

Dünnschichtchromatographische Untersuchungen an Cyclohexanon-peroxiden

Von

H. Zorn, H. Till und F. Mitterhofer

Aus dem Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. November 1964)

1,1'-Dihydroxydicyclohexyl-peroxid (I) und 1-Hydroxy-1'-hydroperoxy-dicyclohexyl-peroxid (II) werden beim Aufbringen auf Schichten aus Kieselgel-G „Merck“ vollständig nach Cyclohexanon und Wasserstoffperoxid bzw. nach Cyclohexanon und 1,1-Dihydroperoxy-cyclohexan (IIa) aufgespalten. Die einfachen Additionen von Hydroperoxyverbindungen an Cyclohexanon werden bei Berührung mit dem katalytisch wirkenden Kieselgel rückgängig gemacht: auf der Platte lassen sich nur die Spaltungsprodukte nachweisen. Der hydrolytische Austausch von Hydroperoxy- gegen Hydroxygruppen kommt mit merklicher Geschwindigkeit erst bei der Einwirkung von Mineralsäure zustande. Auch auf acetyliertem Papier dürften I und II nicht beständig sein. Die aus I in Essigsäure als Lösungsmittel in Gegenwart des Ionentauschers Amberlite IR 120 (saure Form) entstehenden Peroxide lassen sich auf der Platte voneinander trennen. Die wichtigsten von diesen konnten identifiziert werden. Die entwickelten Untersuchungsmethoden eignen sich allgemein zur Reinheitsprüfung von Cyclohexanon-peroxiden und zur Verfolgung ihrer Reaktionen.

Cyclohexanon bildet — wie viele andere Ketone und Aldehyde — mit Wasserstoffperoxid eine Reihe von Peroxiden¹⁻⁶; Gemische einiger von

¹ M. Stoll und W. Scherrer, Helv. chim. Acta **13**, 142 (1930).

² N. A. Milas, S. A. Harris und P. C. Panagiotakos, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2430 (1939).

³ R. Criegee, W. Schnorrenbeck und J. Becke, Ann. Chem. **565**, 7 (1949); vgl. Fortschr. chem. Forsch. **1**, 508 (1950).

⁴ W. Dilthey, M. Inckel und H. Stephan, J. prakt. Chem. [2] **154**, 219 (1940).

⁵ M. S. Kharasch und G. Sosnovsky, J. org. Chem. **23**, 1322 (1958).

⁶ A. Rieche, Angew. Chem. **70**, 251 (1958).

diesen sind seit längerer Zeit im Handel^{7, 8}. Arbeiten über die Eigenschaften verschiedener Cyclohexanon-peroxide am hiesigen Institut verlangten nach neuen Methoden zur Trennung und Identifizierung, die unter anderem auch ein Bild über die Verhältnisse in Lösung vermitteln können. Eine dieser Methoden ist die Dünnschichtchromatographie. Chromatographische Verfahren sind im Zusammenhang mit Peroxiden nicht neu: abgesehen von der nur für flüchtige Peroxide brauchbaren Gaschromatographie^{9, 10} fand die Säulen-¹¹⁻¹⁴ und vor allem die Papierchromatographie¹⁵⁻²³ umfangreiche Anwendung. Auch dünn-schichtchromatographische Arbeiten liegen schon vor²⁴⁻²⁹. Eine von diesen²⁸ beschäftigt sich neben anderen mit Peroxiden von Ketonen, darunter auch solchen des Cyclohexanons. Abgesehen davon, daß die dort erzielten Trenneffekte für unsere Zwecke nicht ausreichten, standen die angegebenen Zuordnungen zum Teil im Widerspruch zu bereits vorliegenden Erkenntnissen verschie-

⁷ Lucidol Division, Novadel-Agene Corp., Buffalo, N. Y.

⁸ Elektrochem. Werke München A. G., Höllriegelskreuth bei München.

⁹ M. H. Abraham und A. G. Davies, J. chem. Soc. [London] **1959**, 429.

¹⁰ C. F. Wurster, L. J. Durham und H. S. Mosher, J. Amer. chem. Soc. **80**, 327 (1958).

¹¹ J. I. G. Cadogan, D. H. Hey und W. A. Sander, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4498.

¹² W. Eggersglüss „Organische Peroxyde“, Weinheim/Bergstr. 1951.

¹³ K. Ss. Grigorjewa und T. I. Jurshenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **94**, 881 (1954), Chem. Zbl. **1955**, 2887.

¹⁴ N. A. Milas und A. Golubović, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3361 (1959).

¹⁵ M. H. Abraham, A. G. Davies, D. R. Llewellyn und E. M. Thain, Analyt. chim. Acta [Amsterdam] **17**, 499 (1957).

¹⁶ G. W. Taylor, Canad. J. Chem. **36**, 1213 (1958).

¹⁷ H. Bruscheweiler, G. J. Minkoff und K. C. Salooja, Nature [London] **172**, 909 (1953).

¹⁸ N. A. Milas und I. Belić, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3358 (1959).

¹⁹ J. Carltidge und C. F. H. Tipper, Analyt. chim. Acta [Amsterdam] **22**, 106 (1960); vgl. Z. analyt. Chem. **179**, 293 (1961).

²⁰ J. Carltidge und C. F. H. Tipper, Chem. and Ind. **1959**, 852; vgl. Z. analyt. Chem. **173**, 268 (1960).

²¹ H. Janecke und G. Senft, Pharmazie **12**, 673 (1957).

