

## Bestimmung der relativen Autoxydationsgeschwindigkeiten verschiedener Kohlenwasserstoffe durch Konkurrenzreaktion

Von C.-E. DÖRING, H. GROSS<sup>1)</sup>, I. HAHN<sup>2)</sup>, H. G. HAUTHAL, W. PRITZKOW und U. SZALAJKO<sup>3)</sup>

### Inhaltsübersicht

Die relativen Autoxydationsgeschwindigkeiten der cis/trans-Isomeren von Decalin, 1,2-Dimethylcyclohexan und 1,3-Dimethylcyclohexan wurden durch Konkurrenzreaktion mit Sauerstoff bei 105–130° bestimmt. Tertiäre C–H-Bindungen in äquatorialer Stellung werden leichter angegriffen als solche in axialer Stellung;  $k_e : k_a$  liegt zwischen 2,0 und 2,5.

Für 34 repräsentative Kohlenwasserstoffe wurden die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten nach der Methode der Konkurrenzreaktion ermittelt.

---

Die Autoxydation von Kohlenwasserstoffen wird durch Spurenverunreinigungen stark beeinflusst; deshalb ist es schwierig, reproduzierbare Werte für die Autoxydationsgeschwindigkeiten verschiedener Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Die meisten Angaben, in denen die Autoxydationsgeschwindigkeiten verschiedener Kohlenwasserstoffe verglichen werden, sind deshalb anfechtbar<sup>4)</sup><sup>5)</sup>. Unabhängig von zufälligen Spurenverunreinigungen lassen sich die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmen, wenn man binäre Kohlenwasserstoffgemische mit molekularem Sauerstoff oxydiert und die Abnahme der Konzentrationen beider Komponenten gaschromatographisch verfolgt<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> H. GROSS, Dissertation, T. H. Merseburg 1966.

<sup>2)</sup> I. HAHN, Dissertation, T. H. Merseburg 1965.

<sup>3)</sup> 1963–1964 Aspirantin an der T. H. Merseburg; gegenwärtige Anschrift: Lehrstuhl für die Technologie des Erdöls und der flüssigen Brennstoffe, T. H. Gliwice (Polen).

<sup>4)</sup> G. A. RUSSELL, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1047 (1956); J. ALAGY, G. CLEMENT u. J. C. BALACEANU, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1495; J. ALAGY, Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides **18**, 1 (1963); Chem. Abstr. **59**, 9705 (1963).

<sup>5)</sup> R. CRIEGEE u. P. LUDWIG, Erdöl u. Kohle **15**, 523 (1962).

<sup>6)</sup> C.-E. DÖRING, H. G. HAUTHAL, H. NOGLIK u. W. PRITZKOW, J. prakt. Chem. (4), **24**, 183 (1964).

## Die Beziehung

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

gestattet die graphische oder rechnerische Ermittlung des Geschwindigkeitsverhältnisses  $k_{\text{I}}:k_{\text{II}}$ . Nach dieser Methode haben wir vor einiger Zeit die relativen Autoxydationsgeschwindigkeiten der cis/trans-isomeren 1,4-Dimethylcyclohexane und 4-tert-Butylmethylcyclohexane bestimmt<sup>a)</sup>. Die Ergebnisse ließen den Schluß zu, daß tertiäre C—H-Bindungen in äquatorialer Stellung 1,5- bis 2,1mal schneller reagieren als solche in axialer Stellung.

Tabelle 1

Relative Autoxydationsgeschwindigkeiten von cis/trans-isomeren Cyclohexankohlenwasserstoffen

Gemischkomponenten		Ausgangsmischung (%)		Temp. °C	$k_{\text{I}}:k_{\text{II}}$ graphisch
I	II	I	II		
cis- Decalin	trans-	53,6	46,4	130	1,80
		53,6	46,4	130	1,86
		53,6	46,4	130	1,89
		53,6	46,4	130	1,72
		53,6	46,4	130	1,96
		69,9	30,1	130	1,82
		69,9	30,1	130	1,87
		69,9	30,1	130	1,93
		30,4	69,6	130	1,88
		30,4	69,6	130	1,88
		30,4	69,6	130	1,91
					Ø 1,90 <sup>a)</sup>
cis- 1,2-Dimethylcyclohexan	trans-	60,8	39,2	105	1,67
		60,8	39,2	105	1,68
		60,8	39,2	105	1,68
		70,9	29,1	105	1,57
		70,9	29,1	105	1,60
		39,5	60,5	105	1,61
		39,5	60,5	105	1,61
					Ø 1,64 <sup>a)</sup>
trans- 1,3-Dimethylcyclohexan	cis-	31,0	69,0	105	1,56
		31,0	69,0	105	1,50
		31,0	69,0	105	1,52
		50,1	49,9	105	1,52
		50,1	49,9	105	1,54
		59,0	41,0	105	1,46
					Ø 1,50 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Die Durchschnittswerte aller Versuche wurden durch Ausgleichsrechnung ermittelt.

