

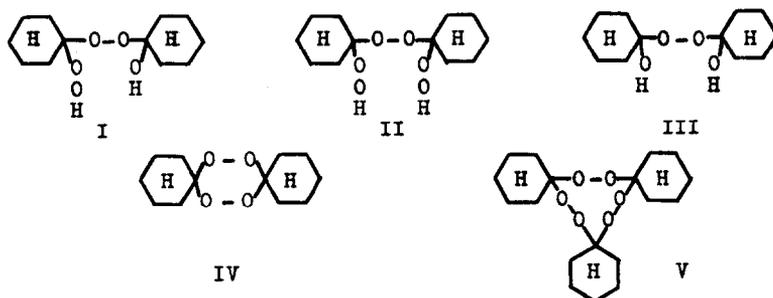
ÜBER DIE KOMPLEXBILDUNG UND BESTIMMUNG DES CYKLOHEXANON- PEROXYDS MIT KALIUMPERMANGANAT

Anna Szobor und István Bäck

Forschungslaboratorium der Vereinigten Chemischen Werke
Budapest

(Received 2 February 1966; in revised form 7 June 1966)

Bei der Darstellung von Cyclohexanonperoxyd wurden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen Verbindungen verschiedener Strukturen gebildet.



Wie die chromatographischen Untersuchungen von Rieche und Mitarbeiter gezeigt haben, bestehen die als Polymerisationskatalysator verwendeten Verbindungen hauptsächlich aus Verbindung I und II.

Bisher ist keine exakte analytische Methode bekannt, um die verschiedenen Typen von Cyclohexanonperoxyden nebeneinander quantitativ zu bestimmen.

Wir haben vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Cyclohexanonperoxyden verschiedener Struktur zum Wasserstoffperoxyd und Cyclohexanon verschieden sein muss und dadurch eine quantitative Bestimmung der verschiedenen Cyclohexa-

nonperoxyden nebeneinander mit Kaliumpermanganat möglich wäre.

Wir haben die Versuche mit Verbindung I begonnen.

Eine 1 % Lösung von 1-oxy-1, hydroperoxy-dicyklohexylperoxyd in Eisessig wurde mit den dreifachen Volumen Wasser verdünnt und unter Zusatz von verd. Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat titriert.

Die Verdünnung wurde so gewählt, dass das Cyklohexanonperoxyd eben in Lösung bleibt, wodurch eine milde Grenzbedingung für die Hydrolyse sichergestellt ist. Nach 24 Stunden bei 25 C° war die Hydrolyse zum Wasserstoffperoxyd und Cyklohexanon vollkommen und wir konnten den gesamten aktiven Sauerstoff bis auf 100 % erfassen.

Bei der Titration mit Kaliumpermanganat war eine lebhafte Sauerstoffentwicklung bemerkbar.

Wenn man die nach dem obigen Verfahren verfertigte Cyklohexanonperoxyd Lösung, ohne sie stehen zu lassen, gleich mit 1/10 n. Kaliumpermanganat titriert, macht man die interessante Beobachtung, dass sich kein Sauerstoff entwickelt. Der Kaliumpermanganatverbrauch entspricht dann dem aktiven Sauerstoffgehalt der Hydroperoxydgruppe. Der Endpunkt machte sich dadurch bemerkbar, dass die Lösung momentan hellrosa, danach rasch durch eine gelbliche Farbe dunkelbraun wird, wobei nach einigen Minuten Mangandioxyd abgeschieden wird, und gleichzeitig auch der zweite aktive Sauerstoff verschwindet.

Im folgenden haben wir die Reaktion mit Kaliumpermanganat mit den rein dargestellten Verbindungen II, III, V versucht.

Der Versuch mit Verbindung II hat eindeutig bewiesen, dass die nach obigem Verfahren angefertigte sofort mit Kaliumpermanganat titrierte Lösung den der Hydroperoxydgruppe äquivalenten Sauerstoff anzeigt, ohne dass dabei eine Sauerstoffentwicklung zu bemerken ist.

Man kann jedoch nach 24-stündigen Stehen den gesamten aktiven Sauerstoff erfassen.

