

Tab. 5. Bestimmung des Histidin-Verlustes bei den hydrazinolytischen Endgruppen-Bestimmungen am Rinder-Hämoglobin und Menschen-Globin

Protein		Rinder-Hämoglobin	Menschen-Globin
Hydrazinolysezeit	(Stdn.)	10	14
Proteineinwaage	µMol	0.115	0.109
Histidineinwaage	µMol	0.230	0.230
DNP-Histidin aus Protein und Histidin	µMol *)	0.205	0.199
DNP-Histidin aus Protein	µMol **)	0.108	0.105
DNP-Histidin aus eingewogenem Histidin	µMol	0.097	0.094
Histidin-Verlust	%	58	59
			57

*) Mittelwerte, die bei je 2 Endgruppen-Bestimmungen am Rinder-Hämoglobin mit Zusatz einer gewogenen Menge Histidin erhalten wurden.

**) Berechnet aus den Mittelwerten von Tab. 3 und 4.

HEINRICH HOCK und FRANZ ERNST

Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XXIV¹⁾

Hydroperoxyde aus metallierten Kohlenwasserstoffen, I

Aus dem Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie Clausthal (Harz)

(Eingegangen am 23. April 1959)

Molekularer Sauerstoff reagiert mit Alkylverbindungen des Lithiums, Magnesiums, Zinks, Cadmiums, Bors und Aluminiums primär zu Alkylmetallperoxyden, die sich zu den entsprechenden Alkylhydroperoxyden hydrolysieren lassen. Bei alkali- und magnesiumorganischen Verbindungen verläuft die Umsetzung selbst bei -150° fast momentan. Bei -10 bis $+10^\circ$ kann man aus zink- oder cadmiumorganischen Verbindungen die zugehörigen Hydroperoxyde mit Ausbeuten über 90 % d. Th. erhalten.

Bekanntlich sind die meisten Organometallverbindungen, besonders die der Leichtmetalle, äußerst luftrömpfindlich. So erhält man durch Einleiten von Sauerstoff in Lösungen von Grignard- oder Lithium-Verbindungen, die das Metall am gesättigten Kohlenstoff tragen, nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte im allgemeinen die zugehörigen *Alkohole* in guten Ausbeuten²⁾. Daß sich bei der Einwirkung von Sauerstoff auf metallierte Kohlenwasserstoffe auch organische Peroxyde bilden, wurde bereits 1890 von V. MEYER und R. DEMUTH³⁾ beim Diäthyl-zink bemerkt; jedoch scheint

1) XXIII. Mitteil.: H. HOCK und H. KROPP, Chem. Ber. 92, 1115 [1959].

2) F. RUNGE, Organo-Metallverbindungen, Wissenschaftl. Verl.-Ges., Stuttgart, 1944, S. 138, 299.

3) Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 394 [1890].

diese Beobachtung wieder in Vergessenheit geraten zu sein, da sie in keiner einschlägigen Veröffentlichung mehr erwähnt worden ist. Später fanden H. WUYTS⁴⁾ sowie B. ODDO⁵⁾ bei Alkylmagnesiumverbindungen ein ähnliches Verhalten. Bei der Autoxydation von Phenylmagnesiumbromid vermuteten C. W. PORTER und C. STEEL⁶⁾, daß sich die Grignard-Verbindung in üblicher Weise an die „Doppelbindung“ des Sauerstoffes addiert und das Phenolat sekundär entsteht:



In weiteren Untersuchungen konnte H. WUYTS⁷⁾, jedenfalls bei Alkylverbindungen, diesen Reaktionsverlauf auch glaubhaft machen, indem er bis zu 6% des nach (1) zu erwartenden aktiven Sauerstoffes nachwies, ohne allerdings ein Hydroperoxyd zu isolieren. Es erschien daher möglich, bei der Autoxydation von Alkylmagnesiumhalogeniden durch Anwendung eines Sauerstoff-Überschusses und Arbeiten bei tiefen Temperaturen die Sekundärreaktion (2) zurückzudrängen und die entsprechenden Hydroperoxyde zu erhalten.