Wir haben unsere Untersuchungen auf einige andere cis/trans-isomere Cyclohexanderivate ausgedehnt (Tab. 1) und wiederum festgestellt, daß tertiäre C—H-Bindungen in äquatorialer Stellung schneller als solche in axialer Stellung reagieren (Tab. 2). Die Berechnung von  $k_e:k_a$  aus den relativen

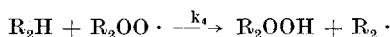
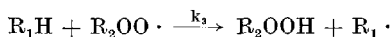
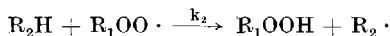
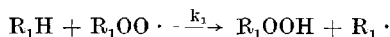
Tabelle 2  
Relative Autoxydationsgeschwindigkeiten  
tertiärer C—H-Bindungen in äquatorialer  
bzw. axialer Stellung

cis/trans-Isomerenpaar	$k_e : k_a$
Decalin	2,8
1,2-Dimethylcyclohexan	2,3
1,3-Dimethylcyclohexan	2,0
1,4-Dimethylcyclohexan	2,1 <sup>6)</sup>
4-tert-Butylmethylcyclohexan	1,6 <sup>6)</sup>

Reaktionsgeschwindigkeiten  $k_{cis}:k_{trans}$  beruht auf der Annahme, daß bei der Oxydation nur die tertiären C—H-Bindungen angegriffen werden und daß die Cyclohexankohlenwasserstoffe jeweils in ihrer stabilsten Konformation vorliegen. Dabei besitzen

cis-1,2-Dimethylcyclohexan	1 a	1 e	C—H-Bindung
trans-1,2-Dimethylcyclohexan	2 a	—	C—H-Bindungen
cis-Decalin	1 a	1 e	C—H-Bindung
trans-Decalin	2 a	—	C—H-Bindungen
cis-1,3-Dimethylcyclohexan	2 a	—	C—H-Bindungen
trans-1,3-Dimethylcyclohexan	1 a	1 e	C—H-Bindung

Die Daten der Tab. 3 gestatten eine unabhängige Berechnung von  $k_{cis}:k_{trans}$  für die in Tab. 1 und in unserer früheren Arbeit<sup>6)</sup> enthaltenen Cyclohexankohlenwasserstoffe (Tab. 4). Die Übereinstimmung zeigt, daß alle ermittelten Werte konsistent sind. Für die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten zweier Kohlenwasserstoffe  $R_1H$  und  $R_2H$  bei der Konkurrenzoxydation sind folgende Teilreaktionen entscheidend:



Konsistente und vom anfänglichen Mengenverhältnis der Kohlenwasserstoffe unabhängige relative Reaktionsgeschwindigkeiten können nur erhalten

Tabelle 3  
Konkurrenzreaktion zur Konsistenzuntersuchung

Nr.	Gemischkomponenten		Ausgangsmischung (%)	Temperatur °C	$k_I : k_{II}$ ausgeglichen
	I	II			
1	cis-1,4-Dimethylcyclohexan	trans-Decalin	45,4	110	1,36
2	trans-1,4-Dimethylcyclohexan	trans-Decalin	39,5	110	0,87
3	cis-4-tert-Butylmethylcyclohexan	trans-Decalin	51,8	130	1,05
4	trans-4-tert-Butylmethylcyclohexan	trans-Decalin	49,9	130	0,61
5	cis-1,4-Dimethylcyclohexan	cis-1,2-Dimethylcyclohexan	55,7	105	0,95
6	trans-1,4-Dimethylcyclohexan	cis-1,2-Dimethylcyclohexan	47,0	105	0,63
7	cis-1,2-Dimethylcyclohexan	cis-1,3-Dimethylcyclohexan	51,3	105	1,59
8	trans-1,2-Dimethylcyclohexan	cis-1,3-Dimethylcyclohexan	51,4	105	0,94
9	trans-1,3-Dimethylcyclohexan	cis-1,2-Dimethylcyclohexan	47,2	105	0,94
10	cis-1,3-Dimethylcyclohexan	cis-1,2-Dimethylcyclohexan	48,7	105	0,63

