

b) Aus *Tetraphthenyl-(11)-hydroperoxyd (V)*: 1. mit Kaliumjodid und Eisessig: Man versetzte die Lösung von 5.5g *V* in 100ccm Eisessig mit KJ, entfernte das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat und erhielt so neben ausgefallenem Olefin 1.0g *Peroxyd II* (18% d.Th.).

2. durch thermische Zersetzung: Bei der Destillation von 6g *V* bei 0.5 Torr im Ölbad destillierten bzw. sublimierten unter starker Zersetzung ca. 15% *Dihydroacenaphthen (III)* und 10% *Carbinol VI*, die sich teilweise im Kühler niederschlugen. Nach Extraktion des Destillationsrückstands mit Aceton blieben 15% *Di-tetraphthenyl-(11)-peroxyd (II)* ungelöst zurück. In der vorgesetzten Kühlzelle wurde Wasserstoffperoxyd nachgewiesen.

c) Aus *Tetraphthenol-(11) (VI)*: 5g *VI* wurden mit 25ccm eines Gemisches gleicher Teile Eisessig und Acetanhydrid im Ölbad 1 Stde. auf 130° erwärmt. Das überschüss. Anhydrid wurde mit Wasser versetzt, das ausgefallene Olefin abfiltriert, in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und getrocknet. Blättchen vom Schmp. 36°, durch Autoxydation und Polymerisation leicht zerfließend.

Di-tetraphthenyl-(11)-peroxyd (II) aus V und VI: Gleiche Teile *Carbinol VI* und *Hydroperoxyd V* wurden mehrere Tage auf dem Wasserbad bei 40—45° in einem Glasgefäß erwärmt, die ausgeschiedenen Kristalle mit Methanol abgetrennt und aus Toluol umkristallisiert. Misch-Schmp. mit *II*: 185—186°.

WILHELM TREIBS und KARL-HEINZ SEGEL

ÜBER EINIGE PEROXYDAMMONIAKATE VON α,β -UNGESÄTTIGTEN CYCLOHEXENONEN¹⁾

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 31. Oktober 1956)

Substituierte α,β -ungesättigte 6-Ringketone geben mit H_2O_2 und Ammoniak bzw. Aminen krist. Ammoniakate von Peroxyden, die sich in Gegenwart von Alkali mit einem zweiten Mol. eines α,β -ungesättigten Ketons zu 2 Moll. der Keto-oxido-Verbindungen umsetzen. Hierdurch wird wahrscheinlich gemacht, daß bei der Entstehung von α,β -Oxido-ketonen aus α,β -ungesättigten Ketonen, sowohl mittels H_2O_2 nach E. WEITZ, wie mittels molekularen Sauerstoffs nach W. TREIBS, als Primärprodukte alkaliunbeständige Peroxyde auftreten.

E. WEITZ und A. SCHEFFER²⁾ führten 1921 α,β -ungesättigte Ketone mit alkalischem Wasserstoffperoxyd in alkoholischer Lösung in α,β -Oxido-ketone über. Sie formulierten diese Reaktion als 1.4-Addition über ein cyclisches Peroxyd. W. TREIBS³⁾ wies bei der Autoxydation α,β -ungesättigter 6-Ringketone in alkalisch-alkoholischer Lösung je nach den Versuchsbedingungen die Entstehung der gleichen α,β -Oxido-ketone oder deren unter Laugeeinfluß entstandenen Abwandlungsprodukte nach.

1935 gelang W. TREIBS⁴⁾, als er statt alkoholischer Lauge alkoholische NH_3 -Lösung verwandte, die Überführung des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5) durch H_2O_2 in

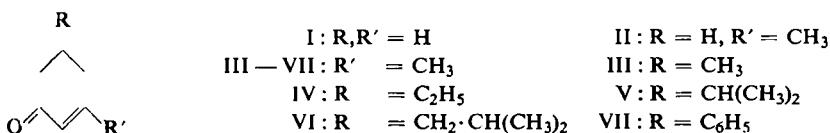
¹⁾ W. TREIBS, Vortragsreferat, Chem. Techn. 6, 55 [1954]. Chimia [Zürich] 10, 263 [1956]; K.-H. SEGEL, Dissertat. Leipzig 1955. ²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2327 [1921].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 63—68 [1930—1935].

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1049 [1935].

ein krist. Ammoniakat der Bruttoformel (Keton + O₂ + NH₃), das sich mit der molaren Menge des Ausgangsketons in alkalisch-alkoholischer Lösung zu 2 Moll. α,β -Oxido-keton umsetzte. Der Gesamtlauf entsprach also der Werrzschen Reaktion.

