

d.Th.), Schmp. 108–109°, $[\alpha]_D^{25}$: +17.2° ($c = 2.64$ in Methanol); gut löslich in Pyridin, löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Propanol, Eisessig, schwer löslich in Butanol, Dioxan, Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Petroläther.

$C_{18}H_{24}O_8S_2$ (360.4) Ber. C 39.98 H 6.70 Gef. C 40.20 H 6.62

c) D-Arabo-1.1-dibenzylsulfon-hexose-en-(1): 2.05 g Glucose-dibenzylmercaptal werden mit 5 ccm Wasserstoffperoxyd und etwas Ammoniummolybdat im Wasserbad bei 70° bis zur Auflösung des Mercaptals erwärmt. Das beim Abkühlen ausgefallene Rohprodukt wird aus Isopropanol umkristallisiert. Ausb. 1.90 g (81% d.Th.), feines Kristallpulver, Schmp. 186°, $[\alpha]_D^{25}$: +56.8° ($c = 2.98$ in Pyridin); löslich in Pyridin, schwer löslich in Propanol, Butanol und Eisessig, unlöslich in allen anderen oben genannten Lösungsmitteln.

$C_{18}H_{20}O_8S_2$ (456.5) Ber. C 52.60 H 5.30 Gef. C 52.45 H 5.50

d) D-Lyx-1.1-di-n-butylsulfon-hexose-en-(1): 1.71 g Galaktose-d-n-butylmercaptal werden wie unter b) ohne Kühlung oxydiert. Das beim Stehenlassen auskristallisierende Rohprodukt wird dann aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.57 g (81% d.Th.), Nadeln, Schmp. 138°, $[\alpha]_D^{25}$: -57.3° ($c = 2.63$ in Methanol); gut löslich in Methanol, Äthanol, Propanol, Pyridin und Eisessig, schwer löslich in Wasser, Benzol und Äther, unlöslich in den anderen oben genannten Lösungsmitteln.

$C_{14}H_{28}O_8S_2$ (388.4) Ber. C 43.30 H 7.26 Gef. C 43.58 H 7.20

e) D-Lyx-1.1-diisobutylsulfon-hexose-en-(1) wird aus 1.71 g Galaktose-diisobutylmercaptal wie zuvor gewonnen. Ausb. 1.37 g (70% d.Th.), Schmp. 148°, $[\alpha]_D^{25}$: +3.1° ($c = 4.73$ in Methanol); die Löslichkeiten sind ähnlich wie unter d) angeführt.

$C_{14}H_{28}O_8S_2$ (388.4) Ber. C 43.30 H 7.26 Gef. C 43.13 H 7.53

88. Wilhelm Pritzkow: Über die Autoxydation von Ketonen, II. Mitteil.¹⁾: Die Zersetzung von α -Hydroperoxyketonen^{*)}

[Aus dem Institut für Katalysforschung, Rostock, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Direktor: Prof. Dr. W. Langenbeck)]

(Eingegangen am 24. Dezember 1954)

Primärprodukt bei der Oxydation von Ketonen ist jeweils das entsprechende α -Hydroperoxyketon. Die α -Hydroperoxyketone können sich ionoid in einer durch organische Säuren katalysierten Reaktion unter C–C-Spaltung in 1 Mol. Oxoverbindung und 1 Mol. Säure zersetzen, sie werden aber auch durch Schwermetallsalze, in diesem Falle wahrscheinlich radikalisch, zersetzt. Bei der durch Schwermetall katalysierten Zersetzung liefern die α -Hydroperoxyketone wechselnde Mengen, aber stets weniger als 1 Mol., Säure.

In der I. Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß die Oxydation von Cyclohexanon über die Zwischenstufe eines α -Keto-hydroperoxyds verläuft und daß sich dieses Primärprodukt unter Bildung der äquivalenten Menge Säure zersetzt. Dabei wird Adipinaldehydsäure gebildet. Es war aber unmöglich, das α -Hydroperoxyketon in reiner Form zu isolieren; es gelang nur, es auf ca. 10% anzureichern.

Um das Verhalten reiner α -Hydroperoxyketone näher zu untersuchen, wurde das 2.4.6-Trimethyl- β,β -diphenyl-propiophenon- α -hydroperoxyd²⁾ (I), eines der Kohlerschen Peroxyde, dargestellt.

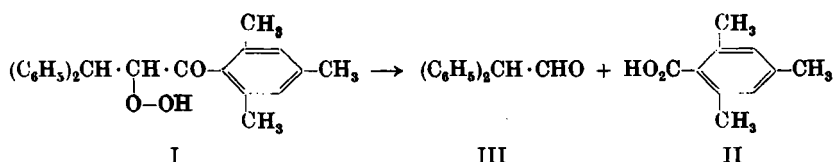
*) Nach einem Vortrag auf der Chemie-Dozententagung der DDR in Dresden am 21. 5. 1954. ¹⁾ I. Mitteil.: W. Pritzkow, Chem. Ber. 87, 1668 [1954].