Tabelle 4  
Konsistenzprüfung der in Tab. 1 und Tab. 3 zusammengestellten  
relativen Reaktionsgeschwindigkeiten

cis/trans-Isomerenpaar	$k_{cis}:k_{trans}$ direkt ermittelt	$k_{cis}:k_{trans}$ indirekt ermittelt	Vers. Nr. aus Tab. 3
1,2-Dimethylcyclohexan	1,64	1,59:0,94 = 1,69	7 und 8
1,3-Dimethylcyclohexan	0,67	0,63:0,94 = 0,67	9 und 10
1,4-Dimethylcyclohexan	1,53 <sup>6)</sup>	0,95:0,63 = 1,51	5 und 6
	1,53 <sup>6)</sup>	1,36:0,87 = 1,56	1 und 2
4-tert-Butylmethylcyclohexan	1,56 <sup>6)</sup>	1,05:0,61 = 1,72	3 und 4

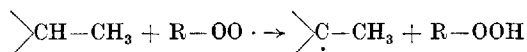
werden, wenn

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_4} = \frac{k_I}{k_{II}}$$

ist. Die Daten der Tab. 1, 3 und 4 zeigen, daß diese Voraussetzung erfüllt ist.

Die Konsistenz unserer relativen Reaktionsgeschwindigkeiten veranlaßte uns, einige repräsentative Kohlenwasserstoffe der Konkurrenzoxydation zu unterwerfen (Tab. 5). Die erhaltenen relativen Geschwindigkeiten sowie die Werte aus unserer früheren Arbeit wurden auf n-Dodecan bezogen, und auf diese Weise konnten Geschwindigkeitsdaten für 34 Kohlenwasserstoffe erhalten werden (Tab. 6). In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten wurde festgestellt, daß Tetralin sich durch eine extrem hohe Autoxydationsgeschwindigkeit auszeichnet<sup>4)</sup>. Bei den anderen Kohlenwasserstoffen ist die Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeiten überraschend gering, insbesondere sind zwischen den n-Paraffinen und den entsprechenden Isoparaffinen nur kleine Unterschiede vorhanden.

Die aus den cis/trans-isomeren Cyclohexanderivaten nach



gebildeten tertiären Radikale sind eben gebaut, man muß deshalb erwarten, daß aus den cis- und den trans-Kohlenwasserstoffen identische Gemische der stereoisomeren tertiären Hydroperoxyde entstehen. Diese Erwartung konnten wir früher am Beispiel der 1,4-Dimethylcyclohexane und der 4-tert-Butylmethylcyclohexane bestätigen<sup>6)</sup>. Auch bei den Decalinen ist die Zusammensetzung der 9-Decalylhydroperoxyde von der Stereochemie des Ausgangskohlenwasserstoffes nahezu unabhängig<sup>7)</sup>. Wir haben in Anlehnung an unsere frühere Arbeitsweise<sup>6)</sup> die stereoisomeren Cyclohexankohlenwasserstoffe bis zu einem Hydroperoxyd Gehalt von etwa 2% oxydiert, die Hydroperoxyde destillativ gewonnen und mit Natriumsulfit zu den entspre-

<sup>7)</sup> F. JAFFE, T. R. STEADMAN u. R. W. MCKINNEY, J. Amer. chem. Soc. **85**, 351 (1963).

Tabelle 5  
Konkurrenzoxydation von binären Gemischen repräsentativer Kohlenwasserstoffe