Unsere eigenen Versuche auf diesem Gebiet waren bereits abgeschlossen⁸⁾, als eine Arbeit von C. WALLING und S. A. BUCKLER⁸⁾ erschien, die die Autoxydation von metallorganischen Verbindungen eingehend behandelten und zu einer Methode zur Herstellung von organischen Hydroperoxyden entwickelten. Die Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit den unsrigen überein, so daß wir im folgenden unsere Versuche nur so weit bringen, als sie über diejenigen der amerikanischen Autoren hinausgehen.

Entsprechend obigen Überlegungen wurden die Grignard-Verbindungen allmählich in tiefgekühltes, mit Sauerstoff gesättigtes und intensiv gerührtes Lösungsmittel eingebracht und dabei durch einen Stickstoffstrom gegen vorzeitige Oxydation geschützt. So kamen sie erst bei tiefer Temperatur und in gelöster (bzw. äußerst feinteiliger) Form mit Sauerstoff, der ständig eingeleitet wurde, zur Reaktion.

Selbst bei -150 bis -130° verlief die Autoxydation mit außerordentlich hoher Geschwindigkeit. Die Reaktionsprodukte, im allgemeinen weiße, sich allmählich absetzende Niederschläge, wurden noch bei tiefen Temperaturen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Salzsäure hydrolysiert. Die organische Schicht enthielt praktisch die Gesamtmenge der entstandenen magnesiumfreien organischen Verbindungen; Wasserstoffperoxyd wurde nicht bemerkt.

Die Ausbeuten an aktivem Sauerstoff bzw. Hydroperoxyd erhöhten sich bei starker Verdünnung, Erniedrigung der Reaktionstemperatur, mit steigender Molekülgröße und bei Verlagerung des Metalls von einem primären zu einem alicyclischen oder tertiären Kohlenstoffatom (s. Tab. 1). Diese Faktoren begünstigen auch sonst die Beständigkeit von Hydroperoxyden. Magnesiumbromide ergaben geringere Ausbeuten als -chloride. Als Lösungsmittel wird statt Benzin besser Äther verwendet (s. Tab. 2).

⁴⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **148**, 930 [1909].

⁵⁾ Gazz. chim. ital. **50** II, 268 [1920].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **42**, 2650 [1920].

⁷⁾ Bull. Soc. chim. Belgique **36**, 222 [1927].

⁸⁾ Vgl. Jahresbericht unseres Instituts vom 7. 5. 1953 gemäß Gesetz Nr. 23 der Militärregierung.

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 4372 [1953]; **77**, 6032 [1955].

Nach den Lithium- und Grignard-Verbindungen untersuchten wir noch das Verhalten sonstiger metallorganischer Verbindungen gegenüber Sauerstoff.

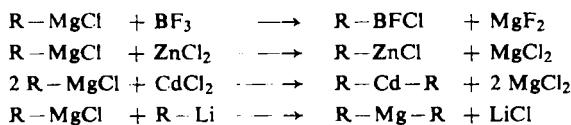
Tab. 1. Hydroperoxyde aus Alkylmagnesiumhalogeniden
äther. Grignard-Lösung: 100 ccm; vorgelegtes Lösungsmittel: 200 ccm Benzin; Zugabedauer: 1 Stunde

Alkyl-Mg-Halogenid	Mol	Temperatur °C	Hydroperoxyd % d. Th.
tert.-Butyl-MgCl	0.1	- 75	84
Cyclohexyl-MgCl	0.1	- 75	69
Cyclohexyl-MgCl	0.1	- 110	83
Isoamyl-MgCl	0.1	- 75	48
Isoamyl-MgCl	0.1	- 110	67
Isoamyl-MgCl	0.1	- 150	74
Isoamyl-MgBr	0.1	- 75	10
n-Butyl-MgCl	0.1	- 75	58
n-Butyl-MgCl	0.02	- 70	80
Benzyl-MgCl	0.1	0	5
Benzyl-MgCl	0.1	- 75	30
Benzyl-MgCl	0.033	- 75	36
Benzyl-MgBr	0.1	- 75	14

Tab. 2. Autoxydation von Butylmetall-Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln
Butyl-Li- bzw. -MgCl-Lösung: 50 ccm; Zugabedauer: 45 Min.