²⁾ E. P. Kohler, M. Tishler u. H. Potter, J. Amer. chem. Soc. 57, 2517 [1935]; E. P. Kohler u. R. B. Thompson, J. Amer. chem. Soc. 59, 887 [1937].

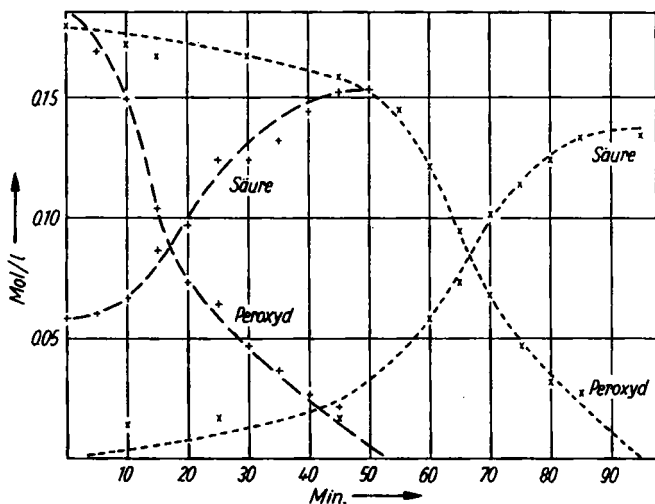
Diese Peroxyde erhielt Kohler aus besonders beständigen Enolen der Diphenylpropiofenon-Reihe, wenn er sie bei Zimmertemperatur in Äther/Petroläther mit Sauerstoff oxydierte. Kohler hielt diese Verbindungen für cyclisch gebaute „Enolperoxyde“, doch konnte Rigaudy 1948 zeigen, daß eines der Kohlerschen Peroxyde im UV-Spektrum noch die typische Absorptionsbande der Carbonylgruppe besaß³⁾, daß den Kohlerschen Peroxyden also die Struktur von α -Keto-hydroperoxyden zugeschrieben werden muß.

Das 2.4.6-Trimethyl- β,β -diphenyl-propiofenon-hydroperoxyd zeigte erwartungsgemäß bei der Criegee-Probe mit Bleitetraacetat⁴⁾ eine Sauerstoffentwicklung von 60 % d. Theorie. Damit war noch einmal die Hydroperoxydnatur der Kohlerschen Peroxyde bewiesen.

Als eine benzolische Lösung des Peroxyds bei 80° zersetzt wurde, war eine Bildung der äquivalenten Menge Mesitylencarbonsäure (II) zu erwarten:



Tatsächlich stieg während der Zersetzung die Säurekonzentration ungefähr um denselben Wert an, um den die Peroxydkonzentration sank, und es konnten im Endprodukt auch die erwarteten Verbindungen, Mesitylencarbonsäure und Diphenylacetaldehyd (III), gefunden werden. Die Reaktion zeigte aber unerwarteterweise eine Induktionsperiode (Abbild. 1), verlief also auto-



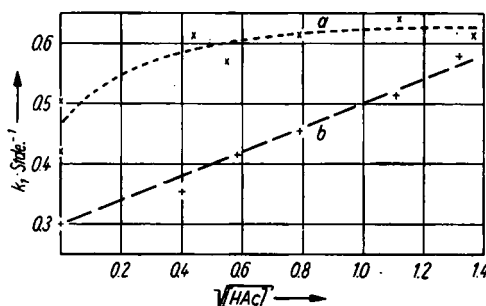
Abbild. 1. Zersetzung von 2.4.6-Trimethyl- β,β -diphenyl-propiofenon-hydroperoxyd (I) in Benzol bei 80°; — — — mit, ohne Mesitylencarbonsäure

³⁾ J. Rigaudy, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 1993 [1948]; s. auch R. Criegee, Fortsch. chem. Forsch. 1, 3, 511.

⁴⁾ R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1799 [1939]; s. auch R. Criegee, Fortsch. chem. Forsch. 1, 3, 539.

katalytisch. Der wirksame Katalysator ist dabei die Mesitylencarbonsäure; bei Zusatz von Mesitylencarbonsäure oder einer anderen Säure verschwindet die Induktionsperiode.