Gemischkomponenten		Ausgangsmischung (%)		Temp. °C	k <sub>I</sub> :k <sub>II</sub> ausgeglichen
I	II	I	II		
Tetralin	Cumol	57,5	42,5	125	3,91
Cumol	cis-Decalin	53,0	47,0	125	1,39
Cumol	sec-Butylbenzol	50,1	49,9	125	1,85
Cumol	Äthylbenzol	51,0	49,0	120	1,51
Isopropylcyclohexan	Äthylbenzol	50,3	49,7	125	0,69
o-Xylol	Äthylbenzol	47,1	52,9	125	0,85
m-Xylol	Äthylbenzol	48,5	51,5	125	0,44
p-Xylol	Äthylbenzol	48,0	52,0	125	0,57
p-Xylol	o-Xylol	54,0	46,0	125	0,84
m-Xylol	o-Xylol	46,2	53,8	125	0,67
trans-Decalin	n-Dodecan	48,5	51,5	130	1,21
3-Äthyldecan	n-Dodecan	49,7	50,3	125	1,53
n-Heptylcyclopentan	n-Dodecan	51,3	48,7	125	1,40
n-Hexylcyclohexan	n-Dodecan	52,2	47,8	125	1,48
sec-Butylbenzol	n-Dodecan	50,9	49,1	125	1,67
n-Butylbenzol	n-Dodecan	50,9	49,1	125	1,12
n-Hexylbenzol	n-Dodecan	49,1	50,9	130	0,75
1-Äthyl-naphthalin	n-Dodecan	54,9	45,1	130	0,39
Cyclooctan	n-Dodecan	49,6	50,4	130	1,21
Cyclododecan	n-Dodecan	53,4	46,6	130	1,71
3-Methyloctan	trans-1,3-Dimethylcyclohexan	50,7	49,3	110	0,44
4-Äthylheptan	trans-1,3-Dimethylcyclohexan	50,3	49,7	110	0,36
3-Methyloctan	cis-1,3-Dimethylcyclohexan	47,4	52,6	115	0,45
4-Äthylheptan	cis-1,4-Dimethylcyclohexan	49,3	50,7	115	0,37
2-Methyloctan	n-Nonan	50,0	50,0	130	1,13
3-Methyloctan	n-Nonan	50,0	50,0	130	1,23
4-Methyloctan	n-Nonan	50,0	50,0	130	1,22
3-Äthylheptan	n-Nonan	50,0	50,0	130	1,05
4-Äthylheptan	n-Nonan	50,0	50,0	130	1,01

chenden Alkoholen reduziert. Die Natriumsulfit-Reduktion greift nicht am Asymmetriezentrum an, man darf deshalb erwarten, daß im Reduktionsprodukt die stereoisomeren tertiären Alkohole in derselben Zusammensetzung vorliegen wie die bei der Autoxydation gebildeten Hydroperoxyde. Tab. 7 zeigt, daß aus den stereoisomeren Cyclohexankohlenwasserstoffen tatsächlich nahezu identische Gemische tertiärer Alkohole gewonnen werden, wobei im Falle des Decalins Übereinstimmung mit den Angaben von JAFFE<sup>7)</sup> besteht. Die Zuordnung der Alkohole ist auf Grund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten mit Phenylisocyanat möglich<sup>6)</sup>, wenn

Tabelle 6  
Relative Autoxydationsgeschwindigkeiten  
repräsentativer Kohlenwasserstoffe bei 100  
bis 130°

Kohlenwasserstoff	rel. RG.
Tetralin	12,4
Cumol	3,1
cis-Decalin	2,3
Äthylbenzol	2,0
Cyclododecan	1,7
cis-1, 2-Dimethylcyclohexan	1,7
trans-1, 3-Dimethylcyclohexan	1,7
sec-Butylbenzol	1,7
cis-1, 4-Dimethylcyclohexan	1,6
o-Xylol	1,5
n-Hexylcyclohexan	1,5
3-Äthyldecan	1,5
n-Heptylcyclopentan	1,4
Isopropylcyclohexan	1,4
cis-4-tert-Butylmethylecyclohexan	1,3
Cyclooctan	1,2
trans-Decalin	1,2
p-Xylol	1,1
n-Butylbenzol	1,1
cis-1, 3-Dimethylcyclohexan	1,1
trans-1, 2-Dimethylcyclohexan	1,1
trans-1, 4-Dimethylcyclohexan	1,0
n-Dodecan	1
trans-4-tert-Butylmethylecyclohexan	0,9
m-Xylol	0,9
Methylcyclohexan	0,9
n-Hexylbenzol	0,7
2-Methyloctan	0,7
3-Methyloctan	0,7
4-Methyloctan	0,7
3-Äthylheptan	0,6
4-Äthylheptan	0,6
n-Nonan	0,6
1-Äthyl-naphthalin	0,4

man voraussetzt, daß äquatoriale OH-Gruppen schneller als axiale acyliert werden<sup>6) 8)</sup>.

Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Alkohole sind in Tab. 8 zusammengestellt. Die auf diesen Daten beruhende Zuordnung (Tab. 9) läßt

<sup>8)</sup> E. L. ELIEL, Angew. Chem. 77, 784 (1965). E. L. ELIEL u. C. A. LUKACH, J. Amer. chem. Soc. 79, 5986 (1957).