Verbindung	Konz. Mol/l	gelöst in	vorgelegt (200 ccm)	Temp. °C	Hydroperoxyd % d. Th.
RLi	0.98	Benzin	Benzin	-75	28.5
	0.74	Äther	Äther	-75	31.5
	1.15	Äther	Benzin	-75	56.0
RMgCl	1.15	Äther	Äther	-75	67.5
	0.9	Tetrahydrofuran	Tetrahydrofuran	-75	70.0
	1.15	Äther	Äther + CO ₂	-80	41.5

Durch Umsetzung von Alkylmagnesiumchloriden mit den entsprechenden wasserfreien Metallhalogeniden sowie mit Butyl-lithium ließ sich eine Reihe von Alkyl-Metall-Verbindungen bequem erhalten:



Butyl-zinkchlorid fiel in Form einer feinteiligen Suspension an, die übrigen metallorganischen Verbindungen waren in Äther gut löslich.

Während bei den Dialkyl-magnesium-, Zink- und Cadmium-Verbindungen der Gehalt der Lösung bzw. Suspension, wie bei den Grignard-Verbindungen, aus der zur Neutralisation benötigten Säuremenge ermittelt wurde, war dies bei den übrigen metallorganischen Verbindungen nicht möglich. Bei Butyl-lithium, dessen ätherische Lösung von der Herstellung her beträchtliche Mengen Lithiumäthylat enthielt, ergab sich der Gehalt aus der Differenz

zwischen Gesamt-Säureverbrauch und dem Verbrauch nach Umsetzung mit Benzylchlorid, das nur mit Butyl-lithium reagiert⁹⁾. Bei der Aluminium-Verbindung errechnet sich der Gehalt aus der Umsetzung mit überschüssigem Brom bzw. Jod¹⁰⁾, nach



mit 0.9 bzw. 0.43 Mol/l., aus der Gasentwicklung bei Behandlung mit Wasser mit 0.9 Mol/l.; entsprechend der verwendeten Grignard-Verbindung sollten 1.0 Mol/l. vorhanden sein. Die Bruttoformel $\text{C}_4\text{H}_9-\text{AlCl}_2$ entspricht demnach zwar dem Gehalt der Lösung an C-Al-Bindungen; diese müssen jedoch in unterschiedlich reaktiver Form entweder in verschiedenartigen Molekülen oder in einheitlich komplexen Molekülen vorliegen, eventuell unter Einbau von Magnesiumchlorid, das wider Erwarten nicht ausgefallen war. Die Alkyl-Borverbindung reagierte nicht mit Brom oder Jod, ihr Gehalt wurde der verwendeten Grignard-Verbindung entsprechend angenommen.

Bei der Autoxydation der Zink- und Cadmium-Verbindungen wurden, trotz relativ hoher Temperaturen ($0-10^\circ$), ausgezeichnete Hydroperoxyd-Ausbeuten erhalten (s. Tab. 3).

Tab. 3. Autoxydation von eintropfenden Alkyl-Metall-Verbindungen
Äther-Lösung bzw.-Suspension: 50 ccm; vorgelegtes Lösungsmittel: 200 ccm Äther;
Zugabedauer: 45 Min.

Verbindung	Konz. Mol/l.	Temperatur °C	Hydroperoxyd % d. Th.
Butyl-Li	0.74	-75	31
Butyl-MgCl	1.15	-75	67
Butyl-Mg-Butyl	0.9	-75	59
Butyl-ZnCl	0.96	-75 bis -25	90
Butyl-ZnCl	0.96	-20	93
Butyl-ZnCl	0.96	0	92
Butyl-ZnCl	0.96	+15	78
Butyl-Zn-Butyl	0.5	0	88
Butyl-CdCl	0.5	+10	94
Butyl-Cd-Butyl	0.5	0	95
Butyl-BFCl	0.5	+10	50
Butyl-AlCl ₂	1.0	-50	10
Butyl-AlCl ₂	1.0	0	9
n-Octyl-CdCl	0.5	0	90
Benzyl-CdCl	0.5	-5	86

Außerdem wurde eine Vereinfachung der Arbeitsweise dadurch erreicht, daß die metallorganische Verbindung von vornherein in das Reaktionsgefäß hineingegeben wurde, statt daß man sie wie bisher während der Autoxydation allmählich eintropfen ließ. Bei genügend tiefen Temperaturen (rd. -50°) lagen dann die Ausbeuten ebenfalls nahe 100 % d. Th. (s. Tab. 4).