²² A. Rieche und M. Schulz, Angew. Chem. **70**, 694 (1958).

²³ A. Rieche, E. Schmitz und M. Schulz, Z. Chem. **3**, 443 (1963).

²⁴ E. Stahl, Arch. Pharmaz. **293/65**, 531 (1960).

²⁵ E. Stahl, Chemiker-Ztg. **82**, 323 (1958).

²⁶ A. Rieche, M. Schulz, H. E. Seyfarth und G. Gottschalk, Fette, Seifen, Anstrichm. **64**, 198 (1962).

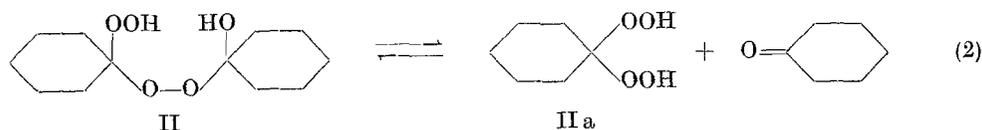
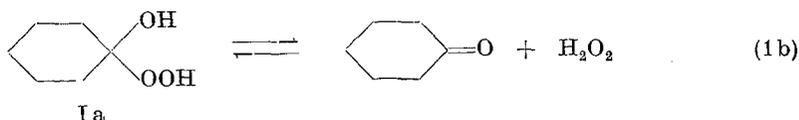
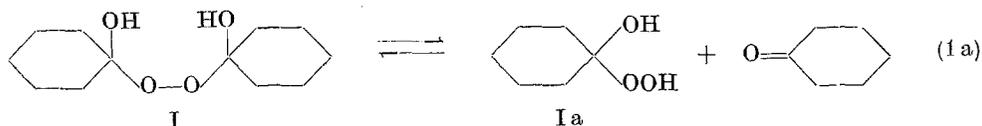
²⁷ M. Schulz, H. Seeboth und W. Wieker, Z. Chem. **2**, 279 (1962).

²⁸ E. Knappe und D. Peteri, Z. analyt. Chem. **190**, 386 (1962).

²⁹ A. Rieche und M. Schulz, Chem. Ber. **97**, 190 (1964).

dener Autoren^{3, 5, 30, 31} und zu Beobachtungen des einen von uns³², weshalb eingehende Untersuchungen vonnöten waren.

Die am leichtesten zugänglichen Cyclohexanonperoxide I und II ergeben in Lösung folgende Gleichgewichtssysteme^{3, 5, 30-32}:



Diese Gleichgewichte stellen sich in Gegenwart von Säuren sehr rasch ein, bei deren und anderer Katalysatoren Abwesenheit bedarf es dazu ziemlich langer Zeiten³². Die Annahme, daß das als Schichtmaterial verwendete Kieselgel-G „Merck“ die angeführten Reaktionen katalysiert, war nicht von der Hand zu weisen, weshalb schon beim Einsatz von I bzw. von II mit dem Auftreten von bis zu vier bzw. bis zu drei verschiedenen Verbindungen auf der Platte zu rechnen war. Darüber hinaus waren aber noch weitere Peroxide des Cyclohexanons zu identifizieren. Die erforderlichen Anfärbereagentien mußten daher nicht nur einen hinreichend empfindlichen Nachweis der in Frage kommenden Komponenten ermöglichen, sondern sollten auch Reaktionen ergeben, die Rückschlüsse auf die den einzelnen Flecken zugrunde liegenden Verbindungen erlauben:

Kaliumjodid—Stärke-Lösung. Sie ist geeignet zum Nachweis von Peroxiden und zu deren grober Unterscheidung: die Geschwindigkeit, mit der beim oder nach dem Besprühen die schwarzbraunen Flecken zum Vorschein kommen, kann sehr verschieden sein. Manche Cyclohexanonperoxide werden erst sichtbar, wenn man nach dem Besprühen 2—3 Min. auf etwa 160°C erhitzt³³.

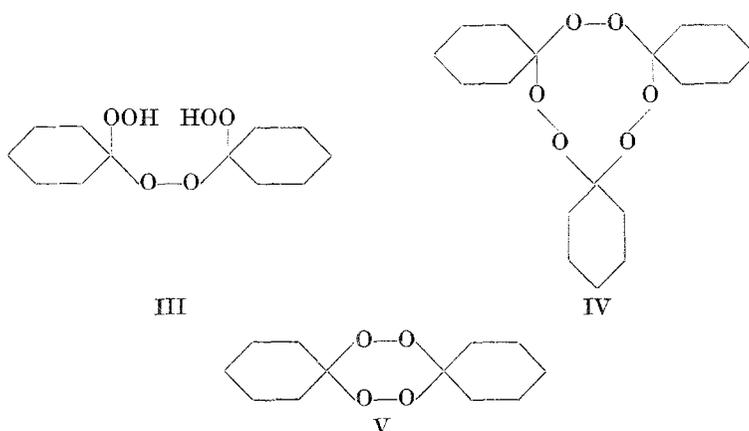
Bekanntlich scheiden unter vergleichbaren Bedingungen Hydroperoxide aus Jodidlösungen wesentlich rascher Jod aus als Dialkyl-, Diacyl- oder Dialkylidendiperoxide (z. B. V), besonders schwer sind Trialkylidetriperoxide

³⁰ W. Cooper und W. H. T. Davison, J. chem. Soc. [London] 1952, 1180.

³¹ N. Brown, M. J. Hartig, M. J. Roedel, A. W. Anderson und C. E. Schweitzer, J. Amer. chem. Soc. 77, 1756 (1955).