Tabelle 7  
Tertiäre Alkohole im Reduktionsprodukt der Hydroperoxyde

Ausgangskohlenwasserstoff	Komponente A (%) <sup>a)</sup>	Komponente B (%) <sup>a)</sup>
cis-Decalin	76,0	24,0
trans-Decalin	77,6	22,4
Decalin-Gemisch <sup>b)</sup>	78,6	21,4
cis-1,2-Dimethylcyclohexan	48,4	51,6
trans-1,2-Dimethylcyclohexan	40,6	59,4
1,2-Dimethylcyclohexan-Gemisch <sup>c)</sup>	46,2	53,8
cis-1,3-Dimethylcyclohexan	50,0	50,0
trans-1,3-Dimethylcyclohexan	55,0	45,0
1,3-Dimethylcyclohexan-Gemisch <sup>d)</sup>	56,4	43,6
cis-1,4-Dimethylcyclohexan <sup>e)</sup>	80,3	19,7
trans-1,4-Dimethylcyclohexan <sup>e)</sup>	81,0	19,0

a) Als A wurde die Komponente mit der niedrigeren, als B die mit der höheren Retentionszeit bezeichnet.

b) 53,6% cis- und 46,4% trans-Decalin.

c) 60,8% cis- und 39,2% trans-1,2-Dimethylcyclohexan.

d) 69,0% cis- und 31,0% trans-1,3-Dimethylcyclohexan.

Tabelle 8  
Konkurrenzreaktion der stereoisomeren Alkohole mit Phenylisocyanat

tertiäre Alkohole aus	Ausgangsmischung		$k_B:k_A$ graphisch
	[A] <sub>0</sub>	[B] <sub>0</sub>	
Decalin	84,9	15,1	1,70
1,2-Dimethylcyclohexan	52,3	47,7	1,61
1,3-Dimethylcyclohexan	59,2	40,8	1,53
1,4-Dimethylcyclohexan <sup>e)</sup>	80,5	19,5	1,48
4-tert-Butylmethylcyclohexan <sup>e)</sup>	55,0	45,0	1,42

Tabelle 9  
Zuordnung der tertiären Alkohole

Ausgangskohlenwasserstoff	Alkohol A <sup>a)</sup>	Alkohol B <sup>a)</sup>
Decalin	trans-9-Decalol	cis-9-Decalol
1,2-Dimethylcyclohexan	trans-1,2-Dimethylcyclohexanol	cis-1,2-Dimethylcyclohexanol
1,3-Dimethylcyclohexan	cis-1,3-Dimethylcyclohexanol	trans-1,3-Dimethylcyclohexanol
1,4-Dimethylcyclohexan <sup>e)</sup>	trans-1,4-Dimethylcyclohexanol	cis-1,4-Dimethylcyclohexanol

a) Die Bezeichnungen cis und trans beziehen sich auf die gegenseitige Stellung der Alkylgruppen.



sich überprüfen, weil sich das kristalline trans-9-Decalylhydroperoxyd leicht aus Decalinoxydaten gewinnen und zum trans-9-Decalol reduzieren läßt. Tatsächlich fällt im Gaschromatogramm der Peak des trans-9-Decalols mit dem des Alkohols A aus dem Decalinoxydat zusammen.

Wenn man annimmt, daß die Alkohole mit der höheren Retentionszeit auch den höheren Siedepunkt besitzen, dann stimmt unsere Zuordnung der Dimethylcyclohexanole mit der von CHIURDOGLU überein<sup>9)</sup>.

## Beschreibung der Versuche

### Herstellung der Ausgangsstoffe

cis- und trans-Decalin: Handelsübliches Decalin, das noch etwas Tetralin enthielt, wurde bei 180°/150 at in Gegenwart von RANEY-Nickel hydriert, bis keine Druckabnahme mehr erfolgte. Das Hydrierprodukt enthielt 53,6% cis- und 46,4% trans-Decalin. Die Isomeren wurden durch Feinfraktionierung mit einer 2-m-Füllkörper-Kolonnen unter 10 Torr bei einem Rücklaufverhältnis 80:1 getrennt:

trans-Decalin	$n_D = 1,4690/20^\circ$ <sup>10)</sup>
cis-Decalin	$n_D = 1,4805/20^\circ$ <sup>10)</sup>

cis- und trans-1,2-Dimethylcyclohexan: Reines o-Xylol wurde bei 180°/150 at in Gegenwart von RANEY-Nickel hydriert, bis keine Druckabnahme mehr erfolgte. Das Hydrierprodukt enthielt 60,8% cis- und 39,2% trans-1,2-Dimethylcyclohexan; o-Xylol war nicht mehr nachweisbar. Die Isomeren wurden durch Feinfraktionierung mit einer 2-m-Füllkörper-Kolonnen unter 100 Torr bei einem Rücklaufverhältnis 80:1 getrennt:

trans-1,2-Dimethylcyclohexan	$n_D = 1,4270/20^\circ$ <sup>11)</sup>
cis-1,2-Dimethylcyclohexan	$n_D = 1,4360/20^\circ$ <sup>11)</sup>

cis- und trans-1,3-Dimethylcyclohexan: 98proz. m-Xylol wurde bei 180°/150 at in Gegenwart von RANEY-Nickel hydriert, bis keine Druckabnahme mehr erfolgte. Das Hydrierprodukt enthielt 69,0% cis- und 31,0% trans-1,3-Dimethylcyclohexan. Die Isomeren wurden durch Feinfraktionierung mit einer 2-m-Füllkörper-Kolonnen unter 100 Torr bei einem Rücklaufverhältnis 80:1 getrennt:

cis-1,3-Dimethylcyclohexan	$n_D = 1,4230/20^\circ$ <sup>12)</sup>
trans-1,3-Dimethylcyclohexan	$n_D = 1,4310/20^\circ$ <sup>12)</sup>

C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe: Äthylbenzol und die Xylole standen in technischer Qualität zur Verfügung, sie wurden lediglich durch einfache Destillation gereinigt. Cyclooctan wurde durch Hydrierung von Cyclooctadien-(1,5) bei 100°/120 at in Gegenwart von RANEY-Nickel hergestellt.

C<sub>9</sub>-Kohlenwasserstoffe: Cumol und n-Nonan standen in technischer Qualität zur Verfügung. Die verzweigten Nonane wurden aus den durch GRIGNARD-Synthese erhaltenen tertiären Alkoholen durch Pyrolyse der Acetate und anschließende Hydrierung der Olefine in

<sup>9)</sup> G. CHIURDOGLU, A. CARDON u. W. MASSCHELEIN, Bull. Soc. chim. belges **68**, 388 (1959).

<sup>10)</sup> BEILSTEINS Handbuch d. org. Chemie, 3. Erg. Werk, **5**, 243 u. 244.

<sup>11)</sup> BEILSTEINS Handbuch d. org. Chemie, 3. Erg. Werk **5**, 95 u. 96.

<sup>12)</sup> BEILSTEINS Handbuch d. org. Chemie, 3. Erg. Werk **5**, 98 u. 99.

methanolischer Lösung bei 130°/200 at in Gegenwart von RANEY-Nickel dargestellt. Isopropylcyclohexan wurde aus Cumol durch Hydrierung bei 160°/120 at in Gegenwart von RANEY-Nickel erhalten.

C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe: Tetralin stand in technischer Qualität zur Verfügung. sec-Butylbenzol wurde durch Alkylierung von Benzol mit n-Buten bei 0–10° in Gegenwart von 1% Aluminiumchlorid gewonnen. n-Butylbenzol wurde durch WURTZ-FITTIG-Synthese aus Brombenzol und n-Butylbromid dargestellt<sup>13)</sup>.

C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffe: n-Dodecan wurde aus n-Dodecylmagnesiumbromid durch Umsetzung mit Wasser gewonnen. n-Hexylbenzol wurde aus Caprylbenzol durch MEERWEIN-PONNDORF-Reduktion, Pyrolyse des aus dem Alkohol erhaltenen Acetats und Hydrierung des 1-Phenylhexens in Äther bei 100°/100 at in Gegenwart von RANEY-Nickel hergestellt. Wurde die Hydrierung des 1-Phenylhexens bei 180°/200 at vorgenommen, so entstand n-Hexylcyclohexan. 1-Äthyl-naphthalin wurde aus  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid und Di-äthylsulfat erhalten. n-Heptylcyclopentan und 3-Äthyldecan wurden aus den durch GRIGNARD-Synthese erhaltenen tertiären Alkoholen durch Dehydratisierung mit Oxalsäure

Tabelle 10  
Physikalische Daten der eingesetzten Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoff	Kp. °C/Torr	n <sub>D</sub> (20°)
Äthylbenzol	136–137/760	1,4954
o-Xylol	144–145/760	1,5045
m-Xylol	139–140/760	1,4970
p-Xylol	138–139/760	1,4957
Cumol	152–153/760	1,4915
Cyclooctan	56,5/30	1,4583
n-Nonan	a)	1,4063
2-Methyloctan	142/760	1,4040
3-Methyloctan	140–141/760	1,4068
3-Äthylheptan	143/760	1,4099
4-Äthylheptan	141/760	1,4080
Isopropylcyclohexan	50/18	1,4420
Tetralin	71/5	1,5420
sec-Butylbenzol	62/12	1,4898
n-Butylbenzol	54/3,5	1,4895
n-Dodecan	73/4	1,4220
3-Äthyldecan	64/4	1,4250
n-Hexylbenzol	72/3	1,4861
n-Hexylcyclohexan	70/3	1,4469
n-Heptylcyclopentan	80/5	1,4419
1-Äthyl-naphthalin	96/2	1,6065
Cyclododecan	Smp. = 61–62°	

a) Nicht bestimmt.

