

8 mg der Verbindung wurden mit 0.3 ccm fertiger KCl-freier Semicarbazidlösung versetzt, d. h. mehr, als zur Bildung eines Disemicarbazons erforderlich war, und in der Kälte mehrere Monate stehengelassen. Man ließ die Lösung langsam eindunsten, kochte die aufgetretenen rosettenförmigen Krystalle mit Wasser aus und löste sie in Alkohol. Die nach dem Verdunsten des Alkohols erhaltenen Krystalle zeigten stimmende N-Werte für ein Mono-semicarbazon.

2.191 mg Sbst.: 0.421 ccm N (23°, 757 mm).

Ber. N 21.54. Gef. N 22.07.

Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule danken wir herzlichst für ihre finanzielle Unterstützung.

2. Wilhelm Treibs: Über die durch Pervanadinsäure katalysierte Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mittels Wasserstoffperoxyds, I. Mitteil.: Allgemeiner Reaktionsverlauf und primäre Oxydationsprodukte.

[Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 23. November 1938.]

Mit Ozon teilt Wasserstoffperoxyd die präparativ vorteilhafte Eigenschaft, bei Oxydationen keinerlei eigenen Rückstand zu geben, der die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erschwert. Jedoch ist es bisher lediglich auf einigen Sondergebieten zu allgemeinerer Anwendung gelangt. Insbesondere liegen nur wenige Arbeiten über die H_2O_2 -Oxydation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe vor. Aus verschiedenen Gründen gestatten deren Ergebnisse keine Verallgemeinerung und insbesondere keine Rückschlüsse auf den primären Oxydationsvorgang. G. G. Henderson und Mitarbeiter¹⁾ ließen viele Tage lang 30-proz. H_2O_2 auf einige Terpene in Eisessig bei etwa 60° einwirken. Diese Versuchsanordnung ist in mehrfacher Beziehung unvorteilhaft: Bei der 8—14-tägigen Einwirkung des warmen Eisessigs treten nachgewiesenermaßen Hydrationen, möglicherweise Dehydrationen, Racemisierungen und Umlagerungen ein, die das Versuchsbild verwirren. Eisessig ist ein verhältnismäßig schlechtes Lösungsmittel für Kohlenwasserstoffe. Durch das zugeführte Verdünnungswasser des H_2O_2 und durch das Reaktionswasser der Umsetzung wird sein Lösungsvermögen zudem noch sehr stark vermindert. Die Oxydation findet also nicht im homogenen, sondern im heterogenen Medium statt, wodurch einerseits bereits gebildete, leichter lösliche Oxydationsprodukte weitgehend verändert werden, andererseits ein großer Teil des Kohlenwasserstoffs unangegriffen bleibt. Auch sind die von G. G. Henderson und Mitarbeitern¹⁾ bearbeiteten Terpene zur Festlegung der Angriffsstellen des Wasserstoffsuperoxyds wenig geeignet: Sowohl Pinen wie Sabinen enthalten einen Vier- bzw. Dreiring in

¹⁾ G. G. Henderson u. J. W. Agnew, Journ. chem. Soc. London **95**, 289 [1910]; G. G. Henderson u. M. M. J. Sutherland, ebenda **99**, 1539 [1910]; **101**, 2288 [1912]; G. G. Henderson u. W. Caw, ebenda **103**, 154 [1912]; G. G. Henderson u. A. Robertson, ebenda **123**, 1849 [1923]; G. G. Henderson u. D. Chisholm, ebenda **125**, 107 [1925]; **1926**, 276; J. Bell, ebenda **1930**, 1908.

Konjugation zu einer Doppelbindung. Die primären Oxydationsprodukte dieser labilen Systeme lagern sich äußerst leicht unter Wasseraddition um.

Die erwähnten Nachteile wurden durch Verwendung von Aceton vermieden, das sich unter den Versuchsbedingungen als genügend widerstandsfähig gegen H_2O_2 erwies. Die Lösung der Kohlenwasserstoffe im 5—10-fachen Anteil dieses Verdünnungsmittels entmischt sich auch nach Hinzufügen der 1—1.5-molaren Menge 30-proz. Wasserstoffperoxyds nicht, so daß der Angriff im homogenen System stattfindet. Als Katalysator und zugleich Indicator wird eine sehr geringe Menge von Pervanadinsäure der wahrscheinlichen Formel $\text{VO}_2(\text{OH})_3$ oder VO_4H^2) verwandt, die bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Vanadinperoxyd oder auf die niedrigeren Oxydationsstufen des Vanadins entsteht, und die sowohl in Aceton wie in den einfachen aliphatischen Alkoholen leicht mit gelbroter Farbe löslich ist. 0.5 g des Katalysators genügen für die Oxydation von 1 kg Kohlenwasserstoff. Der jeweilige Verbrauch des Wasserstoffperoxyds wird durch Farbumschlag der Reaktionslösung in Grün angezeigt, bei erneutem Zusatz kehrt die gelbe bis gelbrote Farbe wieder. Bei Reaktionstemperaturen von 20—40° konnte die Oxydation auch größerer Kohlenwasserstoffmengen meist in wenigen Stunden zu Ende geführt werden. Die Einwirkung erfolgt exotherm, läßt sich aber durch geeignete Wahl der Katalysatormenge, der Kühlung und der H_2O_2 -Zugabe wünschgemäß regeln. Bestrahlung mit Sonnenlicht beschleunigte bei sehr widerstandsfähigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen die oxydative Umsetzung. Ob hierbei eine echte Photokatalyse vorliegt oder ob lediglich die stärkere Lichtabsorption der rotgelben Pervanadinsäure wirksam ist, steht noch dahin.