Um den Geltungsbereich dieser Umsetzung und die Konstitution der peroxydischen Ammoniakate zu ermitteln, verwandten wir einerseits statt NH₃ die verschiedenartigsten Amine, andererseits statt 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) ähnliche 6-Ringketone, die nach E. KNOEVENAGEL⁵⁾ leicht zugänglich sind. Aus unsubstituierten Cyclohexen-(1)-on-(3) (I) erhielten wir bisher keine kristallisierten Peroxydammoniakate. Daß die Methylgruppe in β -Stellung zur Ketogruppe ohne größeren Einfluß ist, zeigte das Verhalten des 1-Methyl-cyclohexen-(1)-ons-(3) (II). Zwar schied es mit Ammoniak sowie Methylamin und H₂O₂ nur geringe Mengen sehr zersetlicher Kristalle ab, jedoch mit höheren primären Aminen (Äthyl- , n-Propyl-, n-Butyl-, n-Octadecyl-, n-Cyclohexyl-, n-Benzylamin) in befriedigenden Ausbeuten kristallisierte peroxydische Ammoniakate, deren Zusammensetzung (Keton + O₂ + RNH₂) dem ersten von W. TREIBS erhaltenen kristallisierten Ammoniakat⁴⁾ entsprach. Wir prüften bisher die nach KNOEVENAGEL erhaltenen homologen 1-Alkyl-3-methyl-cyclohexen-(3)-one-(5) III—VII.



Im Gegensatz zu dem bereits untersuchten III gab trotz vielfacher Abwandlungen der Bedingungen merkwürdigerweise keines der Homologen IV—VII ein kristallisiertes Produkt mit H₂O₂ und NH₃, in allen Fällen aber mit den primären Aminen, zum Teil in guten Ausbeuten; nicht wiederum mit Anilin, mit sekundären Aminen (Dimethyl-, Diäthylamin, Piperidin) und mit Triäthylamin. Nur V, als vorerst einzige Ausnahme, lieferte mit Diäthylamin und H₂O₂ ein krist. Peroxydammoniakat.

Die bisher dargestellten 40 Vertreter dieser neuartigen peroxydischen Verbindungsgruppen zeigen die gleichen Eigenschaften wie die von W. TREIBS³⁾ erstbeschriebene Verbindung: Sie sind äußerst leicht zersetzblich, werden bald bräunlich, ihr Schmelzpunkt sinkt, und sie zerfließen an der Luft nach 1—8 Tagen zu verfärbten Ölen, die aus fast 50% der Keto-oxido-Verbindung bestehen. Sie besitzen zum Teil einen eigenartigen süßlich-basischen Geruch, der wohl schon von Zersetzungsprodukten herrührt. Bei langsamem Erhitzen schmelzen sie niedriger als bei schnellem, aber stets unter Zersetzung. Die Schmelzpunkte der Verbindungsreihe des gleichen Ketons mit den homologen aliphatischen Aminen steigen zunächst an und fallen dann ab, wie das Beispiel der Peroxydammoniakate des 1-Äthyl-3-methyl-cyclohexen-(3)-ons-(5) (IV) zeigt:

Keton IV + O ₂ + RNH ₂					
R	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	Benzyl
Schmp. ^o	81—82	99—101	90—91	71	64—65

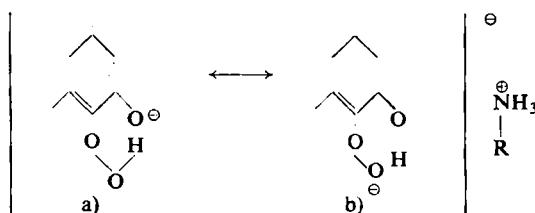
⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 281, 76 [1901]; 288, 323 [1895]; O. WALLACH, ebenda 323, 145 [1902].

Die Peroxydammoniakate der homologen Ketone II bis VII mit dem gleichen Amin zeigen mit Verlängerung der Seitenkette in 1 im allgemeinen ein Ansteigen der Zersetzungspunkte:

	Keton II – VII + O ₂ + C ₂ H ₅ ·NH ₂					
Keton	II	III	IV	V	VI	VII
Schmp.°	59	76	81–82	102–104	79–81	95–96

In Wasser, Säuren und Laugen sind die Peroxydammoniakate nur unter Zersetzung löslich, im Äther sind sie unlöslich. Aus Aceton und Alkohol lassen sie sich mit genügender Vorsicht umkristallisieren. Mit Benzoylchlorid und mit Dimethylsulfat entstanden bisher keine definierten Produkte. Oberhalb von 100° wird Sauerstoff und Ammoniak, bzw. Alkylamin abgespalten. Aus dem entstandenen gelbbraunen Öl konnte durch Vakuumdestillation das betreffende α,β -Oxido-keton in schlechter Ausbeute abgetrennt werden. Bei schnellem Erhitzen oder beim Verbrennen erfolgt lebhafte Zersetzung aber keine Verpuffung.