Da Säurekatalysen in unpolaren Lösungsmitteln keinen einfachen Gesetzen gehorchen und da die Zersetzung in Benzol auch nicht den Bedingungen der Ketonoxydation entsprach, wurden Zersetzungsversuche in Cyclohexanonlösung bei verschiedenen Zusätzen von Essigsäure angestellt. Die Zersetzung des 2.4.6-Trimethyl- β,β -diphenyl-propiofenon-hydroperoxyds verlief unter diesen Bedingungen nach der I. Ordnung (Abweichungen im Sinne einer Autokatalyse zeigten sich nur, wenn ohne Essigsäurezusatz gearbeitet wurde) und lieferte die äquivalente Menge Säure. Die Zersetzungsgeschwindigkeit stieg bei Zusatz von Essigsäure linear mit der Wurzel aus der Säurekonzentration



Abbild. 2. Zersetzungsgeschwindigkeit in Cyclohexanon in Abhängigkeit vom Essigsäurezusatz bei 80° ([HAC] in Mol/l) a) α -Methyl- β,β -diphenyl-propiofenon-hydroperoxyd (IV) b) 2.4.6-Trimethyl- β,β -diphenyl-propiofenon-hydroperoxyd (I)

(Abbild. 2). Bei der Zersetzung des 2.4.6-Trimethyl- β,β -diphenyl-propiofenon-hydroperoxyds handelt es sich also um eine spezifische Wasserstoffionenkatalyse; bei einer allgemeinen Säurekatalyse wäre Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und der Säurekonzentration selbst zu erwarten⁵⁾.

Um zu prüfen, ob dies Ergebnis allgemeine Bedeutung hat, wurde noch die Zersetzung des α -Methyl- β,β -diphenyl-propiofenon-hydroperoxyds⁶⁾ (IV) untersucht. Dieses Peroxyd zersetzt sich in Benzol, Chlorbenzol und Nitrobenzol nur sehr langsam, es zeigt sich keine Beschleunigung der Reaktion durch Säurezusatz und keine Abhängigkeit der RG. von der DK. des Lösungsmittels:

Zersetzung von α -Methyl- β,β -diphenyl-propiofenon-hydroperoxyd
bei 90°

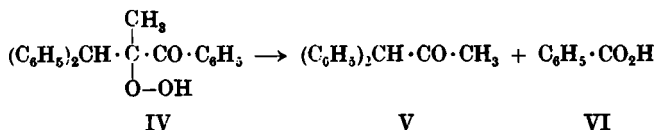
Benzol	$k_1 = 0.083 \text{ Stde.}^{-1}$	Nitrobenzol	$k_1 = 0.030 \text{ Stde.}^{-1}$
Chlorbenzol	$k_1 = 0.083 \text{ Stde.}^{-1}$	Cyclohexanon	$k = 0.932 \text{ Stde.}^{-1}$

Außerdem wird nur wenig Säure gebildet.

⁵⁾ H. Schmid in G. M. Schwab, *Handbuch der Katalyse*, 7. Bd., 1. Hälfte, S. 4, Springer-Verlag, Wien 1943.

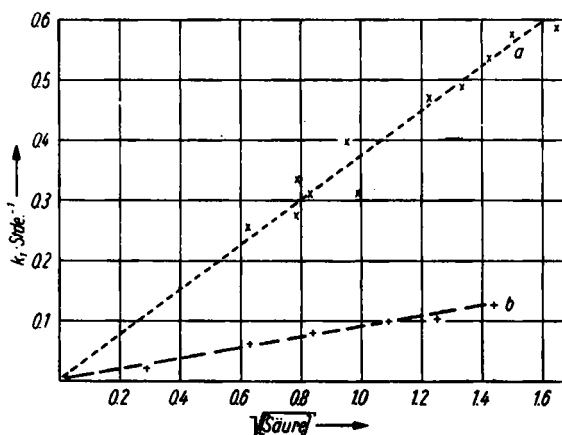
⁶⁾ E. P. Kohler, *Amer. chem. J.* **36**, 534 [1906].

Wenn man die Zersetzung aber in Cyclohexanon als Lösungsmittel durchführt, so steigt die R.G. um eine Größenordnung, und die Reaktion liefert die äquivalente Menge Säure; die Zersetzung des Peroxyds erfolgt in Cyclohexanon also nach der Gleichung:



und liefert α, α -Diphenyl-äceton (V) und Benzoesäure (VI), die beide isoliert werden konnten. Untersucht man die R.G. bei verschiedenen Essigsäurezusätzen, so findet man eine Steigerung mit wachsender Essigsäurekonzentration, die Reaktionsgeschwindigkeit wird aber schon bei 4 % Essigsäurezusatz konstant (Abbild. 2). Daß die Zersetzung durch Säure katalysiert wird, zeigt auch der Verlauf der Zersetzung bei Abwesenheit von Essigsäure, es ergeben sich nämlich starke Abweichungen von der I. Ordnung im Sinne einer Autokatalyse. Die Tatsache, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit weder der Säurekonzentration noch der Wurzel aus der Säurekonzentration proportional ist, läßt sich auf einfache Weise nicht erklären.