³² H. Till, Veröffentlichung in Vorbereitung.

³³ Die Flecken werden auch bei höherer Temp. durch die Mitverwendung von Stärke deutlicher.



(z. B. IV) mit Jodion zur Reaktion zu bringen^{3, 34}. Interessanterweise reagiert Wasserstoffperoxid auf der Platte sehr rasch, während es in wäßrigen sauren Lösungen, die frei von Molybdaten und ähnlichen Katalysatoren sind, bei Zimmertemp. zur vollständigen Umsetzung bis zu 60 Min. benötigt. Auf der Platte entwickelt Cyclohexylhydroperoxid bei Zimmertemp. innerhalb von Sekunden einen Fleck, während Dicyclohexylidendiperoxid (V) und Tricyclohexylidetriperoxid (IV) dies erst bei 160°C innerhalb von Minuten tun. Weitgehend unabhängig von den eingesetzten Mengen verstreicht bis zur Erreichung des besten Kontrastes zum Untergrund beim Vorliegen von IV doppelt so viel Zeit als beim Vorliegen von V. Die — zumindest für das Wasserstoffperoxid gegebene — katalytische Wirksamkeit des Kieselgels hat somit im Bereich der hier in Frage kommenden organischen Peroxidarten keine grundlegende Veränderung der oben erwähnten Reihung zur Folge und man wird daher aus der Geschwindigkeit, mit der auf der Platte die Flecken entstehen, in gleicher Weise auf die Art der zugrundeliegenden Peroxide schließen können, wie aus der Geschwindigkeit der Jodausscheidung in Lösung bei Abwesenheit von Kieselgel.

Lösung von Kaliumpermanganat in Schwefelsäure. Sie eignet sich allgemein zum Nachweis organischer Substanzen³⁵, daneben erlaubt dieses Reagens aber auch die Unterscheidung zwischen Wasserstoffperoxid und organischen Peroxiden. Organische Verbindungen ergeben — soweit sie nicht besonders schwer oxydierbar sind — nach dem Besprühen helle Flecken in rosafarbener Umgebung, Hydroperoxide tun dies besonders rasch. Wird die Platte anschließend auf 200°C erhitzt, erhält man schwarze Flecken, und zwar auch von solchen organischen Substanzen, die beim Besprühen nicht angesprochen haben. Ein Ausbleiben der Verkohlung nach anfänglicher Permanganatreduktion zeigt Wasserstoffperoxid an. Gewisse leicht oxydierbare organische Substanzen können dann zu Fehldiagnosen Anlaß geben, wenn man zuviel Reagens aufbringt: beim Erhitzen kommt es dann nicht zur Verkohlung des anoxydierten Stoffes, sondern zu dessen vollständiger Verbrennung, der schwarze Fleck bleibt aus.

³⁴ A. J. Martin, J. chem. Educ. **35**, 10 (1958).

³⁵ Vgl. dazu: E. Stahl, Dünnschichtchromatographie, S. 507; Berlin—Göttingen—Heidelberg 1962.

Salzsaure Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Sie läßt sich zum Nachweis von Cyclohexanon³⁶ heranziehen. Es entstehen sehr rasch dunkelgelbe Flecken auf lichtgelbem Untergrund. Peroxide als solche (z. B. Cyclohexylhydroperoxid) reagieren nicht, doch sprechen verschiedene Cyclohexanonperoxide nach einer gewissen Einwirkungsdauer auf dieses Reagens an. Diese Beobachtung ist so zu deuten, daß die Einwirkung von HCl erst aus dem Peroxid Cyclohexanon entstehen läßt, das dann das Hydrazon bildet (Näheres später).

Reines I, als Halbhydrat eingesetzt, ergibt bei Verwendung eines Gemisches aus 7 Volumteilen Methylenchlorid und 5 Volumteilen Diäthyläther als Laufmittel³⁷ einen nichtperoxidischen Fleck A und einen per-

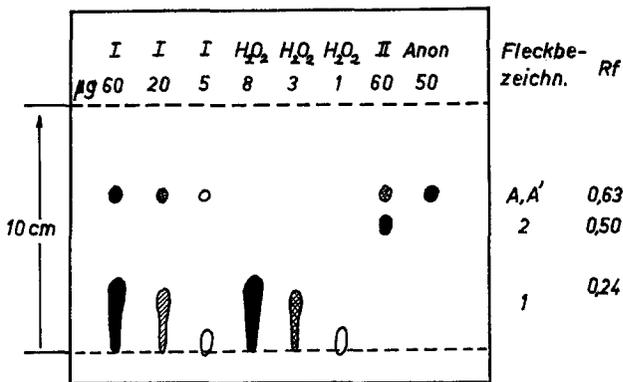


Abb. 1. Chromatogramme der Peroxide I und II, von Wasserstoffperoxid und von Cyclohexanon. Laufmittel: Methylenchlorid—Diäthyläther 7:5

oxidischen Fleckstreifen 1 (Abb. 1). A zeigt den gleichen R_f -Wert wie eine Testprobe Cyclohexanon und spricht wie dieses auf 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Permanganat—Schwefelsäure an. Der Fleckstreifen 1 endet in einem etwas stärker ausgeprägten Kopf, dessen R_f -Wert mit Kleinerwerden der Einsatzmenge abfällt. Die gleiche Erscheinung ist bei Wasserstoffperoxid zu beobachten, desgleichen treten in beiden Fällen beim Besprühen mit Permanganat—Schwefelsäure weiße Fleckstreifen auf, die beim nachträglichen Erhitzen an keiner Stelle schwarz werden. Schließlich lassen sich sowohl der peroxidische Fleckstreifen von I als auch der von Wasserstoffperoxid nicht mehr auffinden, wenn man die Platten nach dem Abventilieren des Laufmittels in einem leeren Exsikkator etwa 3 Stunden bei einem Druck von 10 Torr und Raumtemperatur beläßt. Alle anderen bei unseren Untersuchungen beobachteten Peroxidflecke kommen trotz dieser Behandlung ohne merkliche Intensitätsverringern

³⁶ Vgl. dazu: E. Stahl, Dünnschichtchromatographie, S. 503, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962.