Über den chemischen Bau der Peroxydammoniakate sind noch keine endgültigen Aussagen möglich. Eine Beteiligung der Carbonylgruppe zu Ketonperoxyden kommt im alkalischen Milieu nicht in Frage. Für die sehr unterschiedliche Bildungstendenz der verschiedenen Vertreter dürften wohl gleichzeitig die Substituenten wie die Enolisierungstendenz der Ketone und die Basizität der Amine verantwortlich sein. Bemerkenswert ist, daß bei der Darstellung der Ammoniakate nach Zusammengabe der Reaktionsteilnehmer stets längere Zeiten (10 bis 20 Min.) bis zum Beginn der Kristallausscheidung vergehen, die zunächst langsam, dann unter Temperaturanstieg immer schneller voranschreitet, was für einen Kettenmechanismus spricht. Für den Reaktionsverlauf ist auch die Beobachtung bedeutungsvoll, daß IV mit Methyl-, Äthyl- sowie n-Propylamin und H₂O₂ bei –20° Kristalle auschied, die etwa die doppelte Menge Sauerstoff enthielten, und die bei 0° unter Sauerstoffabgabe und Erwärmung auf 20° in das gewöhnliche Peroxydammoniakat übergingen. Vielleicht entstehen zunächst Moladdukte des H₂O₂ mit Keton und Amin im Sinne der π -Komplexe von M. J. S. DEWAR⁶⁾. Man kann die kristallisierten Peroxydammoniakate vorerst als Resonanzhybride zwischen dem enolischen (a) und dem peroxydischen Anion (b) etwa im Sinne folgender beider Formeln auffassen, wobei vielleicht noch die Stabilisierung durch eine Protonbrücke mitwirkt:



Die bereits von W. TREIBS⁴⁾ angegebene Umsetzung von 1 Mol. Peroxydammoniakat des 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5) mit 1 Mol. Ausgangsketon zu 2 Moll. α,β -

6) J. chem. Soc. [London] 1946, 406.

Oxido-keton durch alkoholische Lauge ließ sich fast quantitativ auch mit den beschriebenen Amin-Komplexen verwirklichen. Damit dürfte zugleich bewiesen sein, daß die Überführung der α,β -ungesättigten Ketone zu α,β -Oxido-ketonen nach WEITZ mit H_2O_2 ¹⁾ und nach TREIBS mittels molekularen Sauerstoffs²⁾ ganz analog über laugenunbeständige Peroxyde verläuft. Weitere Untersuchungen über die Konstitution der Peroxydammoniakate und ihre Überführung in beständigere peroxydische Verbindungen sind im Gange.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Hydroperoxydammoniakate

Zur auf -10° abgekühlten Lösung von 5ccm Keton und 4ccm Amin in 10ccm Methanol wurde im Verlaufe von 20 Min. 10ccm 30-proz. H_2O_2 tropfenweise gegeben, so daß 0° nicht überschritten wurde. Aus der nun gelb bis braun gefärbten Lösung schieden sich allmählich weiße Kristalle ab, die abgesaugt und zweimal mit Äther von -5° gewaschen wurden. Nach 1 bis 2 stdg. Trocknen auf Ton i. Vak. wurde der Zersetzungspunkt ermittelt. Im Falle des Ammoniaks wurde dessen höchstkonzentrierte wäßr. Lösung, im Falle des n-Octadecylamins eine gesättigte Methanolösung verwandt. Von den vielen Analysen, die sofort nach Darstellung ausgeführt werden müssen, seien nur einige wenige angeführt.

Kristalle aus *1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und Propylamin:*

$C_{10}H_{19}O_3N$ (201.3) Ber. C 59.7 H 9.5 N 7.0 Gef. C 60.2 H 9.2 N 6.7

Kristalle aus *1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und Methylamin:*

$C_9H_{17}O_3N$ (187.3) Ber. C 57.7 H 9.2 N 7.5 Gef. C 57.8 H 8.8 N 6.5

Kristalle aus *1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und Cyclohexylamin:*

$C_{14}H_{25}O_3N$ (255.3) Ber. C 66.0 H 9.8 N 5.5 Gef. C 65.8 H 9.5 N 5.3

Kristalle aus *1-Äthyl-3-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und n-Butylamin:*

$C_{11}H_{25}O_3N$ (243.3) Ber. C 64.2 H 10.4 N 5.8 Gef. C 64.0 H 10.3 N 5.6

Kristalle aus *1-Isopropyl-3-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und Methylamin:*

$C_{11}H_{21}O_3N$ (215.3) Ber. C 61.4 H 9.9 N 6.5 Gef. C 61.1 H 9.7 N 6.5

Kristalle aus *1-Isobutyl-3-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und Benzylamin:*

$C_{18}H_{27}O_3N$ (305.4) Ber. C 70.8 H 8.9 N 4.6 Gef. C 69.9 H 8.5 N 4.4

Kristalle aus *1-Phenyl-3-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und n-Propylamin:*

$C_{16}H_{23}O_3N$ (277.4) Ber. C 69.2 H 8.4 N 5.0 Gef. C 69.1 H 8.4 N 4.8

Kristalle aus *1-Isopropyl-3-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und Diäthylamin:*

$C_{14}H_{27}O_3N$ (257.3) Ber. C 65.4 H 10.6 N 5.4 Gef. C 65.3 H 10.2 N 5.5

Die Analysen der Kristalle aus Keton und n-Octadecylamin zeigten stets zu niedrige C-Werte.

Die Peroxydammoniakate verbrennen in der Flamme recht lebhaft, zeigen aber keinerlei Neigung zu Explosionen. Ihre wesentlichen Eigenschaften sind bereits im Text beschrieben.