

cenlösung (Nitrobenzol) gibt mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol eine tiefgrüne Farbe; die Reaktion ist sehr empfindlich.

$C_{26}H_{14}$ (326.4) Ber. C 95.67 H 4.33 Gef. C 95.70 H 4.47

Einwirkung von Raney-Nickel

a) auf α,β -Bis-biphenylen-äthylen (III): Etwa 20 g feuchter (Wasser) Raney-Nickel-Schlamm⁸⁾ wurde je 3 mal mit Wasser, Äthanol und Xylol gewaschen und dann mit 1.6 g III in 100 ccm Xylol 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde heiß filtriert und der Nickelschlamm mit 50 ccm Xylol unter Rückfluß ausgezogen. Die vereinigten Xylollösungen wurden i. Vak. zur Trockene gebracht und der gelbliche, kristalline Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat (800 ccm) lieferte in der Kälte farblose Kristalle, Schmp. 108–111° (0.64 g, 39% d. Th.); nach Umkristallisieren aus 75-proz. Äthanol 0.53 g (32% d. Th.) farblose Blättchen von Fluoren, Schmp. 112–114°, Misch-Schmelzprobe. Bei der Wasserdampfdestillation blieben 0.86 g (52% d. Th.) Kristalle des Bifluorenyls-(9.9') (IV) zurück, Schmp. 237–240°; nach Umkristallisieren aus Toluol/Äthanol 0.64 g (39% d. Th.), Schmp. 243–245°, Mischprobe.

Bei einer Wiederholung des Versuches unter sonst gleichen Bedingungen mit nur 8 g Raney-Nickel wurden neben unverändertem Ausgangsmaterial 0.98 g (59% d. Th.) IV und 0.08 g (5% d. Th.) Fluoren erhalten.

b) auf Bifluorenyl-(9.9') (IV): 0.64 g IV wurden mit 20 g gewaschenem Raney-Nickel (siehe oben) in 100 ccm Xylol 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie oben. Mit Wasserdampf übergetrieben wurden 0.18 g (28% d. Th.) Fluoren, nach Umkristallisieren aus 75-proz. Äthanol 0.13 g, Schmp. 111–113°, Misch-Schmelzprobe. Als Rückstand der Wasserdampfdestillation verblieben 0.36 g Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Toluol/Äthanol 0.23 g IV ergaben, Schmp. 243–245°, Misch-Schmelzprobe.

⁸⁾ Präparat der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, der wir für die Überlassung bestens danken.

WILHELM PRITZKOW und HANS SCHAEFER

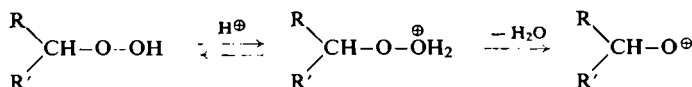
Über die durch Säuren katalysierte Zersetzung der isomeren Hydroperoxy-n-octane

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle und dem
Zentralen Versuchslaboratorium der Leuna-Werke

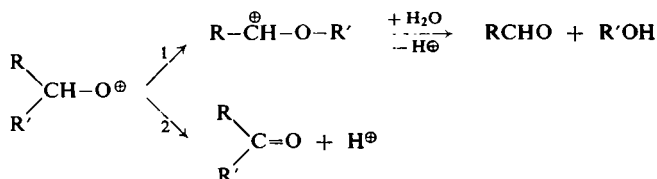
(Eingegangen am 13. Mai 1960)

Die vier isomeren Hydroperoxy-n-octane wurden dargestellt; ihre Zersetzung in Gegenwart von Perchlorsäure wurde untersucht. Der Anteil der Umlagerung an der Gesamtreaktion wurde durch Papierchromatographie der Dinitrophenylhydrazone der entstandenen Carbonylverbindungen bestimmt; er betrug bei den sekundären Hydroperoxyden 4–6%, bei 1-Hydroperoxy-n-octan etwa 0.1%.

Bei der durch starke Säuren katalysierten Zersetzung von sekundären oder primären Hydroperoxyden kann sich das intermediär auftretende ionische oder kryptoionische Zwischenprodukt mit Elektronensextett am Sauerstoff

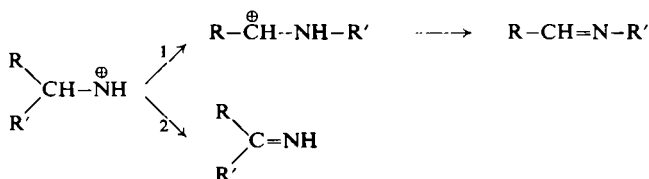


in zweierlei Weise, entweder durch Umlagerung (Weg 1) oder durch Protonabspaltung (Weg 2) stabilisieren.