³⁷ Die im weiteren für Laufmittel angegebenen Komponentenverhältnisse beziehen sich durchwegs auf Volumsteile.

zum Vorschein, was auf den großen Flüchtigkeitsunterschied hinweist, der zwischen Wasserstoffperoxid auf der einen Seite und den Cyclohexanonperoxiden (I a, II a, I, II, III usw.) auf der anderen zu erwarten ist. Soweit die Empfindlichkeit der verwendeten Nachweisreagentien reicht, lassen sich also auf der Kieselgel-G-Platte nach Auftragen einer Probe von I nur Cyclohexanon und Wasserstoffperoxid feststellen. Da nun auch noch eine 60 μg -Probe von I-Halbhydrat Flecken ergibt, die nach Größe und Intensität Proben von 40—60 μg Cyclohexanon und etwa 8 μg Wasserstoffperoxid entsprechen³⁸, steht außer Zweifel, daß 1,1'-Dihydroxydicyclohexyl-peroxid (I) auf der Platte praktisch vollständig in die Ausgangsstoffe aufgespalten wird.

Reines II ergibt mit einem Methylenchlorid—Äthergemisch (7:5) als Laufmittel lediglich zwei Flecke: einen nichtperoxidischen, A', dem ebenfalls Cyclohexanon zugrundeliegt und einen peroxidischen, 2, der auch beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat—Schwefelsäure sichtbar bleibt (Abb. 1). Durch Mengenabschätzung ließ sich zeigen, daß der von einer 60 μg -Probe stammende Fleck A' 20—30 μg Cyclohexanon entspricht, das ist etwa die Hälfte dessen, was bei vollständiger Aufspaltung und Hydrolyse bis zu den Ausgangsstoffen zu erwarten gewesen wäre³⁹. Fleck 2 entsteht beim Besprühen mit Kaliumjodid—Stärke-Lösung außerordentlich rasch, unter vergleichbaren Bedingungen noch rascher als der Fleck des Cyclohexylhydroperoxids. Diese Beobachtungen, noch ergänzt durch *R_f*-Wert-Vergleiche, lassen nur mehr die Annahme zu, daß 1-Hydroxy-1'-hydroperoxy-dicyclohexyl-peroxid (II) auf der Platte praktisch vollständig nach Gleichung (2) in Cyclohexanon und 1,1-Dihydroperoxy-cyclohexan (II a) aufgespalten wird. Auf diese Weise wird gerade die Hälfte des ursprünglich in die Verbindung eingegangenen Ketons frei und es entsteht ein Peroxid, dessen zwei geminale Hydroperoxygruppen eine besonders rasche Jodausscheidung durchaus erklären können, abgesehen davon, daß diese Annahme am besten dem Auftreten von nur zwei Flecken gerecht wird, deren einer Cyclohexanon und deren anderer einem Peroxid mit organischem Rest zuzuschreiben ist.

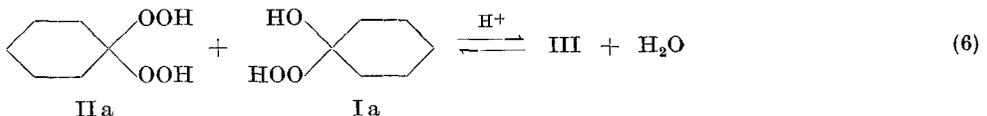
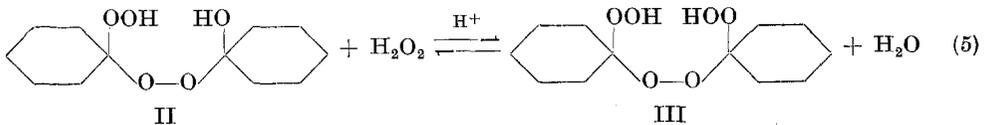
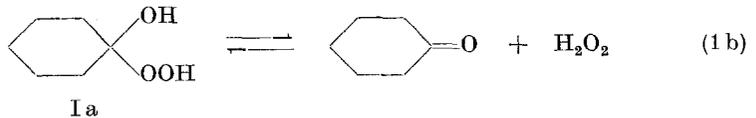
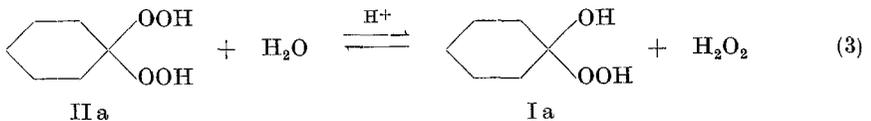
Die Cyclohexanonflecke A und A' treten selbst dann noch weitgehend kreisrund und scharf abgegrenzt auf, wenn die Peroxide I und II in möglichst kurzen Zeiten gelöst, aufgetragen und chromatographiert werden. Ein Wandern von unversehrtem I oder II oder von intermediär gebildetem I a in nachweisbaren Mengen über nennenswerte Strecken hätte aber

³⁸ 60 μg I-Halbhydrat entstehen aus 49,2 μg Cyclohexanon, 8,5 μg Wasserstoffperoxid und 2,3 μg Wasser; eine genauere Ermittlung der auf der Platte vorliegenden Mengen durch Größen- und Intensitätsvergleich ist nicht möglich.