Bei höheren Temperaturen (-30°) ist diese Arbeitsweise jedoch nur für relativ kleine Ansätze geeignet. Die Verwendung von Zink- und Cadmium-Verbindungen

⁹⁾ R. A. BENKESER und H. GILMAN in „Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer)“ Bd. 9, S. 614; Interscience Encyclopedia, Inc. New York 1954.

¹⁰⁾ Für Grignard-Verbb. empfohlen von P. JOLIBOIS, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **155**, 213 [1912].

bringt also, entgegen der Ansicht von WALLING und BUCKLER⁸⁾, entscheidende Vorteile.

Tab. 4. Autoxydation von vorgelegtem Butyl-zinkchlorid

äther. Butyl-ZnCl-Lösg. ccm	ZnCl-Konz. Mol/l	Temp. °C	O ₂ l/Stde.	hydrolysiert nach Stdn.	Hydro- peroxyd % d. Th.
170	0.2	-50	30	2.5	94
170	0.2	-20	1.5	0.75	6
20	0.5	-20	3	0.25	75

Da die hier erhaltenen Hydroperoxyde bereits beschrieben sind^{10a)}, wurde auf eine Ermittlung der physikalischen Daten verzichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Metallorganische Verbindungen

Die *Grignard-Verbindungen* und *Butyl-lithium* wurden nach bekannten Verfahren dargestellt. Dabei wurden Sauerstoff und Feuchtigkeit durch Stickstoff ferngehalten, ebenso bei allen späteren Manipulationen, wie Verdünnen, Umsetzen mit Metallhalogeniden u. dgl. Die Lösungsmittel wurden sorgfältig über Natriumdraht getrocknet.

Aus der *Benzyl-MgCl*-Lösung schied sich im Verlauf einer Woche ein voluminöser Niederschlag aus, anscheinend Magnesiumchlorid, denn der Gehalt der Lösung an basischem Magnesium war unverändert geblieben. Die Verbindung hatte sich also z.T. in bekannter Weise disproportioniert.

Die äther. *Butyl-lithium*-Lösung enthielt 0.26 Mol/l Lithiumäthylat neben 0.74 Mol/l Butyl-lithium.

Dibutyl-magnesium wurde dargestellt durch Vermischen äquivalenter Mengen Butyl-lithium und Butyl-MgCl in Äther. Lithiumchlorid schied sich sofort ab. Die Lösung enthielt kein Chlorid (mit 0.1 n AgNO₃ nach VOLHARD).

Die folgenden metallorganischen Verbindungen zeigten keine Farbreaktion mit Michlers Keton¹¹⁾ und enthielten, soweit feststellbar, die erwarteten Mengen an basischem Metall.

Butyl-zinkchlorid: Vorgetrocknetes ZnCl₂ (1 Mol) wurde im offenen Glaskolben allmählich im Muffelofen auf 350° erhitzt und nach Abkühlung (unter Feuchtigkeitsabschluß) im verschlossenen Gefäß mit rd. 2 Mol Äther geschüttelt, bis alles verflüssigt war. Das Ätherat ist mit überschüss. Äther nicht mischbar.

Zur Darstellung von Butyl-ZnCl wurde entweder Ätherat (1.1 Mol) vorgelegt und äther. Butyl-MgCl (1 Mol) unter Rühren und Außenkühlung mit fließendem Wasser tropfenweise zugefügt oder umgekehrt. Es fiel ein sich nur wenig absetzender Schlamm aus.

Dibutyl-zink: Zum äther. Butyl-MgCl wurde nur 1/2 Mol ZnCl₂-Ätherat gegeben, sonst wie oben.

Butyl-cadmiumchlorid: Feinpulverisiertes Cadmiumchlorid (1.2 Mol, 2 Stdn. bei 250° getrocknet) wurde entweder in Äther suspendiert und wie beim Butyl-ZnCl mit äther. Butyl-

^{10a)} Vgl. C. WALLING und S. A. BUCKLER, I. c. ⁸⁾; H. R. WILLIAMS und H. S. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. 76, 2984, 2987 [1954]; ferner die nachfolgende Mitteilung.

¹¹⁾ H. GILMAN und F. SCHULZE, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 [1925].

MgCl (1 Mol) versetzt, oder es wurde getrocknetes Chlorid in mehreren Portionen zum Butyl-MgCl gegeben, wobei der Äther jedesmal aufschäumte. Die entstandene Suspension wurde absitzen lassen.

n-Octyl-cadmiumchlorid und *Benzyl-cadmiumchlorid* wurden wie Butyl-cadmiumchlorid dargestellt.