Von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis des Reaktionsablaufs wäre die Feststellung, ob das Aceton lediglich als Lösungsmittel wirkt oder ob es in die Umsetzung eingreift. Bekanntlich lassen sich aus Aceton und H_2O_2 Peroxyde³⁾ herstellen, für deren Entstehung jedoch die Mithilfe starker Säuren wesentlich scheint. Das gewöhnliche trimere Acetonperoxyd ist sowohl in wasserhaltigem Methanol wie in Wasser sehr schwer löslich. Doch konnte es unter den beschriebenen Bedingungen der Kohlenwasserstoff-Oxydation niemals festgestellt werden. Immerhin besteht durchaus die Möglichkeit, daß ein monomeres Acetonperoxyd als unbeständiges Zwischenglied in das Reaktionsgeschehen eingreift. Der Vergleich der Oxydation in Aceton und in Methanol bzw. Äthanol wird diese Frage klären.

Bei der mit Pervanadinsäure katalysierten Oxydation von Olefinen mittels Wasserstoffperoxyds tritt ebenso wie bei den meisten ähnlichen Abwandlungen eine Induktionsperiode auf, die um so ausgesprochener ist, je reiner die angewandten Kohlenwasserstoffe sind, und die durch Zusatz von bereits oxydiertem Produkt abgekürzt wird.

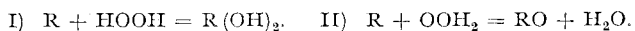
Zum Vergleich seien zunächst die Abwandlungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch die gebräuchlichen Oxydationsmittel kurz angeführt: Der Angriff erfolgt entweder an der Doppelbindung selbst. Bei der milden Permanganatoxydation oder bei der Reaktionsweise von

²⁾ K. A. Hofmann, „Lehrbuch d. anorgan. Chemie“, S. 572 [1928]; J. Mayer u. A. Pawletta, Ztschr. analyt. Chem. **69**, 15 [1926].

³⁾ A. Baeyer u. V. Villiger, B. **32**, 3628 [1899]; **33**, 124 [1900]; R. Wolfenstein, B. **28**, 2265 [1895].

Criegee mittels Osmiumtetroxyds entstehen hierbei α -Glykole, bei der Oxydation mit organischen Peroxyden α -Oxyde. Der Angriff kann aber auch an einer reaktionsfähigen, der Lückenbindung benachbarten Methylengruppe einsetzen, wie es häufig bei der Oxydation mit molekularem Sauerstoff geschieht und wie es für die Chromsäureoxydation von Olefinen⁴⁾ allgemein bewiesen ist. Auch Permanganat reagiert zuweilen gleichartig z. B. mit den Gurjunenen.

Der erste Angriff erfolgt bei der katalysierten Wasserstoffperoxyd-Oxydation an beiden reaktionsfähigen Stellen der Olefinmoleküle. Für den Reaktionsverlauf ist die Struktur des H_2O_2 ausschlaggebend. Während früher die symmetrische Formel $HOOH$ bevorzugt wurde, hat man jetzt auf Grund seiner Reaktionsweise, der Eigenschaften von Peroxyden und physikalischer Messungen die unsymmetrische Formel OOH_2 , die von Brühl befürwortet wurde, allgemein angenommen. Jedoch ist ein stark nach dieser Konfiguration hin verschobenes Gleichgewicht zwischen beiden Formen durchaus möglich. Die symmetrische Struktur läßt einfache Addition zum α -Glykol nach Gleichung I, die asymmetrische dagegen Wasserabspaltung nach Gleichung II erwarten:



Die Menge des Reaktionswassers gestattete Schlüsse in bezug auf den Ablauf der Reaktion zu ziehen und bewies die Gültigkeit des Schemas II. Abweichungen konnten bisher stets auf nachfolgende Hydratation unbeständiger Reaktionskörper zurückgeführt werden.

Als primäre Oxydationsprodukte der katalysierten H_2O_2 -Oxydation von Olefinkohlenwasserstoffen wurden α -Oxyde und α -ungesättigte Alkohole festgestellt.