³⁹ 60 μg II entstehen aus 47,8 μg Cyclohexanon und 16,6 μg Wasserstoffperoxid.

dazu führen müssen, daß die erst während des Laufens gebildeten Anteile Cyclohexanon je nach dem Verhältnis der R_f -Werte vor oder hinter dem Cyclohexanonhauptfleck aufscheinen, es käme zur sogenannten Schwanzbildung. Die erwähnten Aufspaltungen kommen demnach schon während der kurzen Zeit des Auftragens der Proben in vollem Ausmaß zustande. Der Vergleich dieser kurzen Dissoziationszeiten mit der langen Dauer der Gleichgewichtseinstellung gemäß den Reaktionsgleichungen (1 a), (1 b) und (2) in reiner organischer schwach polarer Lösung³² beweist deutlich die starke katalytische Wirksamkeit des Kieselgels auf die den besprochenen Aufspaltungen zugrundeliegenden Reaktionen. Auch der dem 1,1-Dihydroperoxy-cyclohexan (II a) zugeschriebene Fleck 2 zeigt keinen „Schwanz“, was die eben gezogenen Folgerungen für II noch weiter stützt.

Es ist bemerkenswert, daß das Kieselgel nur die Reaktionen (1 a), (1 b) und (2) beschleunigt, das heißt jene, die — vom Keton aus betrachtet — einfache Additionen darstellen, aber nicht auch den hydrolytischen Austausch von Hydroperoxy- gegen Hydroxygruppen etwa nach (3) oder in Umkehrung von (5) merklich katalysiert. Man kann sogar II aufbringen, laufen und hierauf die Platte längere Zeit stehen lassen, ohne daß nach Entwicklung in der zweiten Dimension Cyclohexanon, Wasserstoffperoxid, ein anderes Peroxid oder sonst eine Verbindung auftritt, die aus II a entstanden wäre. Betupft man aber die Stelle, an der sich II a befinden



muß, mit äther. HCl und läßt man diese etwa 15 Min. einwirken, so ergibt die Entwicklung in der zweiten Dimension neben unverändertem II a deutlich Cyclohexanon, Wasserstoffperoxid und in Spuren III⁴⁰. Die Gleichungen (3), (1 b), (4), (5) und (6) können diese Beobachtungen erklären.

Besprüht man nach dem Entwickeln von II mit salzsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung, so kommt Cyclohexanon sofort, II a mit deutlicher Verzögerung zum Vorschein. Es muß im zweiten Fall zweifelsohne erst durch Einwirkung der Salzsäure Keton freigemacht werden, das dann in der erwarteten Weise reagiert.

Einfach gebaute Peroxide mit geminalen Hydroperoxygruppen sind in Substanz sehr schwer zu fassen. 3,3-Dihydroperoxy-pentan wurde als farbloses Öl aus seinem Monohydrat erhalten¹⁴. Versuche, aus der Molekülverbindung 9,9-Dihydroperoxyfluoren + 2 Fluorenon das freie Dihydroperoxid zu erhalten, schlugen fehl³. Die Dünnschichtchromatographie bietet nun die Möglichkeit, durch einfaches Laufenlassen des leicht herzustellenden II auf einer bestimmten Stelle der Platte das 1,1-Dihydroperoxy-cyclohexan (IIa) zu isolieren und mit diesem im Mikromaßstab Reaktionen auszuführen, deren Ergebnisse durch Entwickeln in der zweiten Dimension untersucht werden können. Ein Beispiel ist die oben beschriebene Einwirkung ätherischer Salzsäure. Das eben skizzierte Verfahren dürfte auch auf andere Ketonperoxide anwendbar sein, doch dürfen die starke Adsorptionswirkung und die katalytischen Eigenschaften des Kieselgels bei der Übertragung der auf der Platte erhaltenen Ergebnisse auf andere Verhältnisse nicht vergessen werden.

*Milas und Golubović*¹⁴ berichten, daß bei dem Versuch, eine Peroxid enthaltende Mutterlauge mit Hilfe einer Kieselgelsäule aufzuarbeiten, das 3,3-Dihydroperoxy-pentan sich fast vollständig zersetzt hat. Bei unseren Untersuchungen konnten — abgesehen von den erwähnten Aufspaltungen — keinerlei Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden, die durch Einwirkung des Kieselgel-G „Merck“ auf Peroxide entstanden wären. Quantitative Untersuchungen, die im Anschluß an die vorliegende Arbeit am hiesigen Institut durchgeführt wurden⁴¹, ergaben, daß die jodometrische Bestimmung nach der Entwicklung des Chromatogramms und nach der zur Ablösung der Schichtstreifen erforderlichen Zeit vor allem beim Vorliegen von Wasserstoffperoxid etwas weniger Peroxid anzeigt, als eingesetzt wurde. Dieser Fehlbetrag dürfte zu nicht geringem Teil auf eine Verflüchtigung der Komponenten zurückzuführen sein. Dieser Verlust wird erheblich geringer, wenn man mit Natriumacetat gepuffertes Kieselgel-H „Merck“ verwendet. Die Schicht hat dann eine wesentlich höhere Aktivität, die eine Verminderung der Flüchtigkeit der Peroxide durchaus erklären kann. Diese erhöhte Aktivität führt allerdings auch dazu, daß Wasserstoffperoxid und IIa nur mehr mit stark polaren Laufmitteln zum Wandern gebracht werden können⁴¹.