Die Verbindung III konnte man mit Kaliumpermanganat ohne Stehenlassen sofort unter lebhafter Sauerstoffentwicklung titrieren und den aktiven Sauerstoff erfassen.

Den aktiven Sauerstoff von Verbindung V konnten wir dieser Weise nicht bestimmen.

Es ist anzunehmen, dass die Verbindungen I oder II unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen, ohne längeres Stehen mit Kaliumpermanganat reagieren und ein Mangan⁺⁺-Peroxydkomplex bilden.

Durch diese Komplexbildung ist es möglich, den aktiven Sauerstoff der Hydroperoxydgruppen zu bestimmen und eine quantitative Analyse der Verbindung I und II in Gemisch nebeneinander durchzuführen.

Über Metall-Wasserstoffperoxydkomplexe sind zahlreiche Arbeiten publiziert worden.(5,6,7,8,9,10,11)

Über die Struktur dieser Peroxyde sind die Ansichten sehr verschieden, und ein einheitlicher Gesichtspunkt über den Bildungemechanismus ist nicht vorhanden.

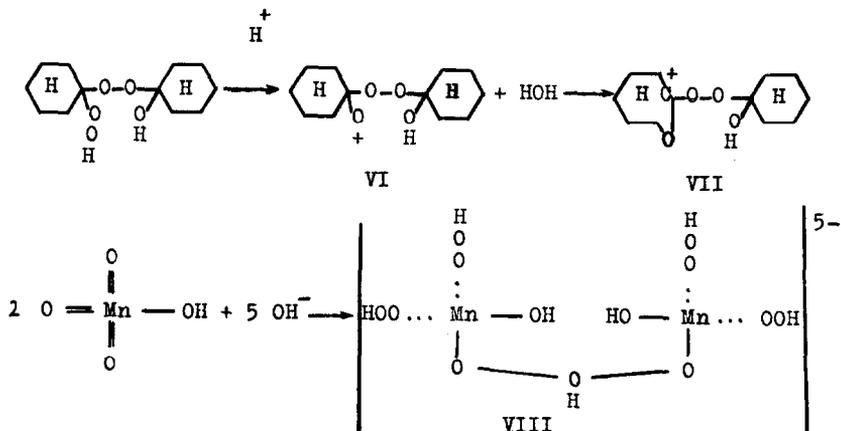
R e a k t i o n s m e c h a n i s m u s

Den zum Komplex führenden Reaktionsmechanismus stellen wir uns folgendermassen vor:

die Hydroperoxydgruppe wird unter dem katalytischen Einfluss von Schwefelsäure in Anwesenheit von Kaliumpermanganat ionisch gespalten.

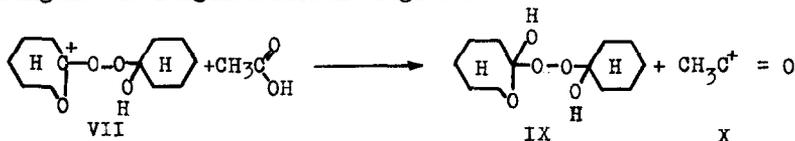
Das so gebildete Ion VI lagert sich in bekannter Weise in VII um.

Das so gebildete Carbonium Ion VII nimmt nicht in üblicher Weise das abgespaltene Hydroxyl Anion auf. Dieses wird vielmehr von dem positiveren Mangan komplex gebunden und bildet das als VIII formulierte Anion.



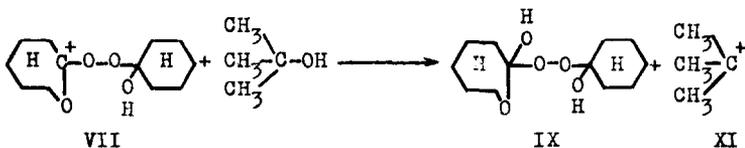
Als Kationen wirken die fünf positiven Ionen VII.

Es ist leicht vorstellbar, dass das Kation VII mit dem Lösungsmittel folgendermassen reagiert:



Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass anstatt Essigsäure auch tertiärer Butylalkohol als Lösungsmittel verwendbar war. In diesem Falle war die Komplexbildung auch möglich.

Diese Tatsache ist dadurch verständlich, dass das tertiär Butyl-Kation ziemlich beständig ist.



