

Über die Autoxydation konformationsisomerer Methylcyclohexane

VON CLAUS-EBERHARD DÖRING, HERMANN G. HAUTHAL, HARRY NOGLIK¹⁾
und WILHELM PRITZKOW

Mit 1 Abbildung

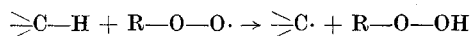
Herrn Professor Dr. W. Langenbeck zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

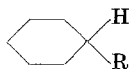
Nach der Methode der Konkurrenzreaktion wurden im Temperaturbereich um 100° die relativen Autoxydationsgeschwindigkeiten von cis- und trans-4-tert-Butylmethylcyclohexan, cis- und trans-1,4-Dimethylcyclohexan und Methylcyclohexan bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß tertiäre C—H-Bindungen in äquatorialer Stellung leichter angegriffen werden als solche in axialer Stellung. Das Verhältnis $k_e:k_a$ liegt zwischen 1,5 und 2,1. Reduziert man die als Reaktionsprodukte anfallenden Hydroperoxyde, so erhält man Gemische von Alkylcyclohexanolen, deren Zusammensetzung von der Stereochemie der Ausgangskohlenwasserstoffe unabhängig ist. Die sterische Zuordnung der 1-Methyl-4-tert-butylcyclohexanole und der 1,4-Dimethylcyclohexanole gelang durch Konkurrenzreaktion mit Phenylisocyanat.

—————

Der für die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener C—H-Bindungen entscheidende Schritt der Autoxydation

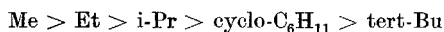


ist bimolekular. Man sollte deshalb erwarten, daß die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener C—H-Bindungen nicht nur durch konjugative und induktive, sondern auch durch sterische Effekte beeinflußt werden. Starke sterische Abschirmungen sollten die Reaktionsfähigkeit einer C—H-Bindung verringern. Vor einigen Jahren stellten PRITZKOW und GRÖBE fest, daß die relative Autoxydationsgeschwindigkeit der tertiären C—H-Bindung von Alkylcyclohexanen



¹⁾ H. NOGLIK, Dissertation, TH Merseburg 1963.

bei Variation von R in der Reihe



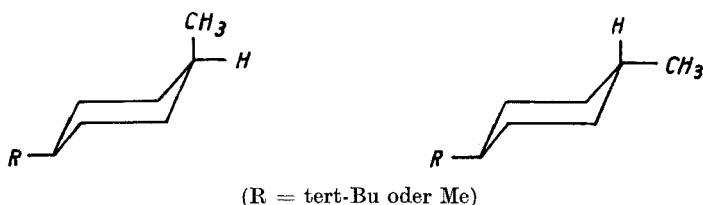
sehr stark abnimmt²⁾).

Ähnliche sterische Abschirmeffekte wurden von SUTTON bei der Autoxydation von 5-Methylnonan beobachtet³⁾).

In Cyclohexanderivaten unterscheiden sich die auf äquatoriale und axiale Substituenten wirkenden Abschirmeffekte sehr stark⁴⁾; man sollte deshalb erwarten, daß äquatoriale C—H-Bindungen bei der Autoxydation leichter angegriffen werden als axiale. Tatsächlich wird cis-Decalin, das eine äquatoriale und eine axiale tert-C—H-Bindung besitzt, wesentlich leichter autoxydiert als trans-Decalin, dessen tert-C—H-Bindungen beide axial angeordnet sind⁵⁾. Ähnliche Unterschiede fanden CRIEGEE und LUDWIG bei der Autoxydation von cis- und trans-Dimethylcyclohexanen⁶⁾: die Verbindungen mit einer äquatorialen tert-C—H-Bindung reagierten stets schneller als die Isomeren, deren tert-C—H-Bindungen beide axial angeordnet waren.

CRIEGEE und LUDWIG haben in ihren Untersuchungen die Oxydationsgeschwindigkeiten der reinen stereoisomeren Dimethylcyclohexane miteinander verglichen. Ein solcher Vergleich liefert zwangsläufig nur sehr unsichere Werte, weil die Autoxydation keinem einfachen Geschwindigkeitsgesetz gehorcht und weil die Reaktionsgeschwindigkeiten durch Spurenverunreinigungen, deren Gehalt in den Isomeren verschieden sein kann, sehr stark verändert werden.

Um sichere und von Spurenverunreinigungen unabhängige Daten über die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von cis- und trans-1,4-Dimethyl- und von cis- und trans-4-tert-Butylmethylcyclohexan



²⁾ W. PRITZKOW u. K. H. GRÖBE, Chem. Ber. **93**, 2156 (1960).

³⁾ R. R. ARNDT, J. B. BARBOUR, E. J. ENGELS, D. H. S. HORN u. D. A. SUTTON, J. chem. Soc. (London) **1959**, 3258.

⁴⁾ E. L. ELIEL, Stereochemistry of Carbon Compounds, New York, San Francisco, Toronto u. London 1962; W. G. DAUBEN u. K. S. PITZER in M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, New York u. London 1956.