*Rieche und Schulz*²² untersuchten papierchromatographisch ein technisches Gemisch⁸ von Cyclohexanonperoxiden und schrieben die beiden

⁴⁰ Das zur Hydrolyse erforderliche Wasser ist zur Genüge am Kieselgel adsorbiert.

⁴¹ *L. Buxbaum*, Veröffentlichung in Vorbereitung.

festgestellten Flecken den Peroxiden II und III zu. Es wäre nun interessant gewesen festzustellen, ob auf dem Papier tatsächlich unverändertes II wandert oder ob auch hier eine Aufspaltung eintritt. Leider gelang es uns nicht, als solches eingesetztes Cyclohexanon auf dem Papier⁴² nach dem Entwickeln nachzuweisen, da sich dieses ersichtlich während des Laufens verflüchtigt. Dieses Verflüchtigen wird auf der Platte durch die starke Adsorptionswirkung des Kieselgels weitgehend verhindert. Die Entscheidung über das Zustandekommen oder Ausbleiben der Aufspaltung konnte demnach nicht über die Registrierung eines Cyclohexanon-

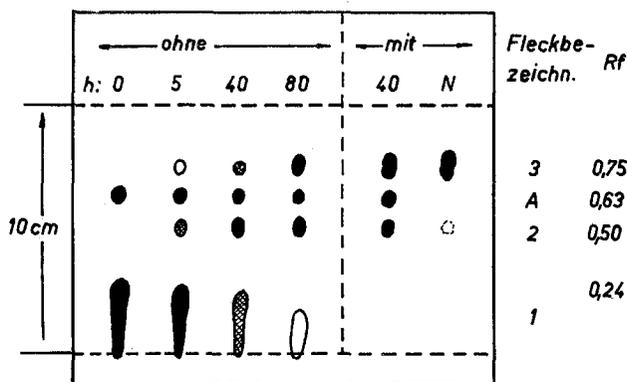


Abb. 2. Chromatogramme zur Reaktion von I in Eisessig ohne und mit Ionenaustauscher. Laufmittel: Methylenchlorid—Diäthyläther 7:5

flekes nach dem Chromatographieren einer Probe von II gefällt werden. I, rasch gelöst und aufgetragen, liefert aber nur einen einzigen Peroxidfleck, der nach R_f -Wert und Form dem Wasserstoffperoxid entspricht. Dies läßt, ergänzt durch den Vergleich mit den R_f -Werten der Flecken von II und III und ergänzt durch das Ausbleiben der Schwanzbildung bei der Probe I, die Annahme der völligen Aufspaltung zu. Auf Grund der ähnlichen Reaktion liegt auch die Dissoziation nach Gleichung (2) sehr nahe. Reines II ergibt auf dem Papier auch nur einen einzigen Peroxidfleck.

Aus I bilden sich unter dem Einfluß von Säuren nach rascher Einstellung der schon erwähnten Gleichgewichte Cyclohexanonperoxide höheren Molekulargewichts und höheren Gehaltes an aktivem Sauerstoff. Abb. 2 zeigt die Chromatogramme von Proben, die aus einer 20proz. kräftig gerührten Lösung von I-Halhydrat in Eisessig der konstanten Temperatur 13°C nach verschiedenen Reaktionszeiten gezogen wurden. Ein ähnlicher Versuch ergibt unter Zusatz des Kationenaustauschers Amberlite IR 120 in seiner sauren Form das gleiche Bild, nur mit dem Unterschied, daß die den Flecken 2 und 3 zugrundeliegenden Peroxide wesentlich rascher auf

⁴² Selecta-Filtrierpapier 2043 b/21 ac der Fa. Schleicher & Schüll, Dassel; Laufmittel Essigester—Dioxan—Wasser 2:4,5:4,6; vgl. hierzu Anm. 22,

Kosten des Fleckes 1 gebildet werden und zwar soviel schneller, daß nach 40 Stunden überhaupt kein Wasserstoffperoxid mehr nachweisbar ist. Läßt man vom Ionenaustauscherversuch nach nicht zu kurz bemessener Reaktionszeit eine Probe in eine Alkohol—Wassermischung (1 : 3) einfließen, so erhält man einen weißen Niederschlag, dessen Chromatogramm in Abb. 2 unter N zu finden ist. Abgesehen von Spuren an II, die in N ersichtlich enthalten sind, war der Niederschlag vor allem als Quelle weiterer Cyclohexanonperoxide interessant. Durch Entwicklung in zwei Dimensionen läßt sich der Fleck 3 von N in Abb. 2 in sieben Einzelflecke zerlegen, wie