Während bei der Zersetzung von Aralkylhydroperoxyden Umlagerung und Protonabspaltung in etwa gleichem Maße an der Gesamtreaktion beteiligt sind¹⁾, konnte bei der Zersetzung von rein aliphatischen sekundären Hydroperoxyden eine Umlagerung nicht nachgewiesen werden²⁾, was durch die gegenüber Arylgruppen wesentlich geringere nucleophile Wanderungstendenz von Alkylgruppen erklärt wurde.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß bei der Säurezersetzung von sekundären rein aliphatischen Alkylaziden das Zwischenprodukt mit Elektronensextett am Stickstoff zu 10–30% unter Umlagerung reagiert³⁾:



schien es wünschenswert, die Säurezersetzung sekundärer Alkylhydroperoxyde nochmals zu untersuchen.

Die vier isomeren Hydroperoxy-n-octane und das 3-Hydroperoxy-n-heptan wurden nach der Methode von C. WALLING und S. A. BUCKLER⁴⁾ aus den entsprechenden Chlorverbindungen hergestellt. Die Eigenschaften der Hydroperoxyde sind in Tab. I zusammengestellt.

Die Hydroperoxyde wurden in 0.1 *m* Lösung in Eisessig bei Gegenwart von Perchlorsäure (0.01 *m*) bei 60° zersetzt. Die Reaktion war nach etwa 60 Min. beendet; sie gehorchte keinem einfachen Geschwindigkeitsgesetz²⁾. Das nach der Zersetzung erhaltene Gemisch wurde mit der doppelt molaren Menge an 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt, die Dinitrophenylhydrazone wurden in Benzol aufgenommen und mit n-Heptan/Monomethylformamid chromatographisch getrennt. Eine halbquantitative

1) M. S. KHARASCH, A. FONO und W. NUDENBERG J. org. Chemistry **16**, 128 [1951]; M. S. KHARASCH und J. G. BURT, ebenda **16**, 150 [1951]; E. J. LORAND und E. J. EDWARDS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4035 [1955]; s. auch l.c. 2).

2) W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Chem. Ber. **89**, 2321 [1956].

3) W. PRITZKOW und G. MAHLER, J. prakt. Chem. [4] **8**, 314 [1959].

4) J. Amer. chem. Soc. **75**, 4372 [1953]; **77**, 6032 [1955]; W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 [1956].

Bestimmung war durch Vergleich der Fleckengröße mit der von bekannten Vergleichslösungen möglich.

Es ergab sich, daß das 1-Hydroperoxy-n-octan zu etwa 0.1% und daß die sekundären Alkylhydroperoxyde zu 3–6% unter Umlagerung reagieren und dabei die theoretisch zu erwartenden Aldehyde liefern. Während aus 3- und 4-Hydroperoxy-n-octan und aus 3-Hydroperoxy-n-heptan jeweils zwei Aldehyde entstanden, wurde aus 2-Hydroperoxy-n-octan nur Acetaldehyd gebildet, weil offensichtlich die Methylgruppe ebenso wie bei der BAEYER-VILLIGER-Reaktion⁵⁾ keine nucleophile Wanderungstendenz besitzt.

Die geringe Ausbeute an niederen Aldehyden könnte man dadurch erklären, daß die gebildeten Aldehyde unter den Bedingungen der sauren Hydroperoxydzersetzung zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert werden; daß das nur in geringem Maße der Fall ist, ergab sich bei der Zersetzung von 3-Hydroperoxy-n-octan in Gegenwart von n-Butyraldehyd. Nach Ende der Reaktion waren noch 80% des zugesetzten Butyraldehyds unverändert nachweisbar.

Praktisch dieselben Ergebnisse wie bei der Säurezersetzung in Eisessig und bei anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin wurden auch erhalten, wenn die Säurezersetzung in Gegenwart der doppelt molaren Menge an 2.4-Dinitrophenylhydrazin in Eisessig ausgeführt wurde.

Die bei der Säurezersetzung (bei Abwesenheit von 2.4-Dinitrophenylhydrazin) erhaltenen Carbonylverbindungen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst wurden aus dem Reaktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation isoliert, maßanalytisch bestimmt und als Semicarbazone identifiziert. Die Ergebnisse der Zersetzungsversuche gibt Tab. 2. wieder.