Das komplexe Anion VIII zerfällt bei dem Titrationsendpunkt, unter Sauerstoffentwicklung, und die zurückgebildete Hydroxyl-Anionen werden von VII bzw. von X und XI Kationen aufgenommen.

Die bei der Zerfall gebildete Mn^{++} Salz wird von Verb. IX zu MnO_2 oxydiert. (12,13)

A r b e i t s v o r s c h r i f t

I.

10 cm³ einer 1 % Lösung von Cyklohexanonperoxyd in Eisessig wird mit 30 cm³ destilliertem Wasser verdünnt und 2 cm³ 20 % Schwefelsäure hinzugefügt.

Die Lösung wird sofort mit 1/10 n. KMnO₄ titriert.

1/10 n. KMnO₄ Lsg. Verbrauch = a cm³

B e m e r k u n g

Die Reaktion tritt im Anfang ziemlich langsam ein, man beginnt die Titration mit 1 cm³ 1/10 n. KMnO₄ Zugabe. Man schüttelt um und lässt dann ruhig stehen, bis die Rosafärbung ohne Sauerstoffentwicklung verschwindet. Im folgenden wird die Lösung immer wieder nach Zugabe von 1/10 n. KMnO₄ einmal durchgeschüttelt und bis zur Entfärbung ruhig stehen gelassen. Am Endpunkt tritt über gelb rasch eine dunkelbraune Färbung ein.

II.

10 cm³ der obigen Stammlösung wird mit Wasser und Schwefelsäure, wie vorher verdünnt und nach Zugabe von 4 g Harnstoff, 24 Stunden bei 25 C⁰ stehen gelassen. Die Lösung wurde mit 1/10 n. KMnO₄ titriert, wobei man eine lebhaftere Sauerstoffentwicklung beobachten kann.

1/10 n. KMnO₄ Lsg. Verbrauch = b cm³

1 oxy-1'-hydroperoxy-dicyklohexylperoxyd % =
$$\frac{2b - 3a}{\text{Einwage}} \cdot 0,0123 \cdot 100$$

1-1,bishydroperoxy-dicyklohexylperoxyd % =
$$\frac{2a - b}{\text{Einwage}} \cdot 0,0131 \cdot 100$$

Z u s a m m e n f a s s u n g

Es wird eine neue quantitative analytische Methode beschrieben mit deren Hilfe man das 1 oxy-1',hydroperoxy-dicyklohexylperoxyd und 1-1,bishydroperoxy-dicyklohexylperoxyd nebeneinander bestimmen kann. Auf Grund der Ergebnisse und Literaturnachweise wird bei der Reaktion von Cyklohexanonperoxyd mit KMnO₄ eine Mn²⁺-Peroxyd-komplexbildung angenommen.

L i t e r a t u r

1. R. Criegee, W. Schnorrenberg, J. Becke, A. 565. 7 (1949)
W. Cooper, W.H.T. Davison, J.Chem.Soc. 1952. 1180
2. M. Stoll, W. Scherer, Helv.Chim.Acta 13. 142 (1930)
N.A. Milas, S. Harris, P.C. Panagiotakos, J.Amer.Chem.Soc.
61. 2430 (1939)
3. V. Diltey, H. Juckel, H. Stephan, J.f.prakt.Chem. 154,
219 (1940)
4. A. Rieche, M. Schulz, Angew.Chem. 70. 694 (1958)
5. E. Richardson, J.Less-Common Metals 2. 458 (1960)
6. L. Ciavatta, A. Liberti, Ricerca Sci. 30. 1186 (1960)
7. G.Z. Makarov, L.V.Ladeinova, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.khim.
Nauk. 1961. 958
8. G.Z. Makarov, L.V.Ladeinova, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.khim.
Nauk. 1961. 1176
9. G.G. Warren, J.Inorg.Nucl.Chem. 26. 1391 (1964)
10. W.P. Griffith, J.Chem.Soc. 1962. 3948
11. W.P. Griffith, J.Chem.Soc. 1963. 5345
12. R. Criegee, Peroxyde, Houben-Weyl:Methoden der org.Chem.
Sauerstoffverbindungen III.66
13. R. Adams, Org.Reactions IX. 75