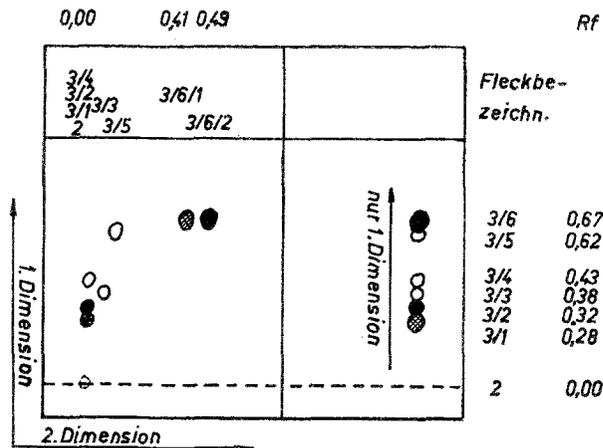


Abb. 3. Zweidimensionale Auftrennung des Niederschlages N.
1. Dimension: Benzol—Methylenchlorid 8 : 4, 2. Dimension: Trichloräthylen

die Abb. 3 zeigt. Um festzustellen, welche Substanzen diesen zugrunde liegen, wurden nach bekannten Verfahren die Peroxide III³, IV³ und V⁵ dargestellt. Der Vergleich der Laufeigenschaften dieser Testsubstanzen mit denen der Peroxide aus dem Niederschlag N ergab unter Heranziehung verschiedener Laufmittel, daß folgende Zuordnungen vorzunehmen sind: Fleck 3/2 — III, Fleck 3/6/1 — IV und 3/6/2 — V. Die genaueren Daten können Tab. 1 entnommen werden. Die Feststellung, daß bestimmte Flecken in verschiedenen Chromatogrammen, die nicht unter den gleichen Bedingungen erhalten wurden, auf die gleiche Verbindung zurückzuführen sind, ließ sich leicht durch Kontrollentwicklungen in der zweiten Dimension treffen. Die Geschwindigkeit, mit der die unbekannteren Substanzen mit Kaliumjodid—Stärke-Lösung ihre Flecken ausbilden, stimmt mit der der Vergleichsperoxide völlig überein. Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der erwähnten Zuordnungen lieferten die Chromatogramme, die man nach Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf die fraglichen Peroxide erhält. Ähnliches wurde schon im Zusammenhang mit der Verbindung IIa besprochen. Sowohl die Art der entstehenden Reaktionsprodukte als auch

Tabelle 1. R_f -Werte von Cyclohexanonperoxiden

Fleck- (Substanz)- bezeichnung	CH_2Cl_2 -Äther			CCl_4 -Äther		Trichloräthy- len—Benzol		Benzol— CH_2Cl_2
	12:0	9:3	7:5	12:0	9:3	12:0	10:2	8:4
1 (H_2O_2)	0,00		0,24		0,00			
				↑		↑		↑
							0,00	0,00
2 (IIa)	0,00	0,43	0,50		0,12		↓	↓
						0,00		
3/1	↑	↑	↑		↑		↑	0,28
		0,64		0,00	0,55		0,05	
3/2 (III)	0,53	↓			↓	↓	↓	0,32
	↓							
3/3	↓	0,72			0,59	0,06	0,08	0,38
3/4	0,70	0,76		↓	0,66	0,00	0,12	0,43
			0,74					
3/5	↑	↑		0,26	↑	0,11	0,27	0,62
3/6/1 (IV)	0,78	0,80		↑	0,74	0,41	0,47	↑
	↓	↓		0,32	↓			0,87
3/6/2 (V)	↓	↓	↓	↓	↓	0,49	0,53	↓
A (Cyclohexanon)			0,63					0,31

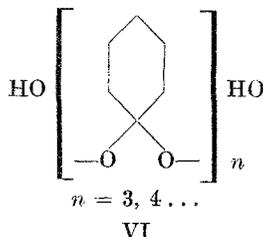
die Intensitätsverhältnisse der entstehenden Flecken besitzen Aussagewert. Aus Tab. 2 sind die Substanzen bzw. Flecken zu ersehen, die bei der Säureeinwirkung auf der Platte aus den untersuchten Peroxiden hervorgehen.

Tabelle 2. Reaktionsprodukte von Cyclohexanonperoxiden bei Einwirkung von äther. HCl auf der Platte

Ausgangsperoxid (Fleck)	Reaktionsprodukte (bzw. Flecken von solchen)
II a (2)	Cyclohexanon, H_2O_2 , Spuren von III
III (3/2)	Cyclohexanon, H_2O_2 , II a, IV und V
IV (3/6/1)	Cyclohexanon, H_2O_2 , II a, III, V, 3/1, 3/3, 3/4
V (3/6/2)	Peroxid bleibt unverändert

Die den übrigen Flecken 3/1, 3/3, 3/4 und 3/5 zugrundeliegenden Peroxide konnten noch nicht identifiziert werden. Man wird aber mit der Annahme nicht ganz fehlgehen, daß es sich um Verbindungen des allge-

meinen Typus VI handelt, die schon von *Milas*² postuliert wurden. Diese Annahme wird gestützt durch Vergleiche der R_f -Werte und durch das Verhalten der fraglichen Peroxide gegen die eingangs erwähnten Sprühreagenzien. Analoge Peroxide des Diäthylketons mit $n = 3, 4$ konnten von *Milas* und *Golubović*¹⁴ auch isoliert werden.



Durch geeignete Wahl des Laufmittels aus Tab. 1 lassen sich einzelne Cyclohexanonperoxide aus dem Niederschlag N noch viel besser trennen als nach Abb. 3, man muß allerdings darauf verzichten, alle vorliegenden Substanzen auf einer Platte voneinander zu isolieren. Die Anwendung der Stufentechnik zeitigt in manchen Fällen sehr gute Ergebnisse⁴³.