Die vorliegende Arbeit wurde in einem Laboratorium des VEB LEUNA-WERKE „WALTER ULBRICHT“ ausgeführt. Der Werkleitung sowie insbesondere Herrn Dr. S. UNGER danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Hydroperoxyde: Die isomeren Hydroperoxy-n-octane und das 3-Hydroperoxy-n-heptan wurden nach der Vorschrift von W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER⁴⁾ aus den entsprechenden Alkoholen über die Chloride und die Grignard-Verbindungen gewonnen. Von der Arbeitsweise nach W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER wurde bei der Reinigung des 1-Hydroperoxy-n-octans abgegangen; dieses Isomere lieferte beim Verteilen zwischen 10-proz. oder 3-proz. Kalilauge und n-Heptan Emulsionen, die nicht getrennt werden konnten. Das Hydroperoxyd wurde deshalb durch Einrühren in gesättigte Barytlauge als Bariumsalz gefällt, abgesaugt, mit n-Heptan gewaschen und mit 2 n H₂SO₄ in Gegenwart von Chloroform wieder in Freiheit gesetzt.

⁵⁾ S. L. FRIESS und R. PINSON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1302 [1952]; M. F. HAWTHORNE, W. D. EMMONS und K. S. MCCALLUM, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6393 [1958]; W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 [1956].

⁶⁾ Atomrefraktionen und Bindungsinckremente nach J. D'ANS und E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1949; Refraktionsinkrement der O–O-Gruppe (3.70) nach A. RIECHE, Alkylperoxyde und Ozonide, Theodor-Steinkopf-Verlag, Dresden 1931; s. auch N. A. MILAS, D. M. SURGENOR und L. H. PERRY, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1617 [1946].

Die Eigenschaften der dargestellten Hydroperoxyde sind in Tab. 1 zusammengestellt; die theoretischen Molrefraktionen wurden aus Atom- und Bindungssinkrementen berechnet⁶⁾.

Papierchromatographische Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone: Da bei der Chromatographie von Aldehyd- und Keton-dinitrophenylhydrazonen auf mit Dimethylformamid getränktem Papier⁷⁾ keine reproduzierbaren R_F -Werte erhalten wurden, wahrscheinlich weil die Flüchtigkeit des Dimethylformamids noch zu groß ist, trankten wir unser Schleicher & Schüll 2043 b-Papier mit einer 30-proz. Lösung von Monomethylformamid in Methanol, trockneten 15 Min. bei Raumtemperatur, trugen dann die Probe auf und entwickelten absteigend entweder mit n-Heptan/Monomethylformamid (5:1) oder mit Äthylbenzol/Monomethylformamid (4:1). In allen Fällen wurden reproduzierbare R_F -Werte erhalten (Tab. 3). Die Methode ist sehr empfindlich und ermöglicht die Identifizierung und (durch Vergleich der Fleckengröße mit derjenigen bekannter Vergleichslösungen) annähernd quantitative Bestimmung von Carbonylverbindungen bei Auftragung von nur etwa 10^{-5} mmol der 2,4-Dinitrophenylhydrazone.

Tab. 1. Eigenschaften der isomeren n-Octyl-hydroperoxyde

Hydroperoxyd	Sdp. bei $8 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ Torr	n_D^{20}	d^{20}	Molre- fraktion cm ³ /Mol	Analysenwerte		
					C	H	O
1-Hydroperoxy-n-octan	40–44°	1.4314	0.8787	43.11	65.49	12.42	21.99
2-Hydroperoxy-n-octan	39–42°	1.4299	0.8772	43.05	65.49	12.44	22.08
3-Hydroperoxy-n-octan	32–34°	1.4308	0.8823	42.87	65.68	12.49	21.92
4-Hydroperoxy-n-octan	35–37°	1.4297	0.8882	42.51	65.56	12.43	21.86
berechnet für C ₈ H ₁₈ O ₂ (146.2)	—	—	—	42.85	65.71	12.41	21.88
3-Hydroperoxy-n-heptan	32–34°/ 0.3 Torr	1.4266	0.8825	38.42	64.08	12.32	23.87
berechnet für C ₇ H ₁₆ O ₂ (132.2)	—	—	—	38.23	63.59	12.20	24.21