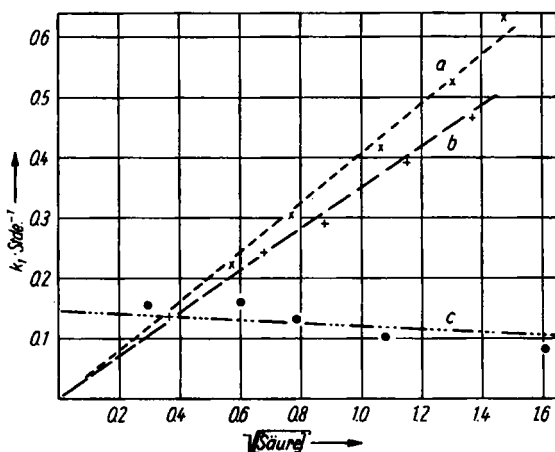
Nachdem die Versuche gezeigt hatten, daß die Zersetzung der Kohlerschen Peroxyde in polaren Lösungsmitteln durch organische Säuren beschleunigt wird, wurde am Beispiel des Primärperoxyds von Cyclohexanon untersucht, ob sich dies Ergebnis verallgemeinern läßt.



Abbild. 3. Zersetzung von α -Hydroperoxyketonen bei 90° ([Säure] in Äquiv./l)**
 a) Cyclohexanon-hydroperoxyd in Cyclohexanon b) Di-*n*-propyl-keton-hydroperoxyd in Di-*n*-propyl-keton

** Es war nicht möglich, die Peroxydlösungen frei von organischen Säuren herzustellen. Jeweils der erste Meßpunkt einer Reihe bezieht sich auf die durch Autoxydation erhaltene Peroxydlösung, die höheren Säurekonzentrationen wurden durch Zugabe von Essigsäure hergestellt.

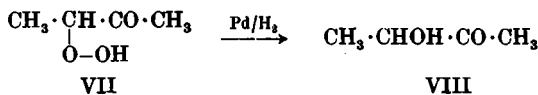
Durch Autoxydation gewonnene Lösungen von Cyclohexanon-hydroperoxyd wurden bei 90° zersetzt, die Zersetzung lieferte die äquivalente Menge Säure und wurde durch Essigsäurezusatz beschleunigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit war der Wurzel aus der Säurekonzentration proportional (Abbild. 3). Ein gleiches Ergebnis wurde bei der Zersetzung der Primärperoxyde von 1-Methyl-cyclohexanon-(2), Methyläthylketon und Di-*n*-propyl-keton erhalten: Die Reaktion lieferte ungefähr die äquivalente Menge Säure (jeweils 75–100% d.Th.), und die Reaktionsgeschwindigkeit war der Wurzel aus der Säurekonzentration proportional (Abbild. 3 und 4).



Abbild. 4. Zersetzung von α -Hydroperoxyketonen ([Säure] in Äquiv./l)** a) Methyläthylketon-hydroperoxyd in Methyläthylketon bei 100° b) 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-hydroperoxyd in 1-Methyl-cyclohexanon-(2) bei 90° c) Diisopropyl-keton-hydroperoxyd in Diisopropyl-keton bei 90°

Als Reaktionsprodukte sind zu erwarten: aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) ε -Keto-önanthsäure⁷⁾, aus Methyläthylketon Acetaldehyd und Essigsäure⁸⁾ und aus Di-*n*-propyl-keton Propionaldehyd und Buttersäure⁹⁾. Diese Verbindungen lassen sich tatsächlich, wie die jeweils zitierten Literaturangaben zeigen, als Hauptprodukte der Oxydation der betreffenden Ketone isolieren.

Daß die titrierbaren Primärperoxyde der Autoxydation von 1-Methyl-cyclohexanon-(2), Methyläthylketon und von Di-*n*-propyl-keton Hydroperoxydstruktur besitzen, wurde durch die Bleitetraacetat-Reaktion der durch Einengen gewonnenen Peroxydkonzentrate bewiesen; das Methyläthylketon-hydroperoxyd (VII) wurde außerdem durch Palladium-Bariumsulfat hydriert und lieferte erwartungsgemäß Acetoin (VIII).



⁷⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 812073, C.1952, 926; Diplomarb. D. Forstmann, Rostock, 1953.

⁸⁾ Franz. Pat. 751160; C. 1933 II, 3194.

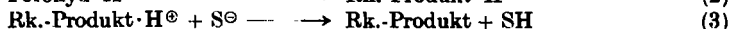
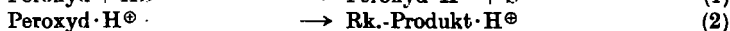
⁹⁾ D. B. Sharp, S. E. Whitecomb, L. W. Patton u. A. D. Moorhead, J. Amer. chem. Soc. 74, 1802 [1952].