⁵⁾ F. JAFFE, T. R. STEADMAN u. R. W. MCKINNEY, J. Amer. chem. Soc. **85**, 351 (1963).

⁶⁾ R. CRIEGEE u. P. LUDWIG, Erdöl u. Kohle **15**, 523 (1962).

zu erhalten, haben wir verschiedene binäre Gemische dieser Kohlenwasserstoffe miteinander und mit Methylcyclohexan autoxydiert und die Veränderung der Konzentrationen gaschromatographisch verfolgt.

Man kann annehmen, daß die Gemischkomponenten I und II nach den Geschwindigkeitsgesetzen

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_I \cdot X \cdot [I]$$

$$\frac{d[II]}{dt} = -k_{II} \cdot X \cdot [II]$$

oxydiert werden.

Hier soll X den Einfluß der für beide Kohlenwasserstoffe gleichen Faktoren (Sauerstoffpartialdruck, Katalysatorkonzentration, InhibitorKonzentration, Peroxydkonzentration usw.) zusammenfassen. Dividiert man die Geschwindigkeitsgleichungen, so erhält man

$$\frac{d[I]}{d[II]} = \frac{k_I}{k_{II}} \frac{[I]}{[II]} \quad \text{bzw.} \quad \frac{d[I]}{[I]} = \frac{k_I}{k_{II}} \frac{d[II]}{[II]}$$

Integration liefert das Fundamentalgesetz der Konkurrenzreaktion

$$\ln \frac{[I]}{[I]_0} = \frac{k_I}{k_{II}} \ln \frac{[II]}{[II]_0}$$

$$\log \frac{[I]}{[I]_0} = \frac{k_I}{k_{II}} \log \frac{[II]}{[II]_0}$$

([I]₀ bzw. [II]₀ = Anfangskonzentrationen von I und II)

Wenn man die Konzentration der noch vorhandenen Ausgangsprodukte im Verlauf der Autoxydation verfolgt und den Ausdruck

$$\log \frac{[I]}{[I]_0} \quad \text{gegen} \quad \log \frac{[II]}{[II]_0}$$

graphisch aufträgt, muß man eine gerade Linie erhalten, deren Steigung gleich dem gesuchten Geschwindigkeitsverhältnis ist. Abb. 1 zeigt ein Beispiel für diese Auswertung, Tab. 1 enthält die durch Ausgleichsrechnung bestimmten relativen Reaktionsgeschwindigkeiten in den von uns untersuchten binären Systemen.

In Tab. 2 sind die gemittelten relativen Reaktionsgeschwindigkeiten (bezogen auf Methylcyclohexan) zusammengestellt.

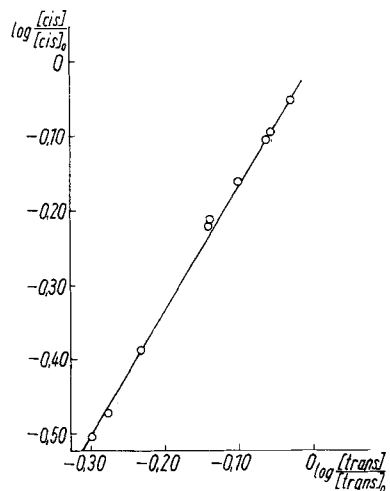


Abb. 1 Konkurrenzoxydation von cis- und trans-4-tert-Butylmethylcyclohexan bei 110° ($k_{cis} : k_{trans} = 1,66$)

Tabelle 1
Konkurrenzreaktion binärer Gemische von Methylcyclohexanen

Gemischkomponenten		Ausgangsmischung (Gew.-%)		Temp. (°C)	k _I :k _{II}
I	II	I	II		
cis-1,4-Dimethylcyclohexan	trans-1,4-Dimethylcyclohexan	20	80	100	1,58
		38,7	61,3		1,48
		39	61		1,56
		41,4	58,6		1,60
		41,4	58,6		1,42
		71,2	28,8		1,54
cis-4-tert-Butylmethylcyclohexan	trans-4-tert-Butylmethylcyclohexan	25	75	110	1,43
		27	73		1,61
		42	58		1,55
		52	48		1,66
cis-1,4-Dimethylcyclohexan	Methylcyclohexan	34,5	65,5	95	1,98
		45,0	55,0		1,87
cis-1,4-Dimethylcyclohexan	cis-4-tert-Butylmethylcyclohexan	52,5	47,5	110	1,27
		52,5	47,5		1,22
cis-1,4-Dimethylcyclohexan	trans-4-tert-Butylmethylcyclohexan	52	48	110	1,96
		52	48		1,82
trans-1,4-Dimethylcyclohexan	Methylcyclohexan	40,6	59,4	95	1,07
		40,6	59,4		1,19
		45,7	54,3		1,15

Tabelle 2
Relative Autoxydationsgeschwindigkeiten verschiedener Methylcyclohexane im Temperaturbereich um 100°C