Dibutyl-cadmium wurde analog Dibutyl-zink erhalten.

Butyl-borfluorochlorid: 1.1 Mol frisch destilliertes Bortrifluorid-ätherat (Sdp. 126°) wurde wie bisher mit Butyl-MgCl (1 Mol) versetzt. Es fiel ein Niederschlag aus, wahrscheinlich Magnesiumfluorid, denn die Lösung enthielt 85% der berechneten Menge Chlorid. Mit Wasser entstand ein sauer reagierendes Gemisch.

Butyl-aluminiumdichlorid: Aluminiumchlorid (sublimiert, körnig) wurde in mehreren Portionen unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit, Röhren und Kühlen mit fließendem Wasser in Äther gegeben. Das flüssige, dunkelfarbige Ätherat enthielt 480 mg (3.6 mMol) Aluminiumchlorid/ccm (mit 0.1 n AgNO₃ bestimmt).

Es wurde 4 Tage nach Herstellung wie bisher mit der äquimolaren Menge Butyl-MgCl versetzt. Das gesamte Reaktionsgemisch blieb in Lösung. Mit Wasser entstand ein sauer reagierendes Gemisch. Die Gasentwicklung mit Wasser wurde in der Zerewitinoff-Apparatur gemessen; zum Vergleich wurde 1 n äther. Butyl-MgCl ebenso behandelt. Der Jodverbrauch (Überschuß mit 0.01 n Na₂S₂O₃ zurücktitriert) der Verbindung bei Einwirkung von 0.5 n benzol. J₂ entsprach nach 5 Min. einem Gehalt von 0.42, nach 30 Min. 0.425, nach 12 Stdn. 0.50 Mol Butyl-AlCl₂/l; der Bromverbrauch (0.25 n Br₂ in Tetrachlorkohlenstoff) nach 3 Min. 0.81, nach 15 Min. 0.89, nach 12 Stdn. 0.93 Mol/l.

Autoxydation

Apparatur: Als Reaktionsgefäß diente ein zylindrisches, verkorktes Glasgefäß. Zur Kühlung konnte es in ein Dewar-Gefäß gebracht werden, das Kohlensäure-Kältemischung oder flüssigen Stickstoff enthielt. Die Temperatur ließ sich durch Änderung der Kohlensäurekonzentration oder der Eintauchtiefe regeln. Durch den Kork wurden Rührer (es blieb Raum zum Entweichen der Gase), Gaseinleitungsrohr, Thermometer und ein Rohr mit seitlich angeschmolzenem Tropftrichter eingeführt. Durch die oberen Öffnungen von Trichter und Rohr konnte sauerstofffreier Stickstoff eintreten, dessen Druck an einer in konz. Schwefelsäure tauchenden Abzweigung zu erkennen war. Der Sauerstoff durchströmte ein Rotameter zur Messung der Geschwindigkeit und gegebenenfalls eine Kühlfaile, um ein Verstopfen des Einleitungsrohres durch Eis zu vermeiden.

Durchführung bei +10 bis -75°: Tropftrichter und -rohr wurden mit Stickstoff gefüllt, die Lösung der metallorganischen Verbindung einpippettiert und 200 ccm Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß gegeben. Rührer, Gaseinleitungs- und Tropfrohr tauchten ein. Dann wurde unter kräftigem Röhren und Einleiten von Sauerstoff (5 bis 20 l/Stde.) auf die gewünschte Temperatur gekühlt und die Lösung tropfenweise zugegeben. Das Tropfrohr wurde ständig mit Stickstoff (rd. 1 l/Stde.) durchspült, so daß Verstopfungen am Ausgang weitgehend vermieden bzw. am Schwefelsäurestandglas sofort bemerkt und dann beseitigt werden konnten.

Butyl-zinkchlorid wurde mit einer 5-ccm-Pipette dem Vorrat unter Aufrühren der Suspension entnommen und in Abständen von 4-5 Min. in das Reaktionsgefäß gebracht (Pipettenspitze möglichst eintauchend). Die äther. Lösung von Butyl-AlCl₂ wurde ebenfalls einpippettiert, da sie schon bei 0° im eintauchenden Teil des Tropfrohres erstarrte.