Eine Ausnahme machte das Primärperoxyd des Diisopropylketons, das zwar nach D. B. Sharp, L. W. Patton und S. E. Whitcomb¹⁰⁾ auch Hydroperoxydstruktur besitzt und das demgemäß auch eine Sauerstoffentwicklung mit Bleitetraacetat lieferte, das aber bei der thermischen Zersetzung nur etwa 30% d. Theorie an Säure ergab und dessen Zersetzungsgeschwindigkeit durch Essigsäurezusatz nicht erhöht wurde (Abbild. 4). Möglicherweise ist das abweichende Verhalten des Diisopropylketon-hydroperoxyds durch eine sterische Hinderung zu erklären.

Die katalytische Wirkung von organischen Säuren auf die Zersetzung von α -Hydroperoxyketonen erklärt, weshalb es im Falle des Cyclohexanons und auch bei allen anderen hier untersuchten einfachen Ketonen unmöglich ist, das Primärperoxyd durch Destillation in reiner Form zu gewinnen, denn während der Aufarbeitung erfolgt stets eine geringfügige Zersetzung, und die dabei entstehende Säure beschleunigt den Zerfall noch. So ist es verständlich, daß bisher nur die Kohlerschen Peroxyde, die ohne Destillation kristallisiert werden können, und das Di-*n*-propyl-keton-hydroperoxyd, dessen Zersetzung durch Säuren nicht beschleunigt wird, isoliert werden konnten.

Die katalytische Wirkung von Säuren auf die Zersetzung von α -Keto-hydroperoxyden erklärt auch das Auftreten eines Peroxydmaximums bei der Oxydation von Ketonen^{1,9)}. Mit steigendem Oxydationsgrad nimmt die Peroxydkonzentration natürlich nur bis zu einem Wert zu, bei dem Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit der Peroxyde gleich sind. Da nun die Zersetzungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Säuregehalt steigt, die Bildungsgeschwindigkeit dagegen nicht, muß bei hohem Oxydationsgrad die Peroxydkonzentration wieder abnehmen.

Die Proportionalität zwischen R.G. und der Wurzel aus der Säurekonzentration ist, wie oben schon festgestellt, charakteristisch für eine spezifische Wasserstoffionenkatalyse und findet ihre Erklärung in der Annahme, daß von den 3 bei einer Säurekatalyse mindestens vorkommenden Reaktionsschritten



der zweite Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, während der erste zu einem Gleichgewicht führt.

Da bei den beschriebenen Zersetzungsversuchen mit Ketonhydroperoxyden stets (bis auf den Fall des Methyläthylketons) mindestens zwei verschiedene Säuren – die durch Zerfall des Ketonhydroperoxyds gebildete Säure und die zugesetzte Essigsäure – vorhanden waren, ist bei genauer Durchrechnung eine kompliziertere Abhängigkeit der R.G. von der Säurekonzentration zu erwarten ($k = \text{prop. } \sqrt{K_1 [\text{HS}_1] + K_2 [\text{HS}_2]}$). Wenn hier innerhalb der Fehlergrenze eine einfache \sqrt{C} -Abhängigkeit gefunden wurde, so liegt das daran, daß die Konzentration der ursprünglich vorhandenen Säure stets klein war gegenüber der der zugesetzten Essigsäure und daß die Dissoziationskonstanten der in Betracht kommenden Säuren (außer im Falle der Kohlerschen Peroxyde, in dem aber die Konzentration der anfänglich vorhandenen Säure gleich Null war) in der gleichen Größenordnung wie die der Essigsäure liegen.

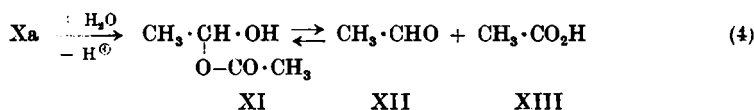
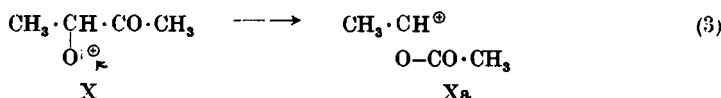
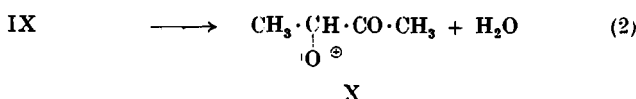
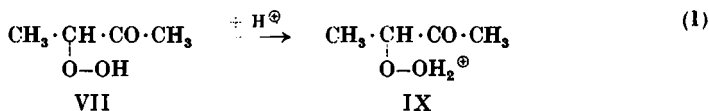
$$k \sim \text{prop. } \sqrt{[\text{HS}_1] + [\text{HS}_2]}$$

Wenn man die einzelnen Reaktionsschritte strukturmäßig näher formulieren will, so liegt es nahe, die Anschauungen von F. H. Seubold und W. E. Vaughan¹¹⁾ über die säurekatalysierte Zersetzung von Cumolhydroperoxyd und

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 5600 [1951].