<sup>13)</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. 3, 157.

oder Phosphorsäure in siedendem Cyclohexan und anschließende Hydrierung der Olefine in ätherischer Lösung bei 100°/150 at dargestellt. Cyclododecan wurde durch Hydrierung von Cyclododecatrien-(1,5,9) in Gegenwart von RANEY-Nickel bei 120°/120 at erhalten.

In Tab. 10 sind die physikalischen Daten der eingesetzten Kohlenwasserstoffe zusammengestellt.

### Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Gerät GCHF 18/2 der Fa. W. Giede ausgeführt, das als Detektor eine Wärmeleitfähigkeitszelle besaß. Als Trägergas diente Elektrolytwasserstoff. Die für die einzelnen Trennaufgaben angewandten Säulenfüllungen und Temperaturen sowie die zur quantitativen Auswertung der Versuche zugesetzten Standard-Substanzen sind in Tab. 11 zusammengestellt.

### Konkurrenzoxydation

Die Versuche wurden wie in unserer früheren Arbeit ausgeführt<sup>6)</sup>. Mit cis-Decalin, cis-1,2-Dimethylcyclohexan und trans-1,3-Dimethylcyclohexan ließ sich bei Umsetzungsgraden bis 40% keine „identity reaction“ nachweisen, die stabileren Isomeren traten erst bei Umsetzungsgraden oberhalb 40% in Spuren auf.

### Hydroperoxyde der stereoisomeren Cyclohexankohlenwasserstoffe

200 ml Kohlenwasserstoff wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Intensivkühler mit 25 l/h Sauerstoff bei 105–120° oxydiert, bis ein Hydroperoxydgehalt von 2% (beim Decalin) bzw. 5% (bei den Dimethylcyclohexanen) erreicht war. Das Oxydat wurde mit 10proz. Natriumcarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen, der Kohlenwasserstoff anschließend im Vakuum vom Wasserbad (Temperatur nicht über 70°) abdestilliert. Das zurückbleibende Hydroperoxyd wurde im Falle der Decalin-Isomeren direkt mit Natriumsulfit reduziert<sup>6)14)</sup>, die Dimethylcyclohexanhydroperoxyde konnten, da sie flüssig waren, vor der Reduktion durch Destillation gereinigt werden.

1,2-Dimethylcyclohexanhydroperoxyd<sup>5)</sup>: Kp. = 36–38°/0,1 Torr;  $n_D = 1,4670/20^\circ$

$C_8H_{16}O_2$ (144,2)	ber.:	C = 66,63	H = 11,18	$O_{akt} = 11,10$
	gef.:	65,93	10,78	11,0

1,3-Dimethylcyclohexanhydroperoxyd<sup>5)</sup>: Kp. = 34–35°/0,1 Torr;  $n_D = 1,4587/20^\circ$

$C_8H_{16}O_2$ (144,2)	ber.:	C = 66,63	H = 11,18	$O_{akt} = 11,10$
	gef.:	65,86	11,22	11,0

Die durch Natriumsulfit-Reduktion aus den Hydroperoxyden gewonnenen Alkohole wurden gaschromatographisch analysiert. Die 4 m lange Trennsäule war mit 10% Bienenwachs auf Porolith (0,3–0,4 mm) gefüllt. cis/trans-Decalol-(9) wurde bei 170° mit n-Dodecan, cis/trans-1,2-Dimethylcyclohexanol bei 140° mit n-Decan, cis/trans-1,3-Dimethylcyclohexanol bei 170° mit n-Nonan als Standard getrennt und quantitativ bestimmt. Zur Zuordnung der Komponenten A und B wurde das Alkoholgemisch durch Destillation von Verunreinigungen befreit, die insbesondere im rohen Decalol noch bis zu 40% enthalten waren. Dann wurden 0,5–1,2 g des Isomerengemisches zusammen mit dem genau eingewogenen

<sup>14)</sup> H. HOCK u. S. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 313 (1942); M. ANBAR, H. HEFTER u. M. L. KREMER, Chem. and Ind. **1962**, 1055.