Tab. 2. Carbonylverbindungen aus der Säurezersetzung der Hydroperoxyde

Hydroperoxyd	Carbonylverbindung		Analysen- methode ^{b)}
	Art	Mol % ^{a)}	
1-Hydroperoxy-n-octan	Formaldehyd	0.1	DNPH
	n-Caprylaldehyd	62.2	Dest.
2-Hydroperoxy-n-octan	Acetaldehyd	4	DNPH
	n-Önanthaldehyd	0	DNPH
	Octanon-(2)	80.2	Dest.
	Propionaldehyd	3	DNPH
3-Hydroperoxy-n-octan	n-Capronaldehyd	2	DNPH
	Octanon-(3)	80.7	Dest.
	Butyraldehyd	3	DNPH
4-Hydroperoxy-n-octan	n-Valeraldehyd	3	DNPH
	Octanon-(4)	80.8	Dest.
	Propionaldehyd	3	DNPH
3-Hydroperoxy-n-heptan	n-Valeraldehyd	2	DNPH
	Heptanon-(3)	74.1	Dest.

^{a)} bezogen auf eingesetztes Hydroperoxyd.

^{b)} DNPH: Papierchromatographie der 2,4-Dinitrophenylhydrazone.

Dest.: Wasserdampfdestillation und maßanalytische Bestimmung.

⁷⁾ J. GASPARIC und M. VECERA, Collect. czechoslov. chem. Commun. **22**, 1426 [1957]; E. SUNDT und M. WINTER, Analytic. Chem. **30**, 1620 [1958].

Zersetzung der Hydroperoxyde: 0.01 Mol Hydroperoxyd wurde in 25 ccm 0.01 *m* Perchlorsäure/Eisessig-Lösung gelöst und 2 Stdn. lang auf 60° erwärmt. Nach dieser Zeit war der Peroxydgehalt nahezu auf Null gesunken. Das Reaktionsprodukt wurde mit einer Lösung

Tab. 3. R_F -Werte der 2,4-Dinitrophenylhydrazone auf mit Monomethylformamid getränktem Papier Schleicher & Schüll 2043 b in den Lösungsmittelsystemen

I: n-Heptan/Monomethylformamid (5:1) und II: Äthylbenzol/Monomethylformamid (4:1)

Carbonylverbindung	I	II	Carbonylverbindung	I
2,4-Dinitrophenylhydrazin	0	0.22	n-Önanthaldehyd	0.44
Formaldehyd	0.05	0.59	n-Caprylaldehyd	0.52
Acetaldehyd	0.08	0.71	Heptanon-(3)	0.70
Propionaldehyd	0.13	0.80	Octanon-(2)	0.70
n-Butyraldehyd	0.18	—	Octanon-(3)	0.80
n-Valeraldehyd	0.25	—	Octanon-(4)	0.80
n-Capronaldehyd	0.33	—		

Tab. 4. Eigenschaften der Semicarbazone aus den Zersetzungsprodukten der Hydroperoxyde

Hydroperoxyd	Semicarbazone aus dem Produkt der sauren Zersetzung Schmp. ⁹⁾ °C	Analysenwerte		
		C	H	N
1-Hydroperoxy-n-octan	101	58.31	10.43	22.39
2-Hydroperoxy-n-octan	122	58.58	10.23	22.53
3-Hydroperoxy-n-octan	113	58.68	10.41	22.65
4-Hydroperoxy-n-octan	94	58.56	10.25	22.07
ber. für C ₉ H ₁₉ N ₃ O (185.3)		58.34	10.34	22.68
3-Hydroperoxy-n-heptan	101	56.02	9.96	24.73
ber. für C ₈ H ₁₇ N ₃ O (171.2)		56.11	10.01	24.54

von 0.02 Mol 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 30 ccm Methanol und 4 ccm 70-proz. Perchlorsäure gemischt: nach 2 Stdn. wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und dreimal mit je 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformextrakte wurden mit 10 ccm Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und auf 50 ccm aufgefüllt. Von der so erhaltenen Chloroformlösung wurden zur Chromatographie 5–20 cmm auf das vorher imprägnierte Papier aufgetragen.

Zersetzung der Hydroperoxyde in Gegenwart von 2,4-Dinitrophenylhydrazin: 0.01 Mol 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 40 ccm Eisessig und 3 ccm 70-proz. Perchlorsäure gelöst, dazu wurde die Lösung von 0.005 Mol des Hydroperoxyds in 10 ccm Eisessig gegeben. Das Gemisch wurde 1 Stde. lang auf 60° erwärmt, anschließend mit 400 ccm Wasser verdünnt und viermal mit je 20 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die Benzolextrakte wurden zweimal mit 10 ccm Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und auf 100 ccm aufgefüllt. Von der Benzol-Lösung wurden zur Chromatographie 10–30 cmm auf das vorher imprägnierte Papier aufgetragen.