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 3790 [1953]; s. auch R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. **560**, 127 [1948].

anderen einfachen organischen Hydroperoxyden auf die α -Hydroperoxyketone zu übertragen. Die Reaktion würde im Falle des Methyläthyl-keton-hydroperoxyds dann folgendermaßen verlaufen (die hier formulierten Ionen treten wahrscheinlich nicht frei auf; bei den ionoiden Strukturen handelt es sich um Übergangszustände):



Der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre dann wohl der 2. oder 3., nach Seubold und Vaughan sind diese beiden Reaktionsschritte vielleicht zu einem einzigen verkoppelt. Der entscheidende Schritt der Zersetzung ist zweifellos die Wanderung des Acylrestes vom Kohlenstoff an den Sauerstoff und die damit verbundene Auffüllung des Elektronensextetts am Sauerstoff. Prinzipiell können alle am Kohlenstoff sitzenden Gruppen wandern, offensichtlich ist bei dieser Reaktion aber die Beweglichkeit des Acylrestes wesentlich größer als die von Wasserstoff oder Alkyl.

Daß der Acylrest bei der säurekatalysierten Zersetzung von Hydroperoxyden besonders leicht wandert, ergibt sich auch aus der Tatsache, daß α -Keto-hydroperoxyde schon durch organische Säuren, einfache Alkylhydroperoxyde dagegen erst durch starke Säuren (Schwefelsäure, Perchlorsäure oder Toluolsulfonsäure) zersetzt werden^{11,12}).

In diesem Zusammenhang ist interessant, daß bei der Oxydation von Ketonen mit Persäuren, in deren Verlauf wahrscheinlich auch eine ionoide Peroxydumlagerung eintritt¹³), Acylgruppen ebenfalls leichter wandern als Alkylgruppen; denn 1.2-Diketone liefern dabei Säureanhydride¹⁴).

Bei den meisten einfachen Hydroperoxyden steht bekanntlich die radikalische Zersetzung im Vordergrund, die durch Schwermetallsalze beschleunigt wird. Es war deshalb von Interesse, auch die Zersetzung von α -Hydroperoxy-

¹²) M. S. Kharasch u. Mitarbb., J. org. Chemistry 16, 128, 150 [1951].

¹³) R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 560, 131 [1948]; W. v. E. Doering u. E. Dorfman, J. Amer. chem. Soc. 75, 5595 [1953].

¹⁴) P. Karrer u. L. Schneider, Helv. chim. Acta 30, 859 [1947]; P. Karrer u. Th. Hohl, Helv. chim. Acta 32, 1932 [1949].

ketonen in Gegenwart von Schwermetallsalzen zu untersuchen. In allen Fällen zeigte sich eine starke Beschleunigung, in allen Fällen entstand auch Säure; die Menge der entstandenen Säure war aber sehr verschieden.

Zersetzung von α -Hydroperoxyketonen in Gegenwart von 0.01% Mn
als Laurinat

Peroxyd	Lösungsmittel	Temp.	Säure- Konz. Äquiv./l	RG.-Konstante		entstehende Säure % d. Th.
				ohne Mn Stde. ⁻¹	mit Mn Stde. ⁻¹	
2.4.6-Trimethyl- β,β -diphenyl-propio-phenon-hydroperoxyd	Cyclohexanon	80°	0.018	0.310	1.950	28%
Cyclohexanon-hydroperoxyd	Cyclohexanon	90°	0.625	0.267	0.795	82%
Methylcyclohexanon-hydroperoxyd	Methylcyclohexanon	90°	0.132	0.138	0.345	72%
Di- <i>n</i> -propyl-keton-hydroperoxyd	Di- <i>n</i> -propyl-keton	90°	0.089	0.023	0.307	50%
Diisopropyl-keton-hydroperoxyd	Diisopropyl-keton	90°	0.089	0.152	0.530	15%

Es war nicht möglich, die Peroxydlösungen völlig frei von Säure zu gewinnen, die Werte der 4. Spalte geben an, wie hoch bei den Versuchen der Säuregehalt der Peroxydlösungen war. Im Falle des 2.4.6-Trimethyl- β,β -diphenyl-propio-phenon-hydroperoxyds entsteht die Säure während der Zersetzung, der Zahlenwert gibt die mittlere Säurekonzentration bei der Zersetzung an; die RG.-Konstante des unkatalysierten Versuches bezieht sich auf diese mittlere Säurekonzentration.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Peroxyde bzw. der Peroxydlösungen

2.4.6-Trimethyl- β,β -diphenyl-propio-phenon-hydroperoxyd (I) wurde nach Kohler dargestellt²⁾. Aus 10 g 2.4.6-Trimethyl- ω -benzal-acetophenon Ausb. etwa 10 g von 90-proz. Reinheit (nach jodometrischer Titration). Ein sehr reines Produkt läßt sich durch Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther erhalten (Reinheit 98–100% nach jodometrischer Titration). Schmp. 117°.