Kohlenwasserstoff	rel. RG
Methylcyclohexan	1,00
trans-4-tert-Butylmethylcyclohexan	1,02
trans-1,4-Dimethylcyclohexan	1,14
cis-4-tert-Butylmethylcyclohexan	1,55
cis-1,4-Dimethylcyclohexan	1,93

Aus den in Tab. 1 enthaltenen Daten kann man die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten tertiärer C—H-Bindungen in äquatorialer oder axialer Stellung berechnen. Man muß allerdings dabei die sicher nicht exakt zutreffende Annahme machen, daß der Sauerstoffangriff ausschließlich an den der Methylgruppe benachbarten tert-C—H-Bindungen des 4-tert-Butylmethylcyclohexans und des 1,4-Dimethylcyclohexans erfolgt. Aus den relativen

Reaktionsgeschwindigkeiten von cis-4-tert-Butylmethylcyclohexan (C—H äquatorial) und trans-4-tert-Butylmethylcyclohexan (C—H axial) erhält man

$$k_e:k_a = 1,56.$$

Aus den relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von cis-1,4-Dimethylcyclohexan (1 äquatoriale und 1 axiale C—H-Bindung) und trans-1,4-Dimethylcyclohexan (2 axiale C—H-Bindungen) erhält man

$$k_e:k_a = 2,06.$$

Beide Werte von $k_e:k_a$ sind sicher ungenau, weil Alkylcyclohexane bei der Autoxydation auch an den sekundären und primären C—H-Bindungen angegriffen werden²⁾⁴⁾⁷⁾. Immerhin dürften sie die sterische Abschirmung der axialen tert-C—H-Bindung gegenüber einem radikalischen Angriff größenordnungsmäßig richtig wiedergeben.

Sofern man die Autoxydation der reinen Kohlenwasserstoffe bei niederen Umsetzungsgraden (1,4-Dimethylcyclohexan etwa 10%, 4-tert-Butylmethylcyclohexan etwa 1,5%) abbricht, liegen als Reaktionsprodukte vorzugsweise die entsprechenden Hydroperoxyde vor. Diese können destillativ isoliert werden, wobei allerdings stets Isomerengemische anfallen. Nur aus 4-tert-Butylmethylcyclohexan konnte eines der möglichen isomeren Hydroperoxyde auf Grund seines hohen Schmelzpunktes (76—78°) in reiner Form gewonnen werden.

Zur Bestimmung der Hydroperoxyd-Isomeren im Autoxydat der reinen Kohlenwasserstoffe wurden die Hydroperoxyde durch Abtreiben der überschüssigen Kohlenwasserstoffe im Vakuum isoliert bzw. hoch angereichert. Die Hydroperoxyde wurden dann mit Triphenylphosphin oder mit Natriumsulfit zu den entsprechenden Alkoholen reduziert, die sich gaschromatographisch trennen ließen.

Die Analysenwerte der aus den Oxydaten gewonnenen Alkohole sind in Tab. 3 zusammengestellt.

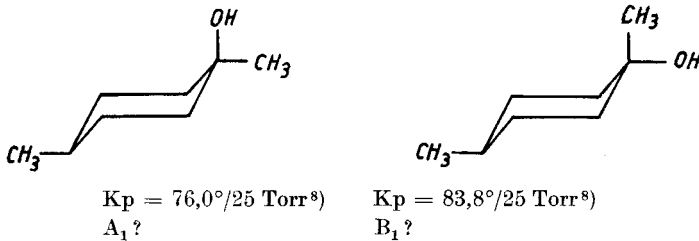
Tabelle 3
Gaschromatographische Analyse der aus den Hydroperoxyden gewonnenen Alkoholgemische

Hydroperoxyd aus	Alkoholzusammensetzung (%)				rel. Retentionszeit
	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂	
cis-1,4-Dimethylcyclohexan	80,3	19,7	—	—	B ₁ :A ₁
trans-1,4-Dimethylcyclohexan	81,0	19,0	—	—	= 1,26
cis-4-tert-Butylmethylcyclohexan	—	—	55,3	44,7	
trans-4-tert-Butylmethylcyclohexan	—	—	54,5	45,5	B ₂ :A ₂
					= 1,24

7) J. HOFFMAN u. C. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. 78, 4973 (1956).

Aus den beiden stereoisomeren Kohlenwasserstoffen entstehen jeweils gleichartige Gemische der möglichen tertiären Hydroperoxyde⁶⁾ (bzw., nach deren Reduktion, Gemische der entsprechenden Alkohole). Das war auch zu erwarten, da intermediär aus den beiden isomeren Kohlenwasserstoffen das gleiche, symmetrisch gebaute tertiäre Kohlenstoffradikal gebildet wird.