Tabelle 11  
Bedingungen für die gaschromatographischen Analysen der Kohlenwasserstoffgemische

Trennaufgabe	Standard	Trennsäule	Temperatur (°C)
cis/trans-Decalin	Chlorbenzol	A	120
cis/trans-1,2-Dimethylcyclohexan	n-Heptan	A	60
cis/trans-1,3-Dimethylcyclohexan	n-Heptan	B	70
cis- bzw. trans-1,4-Dimethylcyclohexan/trans-Decalin	Chlorbenzol	A	90
cis- bzw. trans-4-tert-Butylmethylcyclohexan/trans-Decalin	Chlorbenzol	A	90
trans-1,4-Dimethylcyclohexan/cis-1,2-Dimethylcyclohexan	n-Heptan	A	70
cis-1,4-Dimethylcyclohexan/cis-1,2-Dimethylcyclohexan	n-Heptan	B	75
cis- bzw. trans-1,3-Dimethylcyclohexan/cis-1,2-Dimethylcyclohexan	n-Heptan	C	170
cis- bzw. trans-1,2-Dimethylcyclohexan/cis-1,3-Dimethylcyclohexan	n-Heptan	C	100
3-Methyloctan/trans-1,3-Dimethylcyclohexan	n-Heptan	C	100
4-Äthylheptan/trans-1,3-Dimethylcyclohexan	n-Heptan	C	100
3-Methyloctan/cis-1,4-Dimethylcyclohexan	n-Heptan	C	100
4-Äthylheptan/cis-1,4-Dimethylcyclohexan	n-Heptan	C	100
2-, 3- bzw. 4-Methyloctan/n-Nonan	n-Octan	D	100
3- bzw. 4-Äthylheptan/n-Nonan	n-Octan	D	100
Tetralin/Cumol	n-Decan	A	90
Cumol/cis-Decalin	n-Decan	E	140
Cumol/Äthylbenzol	Toluol	E	140
o-, m- bzw. p-Xylol/Äthylbenzol	Toluol	E	120
m- bzw. p-Xylol/o-Xylol	Toluol	E	120
trans-Decalin/n-Dodecan	n-Decan	E	140
3-Äthyldecan/n-Dodecan	n-Decan	E	160
sec- bzw. n-Butylbenzol/n-Dodecan	n-Decan	E	160
n-Heptylcyclopentan/n-Dodecan	trans-Decalin	E	170
n-Hexylcyclohexan/n-Dodecan	trans-Decalin	E	170
n-Hexylbenzol/n-Dodecan	trans-Decalin	E	170
1-Äthylinaphthalin/n-Dodecan	n-Hexylcyclohexan	E	170
Cyclooctan/n-Dodecan	n-Heptylcyclopentan	E	170
Cumol/sec-Butylbenzol	n-Decan	E	120
Äthylbenzol/Isopropylcyclohexan	Toluol	E	100

A 4 m 10% Polyäthylenglykol 3000 auf Porolith (0,3—0,4 mm),

B 6 m 10% 7,8-Benzochinolin auf Diaphorit (0,4—0,5 mm),

C 4 m 15% Bienenwachs auf Porolith (0,3—0,4 mm),

D 4 m 10% Silikonöl auf Diaphorit (0,4—0,5 mm),

E 4 m 10% Bienenwachs auf Porolith (0,3—0,4 mm).

Standard in 50 ml Cyclohexan gelöst. Die Lösung wurde mit einer bestimmten Menge an Phenylisocyanat versetzt und 3 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde direkt die gaschromatographische Analyse durchgeführt. Für jedes Alkoholgemisch wurden 4–5 Ansätze mit verschiedenen Umsetzungsgraden analysiert, die Auswertung erfolgte graphisch auf Grund der Gleichung

$$\log \frac{[B]}{[B]_0} = \frac{k_B}{k_A} \log \frac{[A]}{[A]_0} .$$

Für die Förderung unserer Arbeit danken wir den Herren Dr. F. SCHWARZ, Dr. W. SZELECZKY, Dr. K. SMEYKAL, Dr. S. RENNHAKE und Dr. K. WEHNER sowie der Werkleitung des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Für die Mithilfe bei der Gaschromatographie danken wir Frl. H. FIEDLER und Herrn W. PEHLE, für die Feinfraktionierung der Cyclohexanderivate Herrn Ing. Chem. W. ENGLER.

Merseburg, Institut für Chemie und Technologie der organischen Grund- und Zwischenprodukte der TH für Chemie „Carl Schorlemmer“.

Leuna, Hauptabteilung Forschung und Entwicklung des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1966.