α -Oxyde sind aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Hilfe organischer Peroxyde, insbesondere Persäuren, nach Prileschajew⁵⁾ in wasserfreien Lösungsmitteln bei niedrigen Temperaturen erhalten worden. Ihre Darstellung mittels Wasserstoffperoxyds, des Grundkörpers aller Peroxyde, gelang bisher nicht. Im Einklang mit den geschilderten Reaktionsbedingungen von Prileschajew wird bei der katalysierten Wasserstoffperoxyd-Oxydation die Ausbeute an α -Oxyd um so höher, je konzentrierter, also wasserärmer das Oxydationsmittel ist, und je niedriger die Temperatur gehalten wird. Aus den Kettenolefinen wurde stets Oxyd erhalten, und zwar um so mehr, je mehr Wasserstoff die der Lückenbindung benachbarten Kohlenstoffatome trugen. Die besten Ergebnisse konnten an unverzweigten Kohlenwasserstoffen mit endständiger Doppelbindung (α -Octylen, α -Decylen) erzielt werden. Dagegen erwiesen sich die Oxyde einiger Cycloolefine (z. B. der Pinene und des Δ_4 -Carens) als sehr unbeständig. Diese Terpene enthalten einen Vier- bzw. Dreiring in Konjugation zu einer Doppelbindung. Ihre Oxyde lagern sofort bei der Bildung ein Mol. H_2O an. Unter Sprengung des Oxydrings wie des Vier- bzw. Dreirings entstehen ungesättigte Glykole. Das Sesquiterpengemisch des natürlichen Caryo-

⁴⁾ F. W. Semmler u. Mitarb. B. **40**, 3521 [1907]; **47**, 1141 [1914]; W. Treibs u. H. Schmidt, B. **61**, 459 [1928].

⁵⁾ B. **42**, 4811 [1909]; **43**, 959 [1910].

phyllens läßt sich in einer Ausbeute von 80 % in ein sehr beständiges α -Oxyd $C_{15}H_{24}O$ überführen. Der oxydative Angriff scheint dabei an der aliphatischen Doppelbindung vor sich zu gehen. Bei α -Glykolen, deren Anwesenheit durch Bleitetraacetatoxydation nach Criegee festgestellt wurde, dürfte es sich nicht um primäre Reaktionsprodukte handeln. Sie sind wahrscheinlich aus α -Oxyden durch sekundäre Wasseranlagerung entstanden.

α , β -ungesättigte Alkohole wurden bei allen katalysierten Wasserstoffperoxyd-Oxydationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhalten. Während sie bei den Kettenolefinen stets nur in geringer Menge auftreten, bilden sie bei den einfachsten seitenkettenlosen Cycloolefinen (dem Cyclohexen und dem Tetralin) die Hauptprodukte der Umsetzungen. Bei Cycloolefinen mit Seitenketten hängt der Reaktionsablauf stark von der Stellung der letzteren ab, was auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Beim Vorhandensein einer cyclischen und einer aliphatischen Doppelbindung im gleichen Molekül ist im allgemeinen erstere das Ziel des H_2O_2 -Angriffs.

Die gesättigten α -Oxyde sind gegen den weiteren Angriff des H_2O_2 sehr beständig, nicht dagegen die α , β -ungesättigten Alkohole. Ebenso wie Prileschajew⁵⁾ aus ungesättigten Alkoholen durch Benzopersäure Oxydoalkohole erhielt, entstehen letztere auch unter den Bedingungen der katalysierten H_2O_2 -Oxydation bei stärkerem Angriff. Die Trennung der Alkohole und ihrer Oxydationsprodukte ist häufig sehr schwierig. Auch die Oxydoalkohole können durch Hydratation weiter verändert und in Glycerine übergeführt werden. Letztere scheinen in den höchst siedenden, stark zersetzlichen und leicht in Wasser löslichen Anteilen der Umsetzungen vorhanden zu sein. Im allgemeinen läßt sich jedoch die Entstehung sekundärer Körper durch vorsichtige Reaktionsführung beschränken.

Oxydation der Alkohole zu Ketonen wird durch Wasserstoffperoxyd nicht oder wenigstens nur sehr schwierig bewirkt. Prüfung mit den entsprechenden Ketonreagenzien sowie Ausschütteln mit saurer und neutraler Sulfatlösung verliefen ergebnislos. Laugelösliche Anteile traten erst bei stärkerer Einwirkung auf.

Ebenso wie durch katalysierte H_2O_2 -Oxydation aus Olefinen Oxyde und aus α , β -ungesättigten Alkoholen Oxydoalkohole entstehen, lassen sich unter den gleichen Bedingungen auch α , β -ungesättigte Ketone und einige Aldehyde der gleichen Klasse in die entsprechenden Oxydoverbindungen überführen. Im Gegensatz zur Darstellungsweise von Weitz⁶⁾, die nur für α , β -ungesättigte Ketone brauchbar ist, ist demnach die katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation sehr allgemeiner Anwendung fähig.

Die bisherigen Untersuchungen erstreckten sich auf zahlreiche acyclische und cyclische Olefine, insbesondere die bekanntesten Terpene und Sesquiterpene. Ihre experimentellen Ergebnisse werden in Kürze an gleicher Stelle veröffentlicht werden. Anwendungen der Oxydationsmethode auf andere ungesättigte organische Körperklassen, insbesondere Phenole, Chinone, Basen sowie einige Naturprodukte, sind vorgesehen, ebenso Versuche mit verwandten Katalysatoren.

⁶⁾ E. Weitz u. A. Scheffer, B. **54**, 2327 [1921].