Die sterische Zuordnung der Alkohole A₁ und B₁ ist möglich, wenn man eine Parallelität von Retentionszeit und Siedepunkt voraussetzt und annimmt, daß die von CHIURDOGLU getroffene Zuordnung der 1,4-Dimethylcyclohexanole⁸⁾ richtig ist:



Um eine genauere sterische Zuordnung der Alkohole zu ermöglichen, haben wir die Konkurrenzreaktion der Alkoholgemische A₁/B₁ und A₂/B₂ mit Phenylisocyanat untersucht und die Ergebnisse mit denen der entsprechenden Konkurrenzreaktion von cis- und trans-4-tert-Butylcyclohexanol verglichen.

Erwartungsgemäß reagierte trans-4-tert-Butylcyclohexanol (OH äquatorial) schneller mit Phenylisocyanat als die cis-Verbindung (OH axial). In Tab. 4 sind die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der untersuchten Isomerengemische zusammengestellt.

Tabelle 4
Konkurrenzreaktion substituierter Cyclohexanole
mit Phenylisocyanat in Cyclohexan

I	II	k _I :k _{II}
trans-4-tert-Butylcyclohexanol	cis-4-tert-Butylcyclohexanol	2,01
B ₁	A ₁	1,48
B ₂	A ₂	1,42

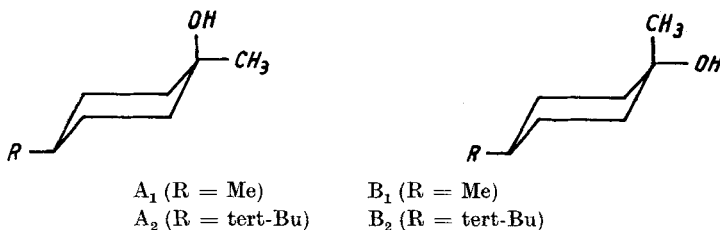
Aus den relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der 4-tert-Butylcyclohexanole sowie aus Angaben von ELIEL⁹⁾ ist zu schließen, daß äquatorial ge-

⁸⁾ G. CHIURDOGLU, Bull. Soc. chim. Belgique **47**, 241 (1938); G. CHIURDOGLU, A. CARDON u. W. MASSCHELAIN, Bull. Soc. chim. Belgique **68**, 388 (1959).

⁹⁾ E. L. ELIEL u. C. A. LUKACH, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5986 (1957).

bundene OH-Gruppen leichter mit Acylierungsmitteln reagieren als axial gebundene.

So wird eine Zuordnung der Verbindungen A_1 und B_1 bzw. A_2 und B_2 möglich:



Beschreibung der Versuche

Herstellung der Ausgangsstoffe

cis- und trans-1,4-Dimethylcyclohexan: Durch mehrfaches Kristallisieren wurde aus technischem p-Xylol (Ep. = 12,13°) das reine p-Isomere vom Ep. = 13,18° gewonnen. Durch weiteres Kristallisieren ließ sich der Erstarrungspunkt nicht erhöhen, Isomere waren nicht nachweisbar. Dieses p-Xylol wurde in einem Hochdruckofen bei 170°/220 at kontinuierlich über einem Nickelkontakt (W. K. 6524 der Leuna-Werke) hydriert. Die Kontaktbelastung betrug 0,35 h⁻¹. Die isomeren 1,4-Dimethylcyclohexane wurden durch Feinfraktionierung mit einer 2-m-Kolonne bei Rücklaufverhältnis 70:1 getrennt; sie fielen im Verhältnis trans:cis = 48:52 an.

trans-1,4-Dimethylcyclohexan¹⁰) $n_D = 1,4207/20^\circ$ $D = 0,7631/20^\circ$

cis-1,4-Dimethylcyclohexan¹⁰) $1,4294/20^\circ$ $0,7821/20^\circ$

Beide Isomere waren gaschromatographisch rein.

cis- und trans-4-tert-Butylmethylcyclohexan: Durch Alkylierung von Toluol mit Isobutylen in Gegenwart von Schwefelsäure wurde 4-tert-Butyltoluol gewonnen¹¹). Die Verbindung enthielt noch 1,2% des m-Isomeren; durch Feinfraktionierung wurde gaschromatographisch reines 4-tert-Butyltoluol erhalten. Die Hydrierung zum 4-tert-Butylmethylcyclohexan wurde bei 175°/220 at in einem Schaukelautoklaven ausgeführt, als Katalysator wurde wiederum der W. K. 6524 verwendet.

Nach gaschromatographischer Analyse enthielt das Hydrierungsprodukt 77% trans- und 23% cis-4-tert-Butylmethylcyclohexan. Die Trennung erfolgte durch Feinfraktionierung bei 10 Torr mit einer Kolonne von 2 m Länge und 25 mm Durchmesser, Füllung: Maschendrahtwickel 2 × 2 mm. Das Rücklaufverhältnis betrug 70:1.

trans-4-tert-Butylmethylcyclohexan¹²) $n_D = 1,4420/20^\circ$ $D = 0,8039/20^\circ$

cis-4-tert-Butylmethylcyclohexan¹²) $1,4487/20^\circ$ $0,8187/20^\circ$

Beide Isomere wurden gaschromatographisch rein erhalten.

cis- und trans-4-tert-Butylcyclohexanol: Technisches 4-tert-Butylphenol vom Smp. = 98–99° wurde aus n-Heptan umkristallisiert. Das erhaltene reine Produkt vom Smp. = 100–100,5° wurde in einem Schaukelautoklaven bei 160°/220 at über W. K. 6524 oder RANEY-Nickel hydriert; als Lösungsmittel diente n-Heptan.

