol enthaltende Menge des Zersetzungsproduktes wurde mit der Lösung von 3 m Mol 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 5 ml Pyridin versetzt, dann wurde 10 Minuten lang auf 70° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 20 ml Benzol; 10 ml Wasser und 40 ml 0,5 n KOH zugesetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 50 ml Wasser, 50 ml 2 n H_2SO_4 und nochmals mit 50 ml Wasser gewaschen und schließlich über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Auffüllen auf 50 ml wurden 30–100 μl auf Filtrierpapier aufgetragen, das vorher mit Monomethylformamid/Methanol (1:4) imprägniert und 30 Minuten lang an der Luft getrocknet worden war. Es wurde absteigend mit n-Heptan/Monomethylformamid (5:1) chromatographiert; die R_f -Werte reiner Testsubstanzen sind in Tab. 5 zusammengestellt. Diese R_f -Werte waren nur bei Verwendung frischer Lösungen für die Imprägnierung des Papiers reproduzierbar. Die bei der Untersuchung der Hydroperoxyd-Zersetzungsprodukte erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die in

Tabelle 5

R_f -Werte von 3,5-Dinitrobenzoesäureestern

Papier: S u. S 2043b, getränkt mit Monomethylformamid/Methanol (1:4)
Lösungsmittel: n-Heptan/Monomethylformamid (5:1)

3,5-Dinitrobenzoat von	R_f
Methanol	0,12
Äthanol	0,22
n-Propanol	0,33
n-Butanol	0,42
n-Amylalkohol	0,52
n-Hexanol	0,64
n-Heptanol	0,73
n-Octanol	0,80
n-Nonanol	0,85
i-Propanol	0,34
sec-Butanol	0,46
sec-Heptanol	0,73
sec-Nonanol	0,85
Phenylmethylcarbinol	0,24

²⁰⁾ W. PRITZKOW u. H. SCHAEFFER, Chem. Ber. **93**, 2151 (1960).

Tabelle 6

Papierchromatographische Analyse der 3,5-Dinitrobenzoesäureester aus der Zersetzung von Hydroperoxyden in n-Nonan

Hydroperoxyd von	Cumol	sec-Butylbenzol	Äthylbenzol	n-Heptan (4)	n-Heptan (3)	n-Pentan (1)
Methanol	x	x	x	(x)	(x)	(x)
Äthanol	—	x	—	—	(x)	—
n-Propanol	—	—	—	x	—	—
Phenylmethylcarbinol	—	—	xxx	—	—	—
n-Butanol	—	—	—	—	(x)	x
n-Amylalkohol	—	—	—	—	—	xxx
sec-Heptanol	—	—	—	xxx	xxx	—
Nonanol	x	(x)	x	(x)	(x)	x

xxx sehr starker Fleck; xx starker Fleck; x gut erkennbarer Fleck; (x) sehr schwacher Fleck

Tab. 1 enthaltenen quantitativen Angaben wurden durch Vergleich der Fleckengröße mit denen bekannter Testproben erhalten. Die Fehlerbreite dieser quantitativen Angaben beträgt etwa $\pm 30\%$.

Tabelle 7

Papierchromatographische Analyse der Carbonsäuren aus der Zersetzung von Hydroperoxyden in n-Nonan

Hydroperoxyd	n-Heptan (3)	n-Pentan (1)
Essigsäure	x	x
Propionsäure	x	(x)
n-Buttersäure	(x)	xx
n-Valeriansäure	x	xxx

xxx sehr starker Fleck; xx starker Fleck; x gut erkennbarer Fleck; (x) sehr schwacher Fleck

Bei einigen Zersetzungsversuchen wurden auch die entstandenen Carbonsäuren qualitativ untersucht. Dazu wurde das gesamte Zersetzungsgemisch mit der der vorhandenen Säure äquivalenten Menge an 0,5 n KOH extrahiert. Der alkalische Extrakt wurde auf dem Dampfbad bis zur Trockne eingengt und dann nach der Vorschrift von W. PRITZKOW und A. SCHUBERTH²¹⁾ durch SCHMIDT-Abbau und Papierchromatographie der entstandenen Amine analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengestellt.

²¹⁾ W. PRITZKOW u. A. SCHUBERTH, Chem. Ber. **93**, 1725 (1960).

Der Werkleitung des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ danken wir für die Förderung unserer Arbeit, Herrn Dr. S. RENNHAKE, dem Leiter des Analytischen Laboratoriums, sowie Herrn Dr. C. DÖRING für die Ausführung der Gasanalysen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1961.