Tab. 3 gibt an, welche Mengen der angeführten Verbindungen mindestens aufgetragen werden müssen, damit diese nach Entwicklung gemäß Abb. 1 mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Nachweisreagenzien gerade noch sichtbar gemacht werden können.

Tabelle 3. Nachweisempfindlichkeiten

Nachzuweisende Verbindung	Reagens	Zum Nachweis mindestens aufzutragende Menge, etwa μg
H_2O_2	KJ—Stärke-Lösung	0,2
1,1-Dihydroperoxy-cyclohexan (II a)	KJ—Stärke-Lösung	0,05
	KMnO_4 — H_2SO_4 -Lösung	3
Cyclohexanon	salzsaure 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung	2

Experimenteller Teil

Wir verwendeten die Ausrüstung zur Dünnschichtchromatographie nach *Stahl* der Firma C. Desaga, Heidelberg. Die Schichten aus Kieselgel-G „Merck“ hatten durchwegs eine Stärke von 0,25 mm. Die Laufstrecke betrug in der Regel 10 cm. Die Proben wurden meistens in 2proz. Lösungen aufgetragen, wobei als Lösungsmittel Benzol, absol. Diäthyläther und fallweise (z. B. für I) Methanol dienten.

Kaliumjodid—Stärke-Lösung: Eine Spatelspitze lösliche Stärke wird in 15 ml ausgekochten Wassers durch kurzes Erhitzen gelöst, in die erkaltete Lösung werden dann 5 g KJ eingetragen.

⁴³ F. Mitterhofer, unveröffentlichte Arbeiten.

*Lösung von Kaliumpermanganat in Schwefelsäure*³⁵: Grüne Lösung von 0,5 g KMnO_4 in 15 ml konz. H_2SO_4 .

*Salzsaure Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin*³⁶: Lösung von 0,1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 15 ml 2*n*-HCl.

Der optimale Nachweis sowohl der Peroxide als auch der Nichtperoxide in einer Probe ist nur über eine doppelte Auftragung zu erreichen. Während ein Teil der Platte mit Kaliumjodid—Stärke-Lösung besprüht wird, ist ein anderer abgedeckt und umgekehrt. In den vorliegenden Abbildungen wurden die peroxidischen Flecken mit dem des Cyclohexanons der Einfachheit halber auf eine Laufgerade gezeichnet.

*Äther. Wasserstoffperoxidlösung*⁴⁴: Gehalt 2,5 Gew. %

1,1'-Dihydroxy-dicyclohexyl-peroxid (I) und 1-Hydroxy-1'-hydroperoxy-dicyclohexyl-peroxid (II):

Cyclohexanon: purissimum-Präparat der Fa. Fluka, bei vermindertem Druck unter Stickstoffatmosphäre rektifiziert, gaschromatographisch rein. Wasserstoffperoxid: p. a. Perhydrol der Fa. Merck, 30,7 Gew. %.

Wasser: bidestilliert.

50,0 g (0,510 Mol) Cyclohexanon und 28,3 g (0,255 Mol) Perhydrol, verdünnt mit 110 g Wasser, werden unter Vermeidung jeglichen Zutritts irgendwelcher saurer Stoffe bei ca. 18°C (leichte Kühlung!) miteinander kräftig verrührt. Nach ca. 50 Stdn. ist der weiße Niederschlag abzunutschen, gut abzupressen, in etwa 100 ml Wasser aufzurühren, wieder abzunutschen und abzupressen, mit wenig Wasser zu waschen und schließlich bei etwa 20 Torr und Raumtemp. über CaCl_2 in Gegenwart von etwas Ätzkali zu trocknen. Man erhält 48 g I-Halbhydrat (78,6 % d. Th.).

I-Halbhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (239,3)

Ber. akt. O 6,69; „aktives“ Cyclohexanon⁴⁵ 82,0.

Gef. akt. O 6,67; „aktives“ Cyclohexanon⁴⁵ $82,5 \pm 1,2$.

Dünnschichtchromatographisch sind nur H_2O_2 und Cyclohexanon aufzufinden.

Das unverdünnte erste Filtrat scheidet nach wochenlangem Stehen im gut verschlossenen Gefäß in schönen Kristallnadeln II aus. Sie werden abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Die Menge ist sehr gering, das Produkt aber sehr rein.

II, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (246,3)

Ber. akt. O 12,99; „aktives“ Cyclohexanon⁴⁵ 39,9.

Gef. akt. O 12,90; „aktives“ Cyclohexanon⁴⁵ $40,0 \pm 0,6$.

Dünnschichtchromatographisch sind nur II a und Cyclohexanon aufzufinden. Die Abweichung des gefundenen „aktiven“ Sauerstoffs vom ber. Wert dürfte auf anhaftende Reste von Cyclohexanon zurückzuführen sein.

Durch Reaktion von wäbr. H_2O_2 mit Cyclohexanon in Gegenwart von etwas Mineralsäure erhält man in höherer Ausbeute II^{3, 5}. Es gelang aber auf diesem Weg nicht, die hohe Reinheit des eben beschriebenen Produktes völlig zu erreichen, es waren in den erhaltenen Produkten je nach Reaktionsführung immer geringe Mengen entweder an I oder an Peroxiden des Fleckes 3 aus Abb. 2 nachzuweisen.

⁴⁴ Meth. organ. Chemie (Houben—Weyl), 4. Aufl., Bd. VIII/3, S. 33, Stuttgart 1952.

⁴⁵ Ermittelt durch Bestimmung der durch Umsetzung mit $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ freigesetzten Salzsäure; Veröffentlichung in Vorbereitung.