¹⁰) O. MILLER, Bull. Soc. chim. Belgique **44**, 513 (1935)

¹¹) W. J. HEINTZELMAN u. B. B. CORSON, J. org. Chemistry **22**, 25 (1957).

¹²) K. T. SERLIJAN, P. H. WISE u. L. C. GIBBONS, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2265 (1949).

Das Reaktionsgemisch wurde zur Entfernung von überschüssigem 4-tert-Butylphenol zweimal mit 2n NaOH ausgeschüttelt, dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte (Smp. = 78–79°) und enthielt nach gaschromatographischer Analyse 58% trans- und 42% cis-4-tert-Butylcyclohexanol. Die destillative Trennung der Isomeren wurde nicht versucht, stattdessen wurde das Gemisch der 4-tert-Butylcyclohexanole mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig zu 4-tert-Butylcyclohexanon oxydiert¹³⁾. Das Keton wurde durch Wasserdampfdestillation isoliert und dann in das Semicarbazon übergeführt.

$C_{11}H_{21}N_3O$ (211,3) ber.: C 62,52; H 10,02; N 19,89;
gef.: C 62,95; H 9,91; N 20,07.

Smp. = 220,5°¹⁴⁾

20 g des Semicarbazons wurden unter Rühren mit 110 ml 2n H_2SO_4 auf dem siedenden Wasserbad zersetzt. Das Keton schied sich als ölige Schicht ab und erstarrte beim Abkühlen:

$C_{10}H_{18}O$ (154,2) ber.: C 77,86; H 11,76; O 10,37;
gef.: C 77,28; H 11,68; O 10,47.

Smp. = 48°¹⁵⁾

Durch Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig bei Anwesenheit von HCl wurde aus dem 4-tert-Butylcyclohexanon 95proz. cis-4-tert-Butylcyclohexanol erhalten¹⁵⁾; durch dreimaliges Umkristallisieren aus Petroläther wurde die Verbindung in 99proz. Reinheit gewonnen (Smp. = 79,5°).

Durch Reduktion mit Natrium in absolutem Äthanol wurde aus dem 4-tert-Butylcyclohexanon ein Gemisch aus 71% trans- und 7% cis-4-tert-Butylcyclohexanol mit 22% 4-tert-Butylcyclohexanon erhalten¹⁵⁾¹⁶⁾. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Petroläther konnte das trans-Isomere auf 99% angereichert werden (Smp. = 81°).

Analysenverfahren

Die Analyse der Kohlenwasserstoffe und der Alkohole erfolgte gaschromatographisch mit H_2 als Trägergas und einer Wärmeleitfähigkeitszelle als Detektor. Für die Trennung von Methylcyclohexan, n-Heptan, trans-1,4-Dimethylcyclohexan und cis-1,4-Dimethylcyclohexan wurde eine 4-m-Säule mit 15% 1,4-Butandiol-bis-(propionitril)-äther auf Sterchamol verwendet, die Säulentemperatur betrug 50°.

Für alle anderen Trennungen wurde eine 6-m-Säule mit 15% Sapal (VEB Chemische Werke Buna) auf Isolierstein als Träger verwendet, die Säulentemperatur betrug 150° oder 220°.

Autoxydationsversuche

Die Konkurrenzoxydationen wurden im geschlossenen System in einem mit Heizmantel, Rückflußkühler und Magnetrührer versehenen 100-ml-Kolben mit reinem Sauerstoff durchgeführt. Der Einsatz betrug 20–30 g. Das Reaktionsgefäß wurde durch einen Umlaufthermostaten mit Öl geheizt. Die Oxydation wurde an Hand des Sauerstoffverbrauches verfolgt. Zwischen 0 und 40–50% Umsatz wurden 6–9 Proben von jeweils 1–2 ml entnommen. Die Konzentrationen der noch nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe wurden auf einen

¹³⁾ S. WINSTEIN u. N. J. HOLNESS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5562 (1955).

¹⁴⁾ G. DARZENS u. H. ROST, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **152**, 607 (1911).

¹⁵⁾ K. KOCHLOEFL, M. KRAUS, C. CHIN-SHEN, L. BERANEK u. V. BAZANT, Collect. Czechoslov. chem. Commun. **27**, 1199 (1962).

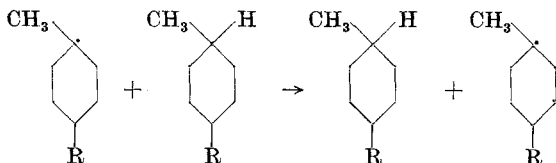
¹⁶⁾ H. L. GOERING, R. L. REEVES u. H. H. ESPY, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4926 (1956).