Durchführung unterhalb von -75°: In das Dewar-Gefäß wurde flüssiger Sauerstoff gebracht und Propan (200 ccm) in das Reaktionsgefäß kondensiert. Bei Temperaturen über -140° war auch Benzin (Sdp. unter 40°) brauchbar. Im übrigen wurde wie oben verfahren.

Aufarbeitung: Nach Beendigung der Umsetzung wurde auf -50 bis -30° erwärmt (bei höheren Reaktionstemperaturen wurde die Kühlung beibehalten) und unter kräftigem Rühren eine abgemessene Menge 2*n* HCl (10-proz. Überschuß) aus einer Pipette in dünnem Strahl zugegeben. Unter Erwärmung wurde bis zur Entstehung von zwei flüssigen Phasen weiter gerührt. Bei Raumtemperatur (die Hauptmenge des Propans war bis dahin verdampft) wurde die wäßrige Schicht abgetrennt, mit Äther extrahiert und in den vereinigten organischen Lösungen der Gehalt an akt. Sauerstoff bestimmt. Wurden noch vor der Hydrolyse Proben entnommen und titriert, so ergaben sich die gleichen Ausbeuten. Die verbliebenen wäßrigen Schichten enthielten weniger als 1% des Peroxyds. In ihnen ließ sich durch Rücktitration mit Lauge die Gesamtmenge des eingesetzten basischen Metalls ermitteln.

Bei Organo-Magnesiumbromiden färbte sich das zunächst farblose Reaktionsgemisch nach der Hydrolyse schwach gelb. Während des Erwärmens ging die Färbung in ein kräftiges Orange über, verschwand jedoch nach Zugabe einiger Tropfen Thiosulfat oder Stehenlassen über Nacht. Ein Geruch nach Brom war nicht wahrnehmbar. Die metallorganischen Verbindungen waren ohne Jodzugabe hergestellt worden.

Die *Geschwindigkeit der Autoxydation von Butyl-zinkchlorid* war wesentlich geringer: Nach Zugabe der letzten 5 ccm der Suspension wurden dem Autoxydat Proben entnommen und deren Gehalt an akt. Sauerstoff bestimmt: nach 10 Min. bei -75° 14%, 1 Stde. 19%, 2 Stdn. 25%, 3 Stdn. 31% d. Th., nach 6 Stdn. und nach Erwärmung innerhalb von 3 Stdn. auf -25° 90% d. Th. akt. Sauerstoff.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs: Die zu prüfende Substanz bzw. Lösung (0.05 bis 1 mVal akt. Sauerstoff in weniger als 3 ccm) wurde in 20 ccm Eisessig gelöst, im Dunkeln mit 0.5 ccm 45-proz. wäßr. KJ versetzt, 10 Min. im Dunkeln belassen, mit 100 ccm Wasser und 10 ccm Stärkelösung versetzt und mit 0.01*n* Na₂S₂O₃ titriert. Wäßrige Lösungen von Hydroperoxyden wurden mit Natriumchlorid gesättigt (alkalische nach der Neutralisation), mit Äther extrahiert und die Extrakte titriert.

Bei Abwesenheit starker Säuren oder größerer Mengen Wasser lag der Blindwert unter 0.2 ccm 0.01*n* Na₂S₂O₃, so daß sich besondere Vorkehrungen zur Fernhaltung von Luft erübrigten. Im allgemeinen war der Endwert bereits nach 5 Min. erreicht; tert.-Butylhydroperoxyd wurde erst nach 45 Min. titriert.

Darstellung von Hydroperoxyden

1. *Bei kleineren Mengen, unter Tiefkühlung:* Die nach bekannten Verfahren erhältliche Organo-Alkali- oder Grignard-Verbindung (1 Mol) wird mit Äther auf weniger als 0.5*l* verdünnt, bei 0° unter Stickstoff mit feingepulvertem, getrocknetem Cadmiumchlorid (1.1 Mol) in mehreren Portionen versetzt und verrührt. Nach Beendigung der Umsetzung (mit Michlers Keton kontrollierbar¹¹⁾) wird unter Stickstoff auf -50° gekühlt (eventuell durch Einbringen von wasserfreier fester Kohlensäure), unter kräftigem Rühren Sauerstoff (10 bis 50 l/Stde.) eingeleitet, die Temperatur bei -50° gehalten und der Fortschritt der Reaktion durch Bestimmung des aktiven Sauerstoffs verfolgt. Gegebenenfalls kann die Temperatur zur Beschleunigung der Autoxydation erhöht werden. Wenn der Aktiv-Sauerstoff-Gehalt nicht mehr zunimmt, gibt man unter kräftigem Rühren 2*n* HCl (1.1 Mol) in dünnem Strahl hinzu, entfernt die Kühlung und röhrt weiter, bis sich zwei flüssige Phasen erkennen lassen. Die äther. Schicht enthält für gewöhnlich das gesamte Hydroperoxyd; wenn es leicht wasserlöslich ist, empfiehlt sich ein Ausäthern der wäßrigen Schicht.