Nachweis und Bestimmung der Carbonylverbindungen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst: 0.1 Mol Hydroperoxyd wurden in 100 ccm 0.1 *m* Perchlorsäure (in Eisessig) gelöst und 1 Stde. lang auf 60° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 200 ccm Wasser versetzt und im Wasserdampf destilliert, bis kein Öl mehr überging. Aus dem Destillat wurde das Öl abgeschieden, mit Wasser gewaschen und ausgewogen. Der Gehalt an Carbonylverbindungen wurde maßanalytisch bestimmt⁸⁾, aus dem Ergebnis wurde die Ausbeute an Carbonylver-

⁸⁾ J. MITCHELL JR., Org. Analyses 1, 245 [1953]; s. auch l.c.³⁾.

⁹⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und P. LAUE, Chem. Ber. 90, 485 [1957]; W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. 597, 167 [1956].

bindungen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst berechnet (Tab. 2). Ein Teil des Öls wurde zur Herstellung des Semicarbazons verwendet, die Derivate wurden zweimal aus Chloroform/n-Heptan umkristallisiert. Ihre Eigenschaften zeigt Tab. 4. Die erhaltenen Schmelzpunkte stimmen befriedigend mit den Literaturangaben überein⁹⁾.

WILHELM PRITZKOW und KARL-HEINZ GRÖBE¹⁾

Über die Autoxydation der Monoalkylcyclohexane und die Zersetzung der entstehenden Hydroperoxyde

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle und dem
Zentralen Versuchslaboratorium der Leuna-Werke

(Eingegangen am 13. Mai 1960)

Durch Autoxydation der entsprechenden Kohlenwasserstoffe wurden die Hydroperoxyde von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- und Cyclohexylcyclohexan hergestellt. Die Zersetzung dieser aus verschiedenen Isomeren bestehenden Hydroperoxyde durch Perchlorsäure und durch Co-Stearat wurde untersucht; dabei ergab sich, daß der Anteil des tertiären Hydroperoxyds in dem durch Autoxydation gewonnenen Hydroperoxydgemisch mit steigender Größe der Alkylsubstituenten abnimmt. Bei der Zersetzung des tertiären Hydroperoxyds hat die Spaltung des Cyclohexanringes stets Vorrang vor der Abspaltung der Seitenkette.

Die Autoxydation von Methylcyclohexan bei etwa 100° liefert in guter Ausbeute ein Hydroperoxyd²⁾, dessen radikalische Zersetzung von E. G. E. HAWKINS³⁾ und dessen saure Zersetzung von W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER⁴⁾ untersucht wurden. Hauptprodukte der radikalischen Zersetzung sind 1-Methyl-cyclohexanol und Heptanon-(2), Hauptprodukt der sauren Zersetzung ist Methyl-5-hydroxyamyl-keton; eine Abspaltung der Seitenkette unter Bildung von Cyclohexanon konnte nicht festgestellt werden.

Da die Stabilität von Alkylradikalen in der Reihenfolge Methyl < prim.-Alkyl < sek.-Alkyl < tert.-Alkyl wächst⁵⁾ und da in derselben Reihenfolge auch die nucleophile Wanderungstendenz zunimmt⁶⁾, war zu erwarten, daß bei der Zersetzung von

¹⁾ K. H. GRÖBE, Dissertat. Univ. Halle 1960.

²⁾ K. J. IWANOW und W. K. SAWINOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **59**, 493 [1948]; E. G. E. HAWKINS, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2798.

³⁾ E. G. E. HAWKINS, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2801; E. G. E. HAWKINS und D. P. YOUNG, ebenda **1950**, 2804; K. A. MÜLLER, Dissertat. Univ. Halle 1956.

⁴⁾ Chem. Ber. **89**, 2321 [1956].

⁵⁾ E. W. R. STEACIE, Atomic and Free Radical Reactions, 2. Aufl., S. 94; Reinhold Publishing Corp. New York 1954; A. F. TROTMAN-DICKENSON, Quart. Rev. **VII**, 198 [1953].

⁶⁾ M. F. HAWTHORNE, W. D. EMMONS und K. S. MCCALLUM, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6393 [1958]; P. A. S. SMITH und J. P. HORWITZ, ebenda **72**, 3718 [1950].