0.5 g des Peroxyds gaben bei der Zersetzung mit überschüss. Bleitetraacetat in Eisessig 20 ccm Sauerstoff (red. auf Norm.-Bed.), entspr. 60% d. Theorie.

α -Methyl- β,β -diphenyl-propio-phenon-hydroperoxyd (IV) wurde analog dargestellt⁴⁾. Schmp. 127°; Reinheit 95–96% nach jodometrischer Titration.

Bei der Bleitetraacetatprobe in Eisessig entwickelte das α -Methyl- β,β -diphenyl-propio-phenon-hydroperoxyd nur sehr wenig Sauerstoff:

0.850 g des Peroxyds ergaben 5.0 ccm O₂ (9% d. Th.)

1.629 g „ „ „ 6.5 ccm O₂ (6% d. Th.)

Cyclohexanon-, 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-, Methyläthylketon-, Di-*n*-propyl-keton- und Diisopropyl-keton-hydroperoxyd: Lösungen dieser Peroxyde in den betreffenden Ketonen wurden durch Oxydation der Ketone mit Sauerstoff in flüssiger Phase erhalten.

Über die Reaktionsbedingungen gibt folgende Tafel Auskunft:

Keton	Oxydat.- Temp.	Zeit (Std.n.)	Peroxyd Mol/l	Säure Äquivv./l
Cyclohexanon ¹⁾	100°	7	0.095	0.445
1-Methyl-cyclohexanon-(2) ..	85°	6	0.102	0.086
Methyläthylketon	120°/2 atü	10	0.037	0.029
Di-n-propyl-keton	110°	6	0.055	0.090
Diisopropyl-keton	85°	8	0.214	0.148

Die Peroxydlösungen konnten durch Vakuumdestillation (im Fall des 1-Methyl-cyclohexanons-(2) und des Cyclohexanons nach vorheriger Extraktion der Säure mit Na₂CO₃- oder Na₂HPO₄-Lösung) konzentriert werden. Die Konzentrate gaben mit überschüss. Bleitetraacetat in Eisessig eine Sauerstoffentwicklung.

Keton	Konzentrat		Sauerstoffentwicklung
	Säure Äquivv./l	Peroxyd Mol/l	
Cyclohexanon ¹⁾	1.120	0.768	43% d. Th.
1-Methyl-cyclohexanon-(2) ..	0.221	0.655	40% „ „
Methyläthylketon	0.428	0.695	34% „ „
Di-n-propyl-keton	0.466	0.387	15% „ „
Diisopropyl-keton	1.210	1.781	48% „ „

Hydrierung von Methyläthylketon-hydroperoxyd

Ein Konzentrat von Methyläthylketon-hydroperoxyd mit einem Säuregehalt von 1.49 Äquivv./l und einem Peroxydgehalt von 0.77 Mol/l wurde in Methanol bei Anwesenheit eines Pd/BaSO₄-Katalysators¹⁵⁾ hydriert. 10 ccm des Konzentrates nahmen im Mittel aus 4 Versuchen 130 ccm Wasserstoff (red. auf Norm.-Bed.) auf, entspr. 75% d. Theorie. Ein Hydrierungsansatz, der insgesamt 900 ccm Wasserstoff aufgenommen hatte (das entspricht ca. 3.5 g Acetoin als Reduktionsprodukt), wurde durch Destillation aufgearbeitet und ergab 3 g Acetoin vom Siedebereich 125–130°. Semicarbazon Schmp. 185° (Lit.¹⁶⁾ Schmp. 185°).

C₅H₁₁O₂N₃ (114.2) Ber. N 28.95 Gef. N 28.71

Katalysatoren

Manganlaurinat: Laurinsäure (reinst) wurde mit Natronlauge in Methanollösung gegen Phenolphthalein neutralisiert und dann mit wäßr. Mangan(II)-chlorid-Lösung das Mn-Laurinat gefällt. Nach Absaugen und zweimaligem Auskochen mit Methanol ergab sich ein Produkt vom Mangangehalt 12.65%. Der theoret. Mangangehalt beträgt 12.1%.