2. Bei größeren Mengen, ohne Tiefkühlung: Will man bei etwa +10° arbeiten, so setzt man am besten die Ausgangsverbindung (1 Mol) mit 1 Mol Cadmiumchlorid um und verdünnt auf rd. 0.5 Mol/l.; bei 0° kann man statt dessen entweder 1/2 Mol Cadmiumchlorid oder 1.1 Mol Zinkchlorid-ätherat verwenden; bei -15° und tiefer wird im allgemeinen eine Behandlung mit nur 1/2 Mol Zinkchlorid-ätherat genügen. Die metallorganische Verbindung wird entweder in kleinen Portionen mit einer Pipette oder durch einen Tropftrichter oder mit Hilfe von Stickstoffdruck aus dem Vorratsgefäß mit passender Geschwindigkeit in das mit Äther beschickte und gekühlte Reaktionsgefäß gebracht. Gleichzeitig wird stark gerührt, genügend Sauerstoff eingeleitet und die Temperatur tief gehalten. Ist die metallorganische Verbindung nicht völlig gelöst, oder haben sich die ausgeschiedenen Salze (NaCl , LiCl , MgCl_2) zu wenig abgesetzt, so muß auch im Tropftrichter bzw. im Vorratsgefäß gerührt werden. Während der Hydroyse soll die Temperatur nicht über +20° ansteigen, notfalls gießt man auf Eis und säuert an (im übrigen wie unter 1.).

HEINRICH HOCK und FRANZ ERNST

Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XXV¹⁾

Hydroperoxyde aus metallierten Kohlenwasserstoffen, II

Aus dem Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie Clausthal (Harz)
(Eingegangen am 23. April 1959)

Durch Autoxydation von Cyclohexylmagnesiumchlorid, Hexamethylenmagnesiumchlorid und Indenyl-(3)-lithium bei tiefen Temperaturen²⁾ und nachfolgende Hydrolyse wurden die zugehörigen Hydroperoxyde erhalten.

CYCLOHEXYL-HYDROPEROXYD

Cyclohexyl-hydroperoxyd war bei Beginn unserer Arbeiten zwar bereits durch Autoxydation von Cyclohexan gewonnen worden, doch nur mit einer Ausbeute von 0.53% d. Th.³⁾. Inzwischen haben auch C. WALLING und S. A. BUCKLER⁴⁾ das Hydroperoxyd auf dem hier beschriebenen Wege dargestellt. Wir autoxyderten 1.75 und 1.25 n äther. Lösungen von Cyclohexylmagnesiumchlorid bei -75 und -110° und titrierten Ausbeuten von 65 bzw. 79% d. Th., wovon rd. 90% über das Natriumsalz und durch Destillation isoliert werden konnten. Das Filtrat der Peroxyd-Fällung mit konz. Natronlauge enthielt nur Cyclohexanol, dagegen *kein* Cyclohexan, Cyclohexen oder Bicyclohexyl.

Das Hydroperoxyd konnte weder durch Umfällen mit Natronlauge noch durch Destillation völlig rein erhalten werden. Aus Brechpunkt und Dichte von zwei

¹⁾ XXIV. Mitteil.: H. HOCK und F. ERNST, Chem. Ber. 92, 2716 [1959], vorstehend.

²⁾ Die Vorteile der Verwendung von zink- und cadmiumorganischen Verbindungen (vgl. I.c.¹⁾) stellten wir erst nach Abschluß dieser Untersuchungen fest.

³⁾ A. FARKAS und E. PASSAGLIA, J. Amer. chem. Soc. 72, 3333 [1950].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 6032 [1955].