Standard bezogen, der den Proben nachträglich in genau definierter Menge (Einwaage) zugesetzt wurde.

Das Gewichtsverhältnis Probe:Standard war bei einer Versuchsreihe jeweils konstant, bei verschiedenen Versuchsreihen wurde es zwischen 2:1 und 3:1 variiert. Als Standards wurden verwendet:

Benzol (System *cis*-/*trans*-1,4-Dimethylcyclohexan), *n*-Heptan (System Methylcyclohexan/1,4-Dimethylcyclohexan) und *n*-Decan (System *cis*-/*trans*-4-*tert*-Butylmethylcyclohexan und System 1,4-Dimethylcyclohexan/4-*tert*-Butylmethylcyclohexan).

Wurden in die Autoxydation nicht Kohlenwasserstoffgemische, sondern die reinen konformationsisomeren 4-Alkylmethylcyclohexane eingesetzt, dann ließ sich bei Umsetzungsgraden unter 40% keine Isomerisierung nachweisen. Die „identity reaction“¹⁷⁾,



die zu einer partiellen Isomerisierung des Ausgangskohlenwasserstoffes führen müßte, ist also unter den Bedingungen der Autoxydation nahezu bedeutungslos⁵⁾. Bei sehr hohen Umsetzungsgraden (50–60%) ließ sich eine *cis*→*trans*-Isomerisierung nachweisen (Bildung von 10–12% des *trans*-Isomeren bei Einsatz von reiner *cis*-Verbindung).

Aufarbeitung der Autoxydate

1,4-Dimethylcyclohexan: Aus den etwa 10–12% Hydroperoxyd enthaltenden Reaktionsgemischen wurde die Hauptmenge des überschüssigen Kohlenwasserstoffes bei 20–25°/15 Torr abdestilliert. Der verbleibende Rückstand enthielt 80–90% Hydroperoxyd. Er wurde in der dreifachen Menge Äther aufgenommen und mit einer 20proz. ätherischen Lösung von Triphenylphosphin reduziert¹⁸⁾. Das Triphenylphosphin wurde in 10proz. Überschuß angewandt, der Überschuß wurde anschließend durch 1stündiges Durchleiten von Luft durch das Reaktionsgemisch oxidiert. Das Triphenylphosphinoxid wurde abfiltriert, der aus dem Hydroperoxyd gebildete Alkohol wurde durch Abdestillieren des Äthers gewonnen.

Bequemer als die Triphenylphosphin-Reduktion war die Reduktion des Hydroperoxyds mit Natriumsulfit¹⁹⁾. Dazu wurde das rohe, 80–90proz. Hydroperoxyd 5 Stunden lang mit der 10fachen Menge einer 20proz. wäßrigen Na₂SO₃-Lösung am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur erstarrte der gebildete Alkohol. Er wurde mit *n*-Heptan aus dem Reaktionsgemisch extrahiert und nach Abdestillieren des Heptans in etwa 90proz. Reinheit erhalten. Der Alkohol wurde gaschromatographisch analysiert, erwartungsgemäß traten zwei nahe beieinander liegende Peaks auf, die den Isomeren A₁ und B₁ entsprachen (s. Tab. 3). Außer diesen Isomeren waren meist etwa 10% Verunreinigungen nachweisbar.

4-*tert*-Butylmethylcyclohexan: Aus den etwa 1,5% Hydroperoxyd enthaltenden Reaktionsgemischen wurde die Hauptmenge des überschüssigen Kohlenwasserstoffes bei 40 bis 43°/1 Torr abdestilliert. Der Rückstand enthielt 70–80% Hydroperoxyd und daneben die

¹⁷⁾ G. G. PETUCHOW, Fortschr. Chem. (russ.) **30**, 1433 (1961).

¹⁸⁾ L. HORNER u. W. JURGELEIT, Liebigs Ann. Chem. **591**, 138 (1955).

¹⁹⁾ H. HOCK u. S. LANG, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 313 (1942); M. ANBAR, H. HEFTER u. M. L. KREMER, Chem. and Ind. **1962**, 1055.

entsprechenden tert-Alkohole. Reduktion und weitere Aufarbeitung wurden ausgeführt wie bei 1,4-Dimethylcyclohexan beschrieben. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse der Alkoholgemische zeigt Tab. 3.

Konkurrenzreaktion der substituierten Cyclohexanole mit Phenylisocyanat

2–3 g des zu untersuchenden Alkoholgemisches wurden genau eingewogen und in Cyclohexan gelöst. Diese Lösung wurde mit einer genau eingewogenen Menge Phenylisocyanat (25 bzw. 50 Mol-%, bezogen auf Alkohol) vermischt und 3 Stunden lang am Rückfluß erhitzt. Bei Einsatz tertiärer Alkohole zersetzte sich das zunächst gebildete Phenylurethan, und es schied sich Diphenylharnstoff ab. Nach Abkühlen des Gemisches wurde vom Diphenylharnstoff abfiltriert. Die gaschromatographische Analyse des Isomerengemisches der nicht umgesetzten Alkohole erfolgte teilweise direkt in der gewonnenen Cyclohexan-Lösung, teilweise nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Aufnehmen in wenig Äther.