Zersetzung der α-Hydroperoxyketone

Die Hydroperoxyketone bzw. ihre Lösungen wurden nach Zusatz der Katalysatoren nach der in der I. Mitteil.¹⁾ beschriebenen Methodik zersetzt. Bei der Bestimmung der Peroxydkonzentration wurde stets soviel Eisessig zugegeben, daß die Lösungen homogen waren; bei Cyclohexanon und Methyläthylketon waren dazu 5 ccm, in allen anderen Fällen 15 ccm Eisessig notwendig. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden graphisch ermittelt.

¹⁵⁾ C. Paal, vergl. C. Weygand, Organisch-Chemische Experimentierkunst, Joh. Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig, 1948.

¹⁶⁾ A. Béhal u. A. Detoeuf, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 158, 1230 [1911]; C. 1912 I, 484.

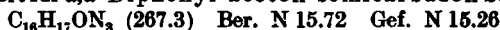
Aufarbeitung der Reaktionsprodukte

2.4.6-Trimethyl- β,β -diphenyl-propiofenon-hydroperoxyd(I): Die Zersetzungsprodukte von I in Benzol wurden aufgearbeitet.

Die benzolische Lösung wurde mit Natriumcarbonatlösung extrahiert. Der alkalische Extrakt ergab beim Ansäuern eine Fällung von Mesitylencarbonsäure; nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser Schmp. 144° ¹⁷⁾, Äquival.-Gew. 164.0 (theoret. 164.19). Die benzolische Phase wurde eingedampft und der Rückstand mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in wäBr. Lösung gekocht. Nach längerem Stehenlassen schieden sich Kristalle von Diphenylacetaldehyd-semicarbazon ab. Schmp. 159 bis 160° (aus Methanol)¹⁸⁾.

α -Methyl- β,β -diphenyl-propiofenon: 10 g α -Methyl- β,β -diphenyl-propiofenon-hydroperoxyd(IV) wurden in 150 ccm Cyclohexanon gelöst, in eine Ampulle eingeschmolzen und 6 Stdn. lang bei 80° zersetzt. Das Zersetzungsprodukt wurde mit 2% KOH unter Zusatz von Phenolphthalein bis zu schwach alkalischer Reaktion extrahiert, der wäBr. Extrakt wurde noch zweimal ausgeäthert und dann mit Salzsäure angesäuert. Die Säure fiel zuerst ölig, wurde aber beim Stehenlassen über Nacht fest. Reinigung durch Umkristallisieren aus 25-proz. Methanol und anschließende Sublimation. Schmp. 118–121 $^{\circ}$; Misch-Schmp. mit reiner Benzoesäure ergab keine Depression.

Die Cyclohexanonphase wurde mit dem äther. Extrakt vereinigt und dann destilliert. Bei 120–170 $^{\circ}$ /1 Torr wurden etwa 4–5 g eines gelblichen Öles erhalten, aus dem in üblicher Weise ein Semicarbazon vom Schmp. 164–167 $^{\circ}$ (aus wenig Äthanol) erhalten wurde. (Literaturwert für α,α -Diphenyl-aceton-semicarbazon Schmp. 165–170 $^{\circ}$ ¹⁹⁾.)



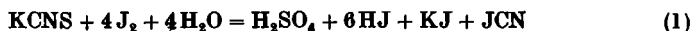
89. B. R. Sant: Jodometrische Thiocyanatbestimmung mit Arseniger Säure

[Aus Banaras Hindu University, Chemistry Department, Banaras (Indien)]

(Eingegangen am 29. Dezember 1954)

Eine einfache volumetrische Methode zur Thiocyanatbestimmung, die auf der Oxydation durch Jod in Gegenwart von Borax-Borsäure-Puffer beruht, wird beschrieben. Das überschüssige Jod wird mit Arseniger Säure zurücktitriert. Die Ergebnisse stimmen mit denjenigen, die mit Hilfe des klassischen Verfahrens nach Volhard erhalten werden, gut überein.

Jod oxydiert Thiocyanat in Gegenwart von Hydrogencarbonat nach folgender Gleichung:



E. Rupp und A. Schiedt¹⁾ bestimmten nach dieser Redox-Reaktion kleine Mengen von Thiocyanaten, indem sie den Überschuß an Jod nach einer $\frac{1}{4}$ Stde. mit Natriumthiosulfat titrierten. A. Thiel²⁾ sah jedoch für diese Reaktion 4 Stdn. vor und titrierte das nicht umgesetzte Jod nach Zerstörung des entstandenen Jodcyans durch Behand-

¹⁷⁾ P. Jannasch u. M. Weiler, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 3446 [1894].

¹⁸⁾ A. Klages u. J. Kessler, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1755 [1906].

¹⁹⁾ MM. Tiffeneau u. Dorlenecourt, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **143**, 127 [1906]; zit. nach Beilstein.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2191 [1902].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2766 [1902].