Das Urethan blieb in der Säule und störte deshalb die Analyse der Alkohole nicht. Aus dem Isomerenverhältnis vor und nach der Reaktion mit Phenylisocyanat und aus dem Umsetzungsgrad (der sich aus dem Molverhältnis Phenylisocyanat zu Alkohol ergab) wurden die relativen Geschwindigkeiten nach folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{\log \left(B - \frac{B \cdot U}{100} \right) - \log B_0}{\log \left(A - \frac{A \cdot U}{100} \right) - \log A_0} = \frac{k_B}{k_A}$$

A und B Anteil von A bzw. B am Gemisch der Alkohole nach der Umsetzung (Mol-%)
 A_0 und B_0 Anteil von A bzw. B am Gemisch der Alkohole vor der Umsetzung (Mol-%)
 U Umsetzungsgrad (Mol-%).

Diese Gleichung ergibt sich durch Umformen der oben abgeleiteten Fundamentalbeziehung der Konkurrenzreaktion.

Die Ergebnisse der Konkurrenzumsetzungen mit Phenylisocyanat (Mittelwerte aus jeweils 4–6 Versuchen) sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Isolierung und Säurezersetzung²⁰⁾ der tertiären Hydroperoxyde

1,4-Dimethylcyclohexan-hydroperoxyd: Aus dem Isomerengemisch der 1,4-Dimethylcyclohexane wurde durch 20stündige Autoxydation in einer 500 ml fassenden Strömungsapparatur bei 100° (reiner Sauerstoff als Oxydationsmittel) ein 10–12% Hydroperoxyd enthaltendes Reaktionsgemisch gewonnen. Durch destillative Aufarbeitung wurde eine bei 49–50°/0,5 Torr übergehende Fraktion mit 98,6% Hydroperoxydgehalt erhalten.

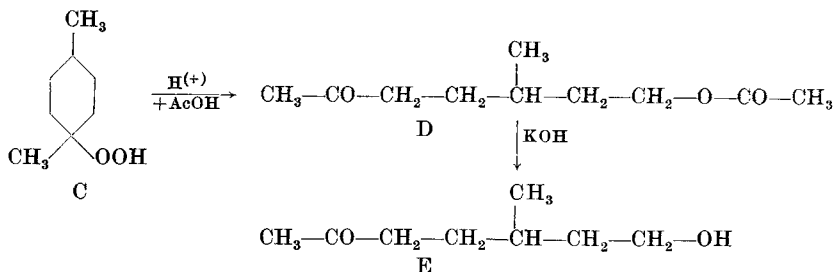
$C_8H_{16}O_2$ (144,2) ber.: C 66,63; H 11,18; O 22,19;
 gef.: C 66,66; H 11,67; O 21,48.

Physikalische Daten: $n_D = 1,4614/20^\circ$ und $D = 0,9678/20^\circ$.

156 g eines 93proz. Hydroperoxyds wurden mit 1,33 g Überchlorsäure (70proz.) in 1000 ml Eisessig bei 50° zersetzt. Die Zersetzung war nach 5 Stunden vollständig. Das Gemisch wurde auf 1500 g Eis gegossen und 3mal mit je 400 ml Benzol extrahiert. Die Benzol-extrakte wurden mit 2n Natronlauge neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und destillativ aufgearbeitet. Es wurden 80 g einer Fraktion vom Kp. = 86–96°/1 Torr gewonnen,

²⁰⁾ W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Chem. Ber. **89**, 2321 (1956); W. PRITZKOW u. K. H. GRÖBE, Chem. Ber. **93**, 2156 (1960).

deren CO. Z. (303) und E. Z. (289) mit den für das Acetat D berechneten Werten (CO. Z. = E. Z. = 301) befriedigend übereinstimmen.



Redestillation lieferte 53 g einer Fraktion vom Kp. = 113–115°/4 Torr:

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (186,2) ber.: C 64,49; H 9,74; O 25,77;
gef.: C 64,42; H 9,99; O 25,30.

Physikalische Daten: $n_D = 1,4371/20^\circ$ und $D = 0,9828/20^\circ$.

Durch 3stündige Verseifung von 40 g des Acetats mit 325 ml 2n Kalilauge in der Siedehitze und Ausäthern des Reaktionsgemisches wurden 10 g des Ketoalkohols E vom Kp. = 84 bis 87°/0,5 Torr gewonnen.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ (144,2) ber.: C 66,63; H 11,18; O 22,19;
gef.: C 66,36; H 11,11; O 22,02.

Physikalische Daten: $n_D = 1,4490/20^\circ$ und $D = 0,9596/20^\circ$

1-Methyl-4-tert-butylcyclohexanhydroperoxyd: Aus dem Isomerengemisch der 4-tert-Butylmethylcyclohexane wurde durch 9stündige Autoxydation in einer 500-ml-Strömungsapparatur bei 110° (Sauerstoff als Oxydationsmittel) ein 1–2% Hydroperoxyd enthaltendes Reaktionsgemisch gewonnen. Durch destillative Aufarbeitung ließen sich daraus Fraktionen des Siedebereiches Kp. = 78–86°/0,03 Torr mit 76–87% Hydroperoxydgehalt isolieren.

Aus diesen Fraktionen kristallisierte nach mehreren Stunden ein reines Hydroperoxyd-Isomeres vom Smp. = 76–78°, das durch Umkristallisieren aus n-Heptan gereinigt wurde:

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (186,3) ber.: C 70,92; H 11,90; O 17,18;
gef.: C 71,02; H 11,91; O 17,38.

Smp. = 77–79°.

Durch Triphenylphosphin-Reduktion wurde aus diesem Hydroperoxyd ein kristallines Alkoholgemisch gewonnen. Durch gaschromatographische Analyse wurde festgestellt, daß dieses Alkoholgemisch 96% des Isomeren B₂ und 4% des Isomeren A₂ enthält. Einmaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan lieferte reines cis-1-Methyl-4-tert-butylcyclohexanol²¹⁾ (Isomeres B₂):

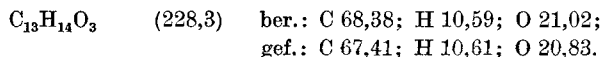
$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ (170,5) ber.: C 77,58; H 13,02; O 9,40;
gef.: C 77,53; H 13,09; O 9,33.

Smp. = 95°²¹⁾.

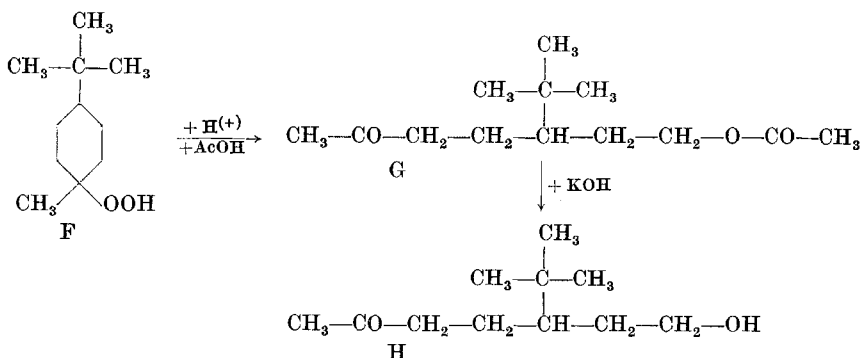
250 g eines Konzentrates mit 76,7% 1-Methyl-4-tert-butylcyclohexanhydroperoxyd wurden mit 1000 ml 0,52proz. HClO_4 in Eisessig 5 Stunden lang auf 50° erhitzt. Das Reak-

²¹⁾ B. CROSS u. G. H. WHITHAM, J. chem. Soc. (London) 1960, 3892; C. H. DEPUY u. R. W. KING, J. Amer. chem. Soc. 83, 2743 (1961).

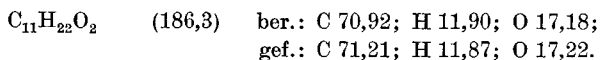
tionsgemisch wurde auf 1,5 kg Eis gegossen und 3mal mit je 400 ml Benzol extrahiert. Destillative Aufarbeitung des Extraktes ergab 62 g einer Fraktion vom Kp. = 115–121°/1,5 Torr, deren CO. Z. (190–200) und E. Z. (220) weitgehend mit den für das Acetat G berechneten Werten (CO. Z. = E. Z. = 245) übereinstimmen. Durch nochmalige Redestillation wurde die Verbindung in reiner Form erhalten (Kp. = 124–128°/2,5 Torr):



Physikalische Daten: $n_D = 1,4475/20^\circ$ und $D = 0,9686/20^\circ$.



2stündige Verseifung von 50 g des Esters G mit 330 ml 2n KOH in der Siedehitze lieferte 37 g des rohen Ketoalkohols H. Die Verbindung wurde durch Destillation gereinigt (Kp. = 94–97°/0,75 Torr):



Physikalische Daten: $n_D = 1,4587/20^\circ$ und $D = 0,9462/20^\circ$.

Den Herren Dipl.-Chem. G. JAHN, Dr. F. ANDREAS, Dr. K. SPOHN, Dr. S. RENNHAKE und Dr. K. WEHNER sowie der Werkleitung des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

Den Herren W. PEHLE und H. SCHMIDT danken wir für die selbständige Ausführung der gaschromatographischen Analysen.

Leuna, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ und
Merseburg, Institut für Chemie und Technologie der organischen
Grund- und Zwischenprodukte der Technischen Hochschule für Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Oktober 1963.