

Über das Peroxyd der Cyclohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure)

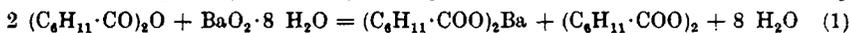
von Fr. Fichter und Walter Siegrist¹⁾.

(26. VIII. 32.)

Die Elektrolyse des cyclohexancarbonsauren Kaliums²⁾ in mit Cyclohexancarbonsäure angesäuerter Lösung³⁾ hatte unter anderen Produkten Dicyclohexyl $C_{12}H_{22}$ geliefert, als Ergebnis einer nach der Kolbe'schen Reaktion eintretenden Kohlenwasserstoffsynthese. Wir haben darum geprüft, ob auch im vorliegenden Fall die intermediäre Bildung eines Di-acyl-peroxyds anzunehmen ist, und zu diesem Zweck das bisher unbekannte Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd dargestellt. Dabei machten wir die interessante Beobachtung, dass das Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd schon bei Zimmertemperatur Kohlendioxyd abspaltet.

1. Darstellung von Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd.

Das seinerzeit von Lumsden⁴⁾ beschriebene Anhydrid der Cyclohexancarbonsäure wurde dargestellt durch zweistündiges Kochen von 150 g wasserfreiem cyclohexancarbonsaurem Natrium mit 60 g Essigsäure-anhydrid und 100 g Benzin (Sdp. 110—130°), Abfiltrieren und Rektifizieren. Sdp._{14 mm} 171°, Ausbeute 93%. Das Anhydrid wurde, in 2—4 Teilen absoluten Äthers gelöst, mit frisch vorbereitetem, gepulvertem Bariumperoxyd-oktahydrat geschüttelt. Nach der Gleichung



entsteht unter schwacher Selbsterwärmung und unter Aufquellen neben dem Peroxyd cyclohexancarbonsaures Barium. Das Peroxyd bleibt gelöst und wird durch rasches Abdampfen des Äthers im Vakuum als schwach und angenehm, leicht fruchtartig riechendes Öl erhalten, das eine ständige geringe Gasentwicklung in feinen Perlenschnüren zeigt.

0,1154 g Subst. verbrauchten 6,54 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$

$C_{14}H_{22}O_4$ Ber. O 6,29%

Gef. „ 4,53%

Peroxydgehalt 72,8%.

Viele Versuche mit wechselnden Mengenverhältnissen und Reaktionszeiten zeigten, dass nur bei raschem Arbeiten ein einiger-

¹⁾ Auszug aus der handschriftlichen Diss. Walter Siegrist, Basel 1932.

²⁾ Helv. 15, 698 (1932).

³⁾ aus welcher gelegentlich beim Zusatz von Petroläther ein saures Salz oder Salzgemisch auskristallisiert, das etwa 3 Mol freie Säure auf 1 Mol Neutralsalz enthält.

⁴⁾ Soc. 87, 92 (1905), Smp. 25°; Sdp. 280—283°.

massen hochprozentiges Peroxyd zu erhalten ist. Vom Bariumperoxyd nimmt man vorteilhaft etwas zu wenig (ca. 93% der ber. Menge); das Trocknen des Peroxyds im Vakuum soll in höchstens 2 Stunden beendet sein, denn der Gehalt an aktivem Sauerstoff nimmt rasch ab, er entspricht nach 20 Stunden vielleicht noch 8% Peroxyd, und nach 3 Tagen wird kein Jod mehr freigemacht.

2. Zersetzung des Di-hexahydrobenzoyl-peroxyds.

Der schon bei Zimmertemperatur unmittelbar nach der Darstellung einsetzende, durch das Auftreten feinsten Gasbläschen erkennbare Zerfall des Peroxyds verläuft unter Entwicklung von Kohlendioxyd und liefert schliesslich einen öligen Rückstand von starkem Estergeruch, von dem sich beim Kochen mit Natriumcarbonatlösung nur wenig auflöst. Grössere Mengen des Peroxyds lassen sich schwer handhaben; eine Portion von 12 g explodierte einmal ohne erkennbare Ursache nach 10 Minuten ruhigen Stehens unter dumpfem Knall.

Wir haben die Zersetzung unter verschiedenen Gesichtspunkten näher untersucht.

a) Abnahme des Gehalts an aktivem Sauerstoff:

	unmittelbar nach der Darstellung	nach 2h	nach 6h	nach 16h
Peroxydgehalt . .	52,3%	26,7%	18,2%	10,7%

b) Kohlendioxydbestimmungen:

3,517 g Peroxyd von 43,1% Gehalt lieferten bei langsamem Luftdurchsaugen 0,275 g CO₂ und hinterliessen 3,14 g Rückstand mit 7,1% Gehalt an Peroxyd. Die Gewichtsabnahme ist mit 0,369 g bedeutend grösser als die Kohlendioxydmenge, es sind also noch andere flüchtige Substanzen entwichen, wie Reste des als Lösungsmittel verwandten Äthers, oder Anteile des entstandenen Esters. Das Entweichen von gasförmigem Sauerstoff findet nur in geringem Masse statt. Direkte Messungen in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Apparatur ergaben, dass nur 10% des Peroxyds Sauerstoff abspalten, während 90% der Substanz unter Verlust von Kohlendioxyd reagieren.

Die 3,517 g ursprünglich angewandter Substanz enthielten 1,5158 g Peroxyd, die 3,148 g Rückstand enthielten noch 0,2235 g Peroxyd, verschwunden sind somit 1,2925 g. Nach der Gleichung



hätten daraus 0,4474 g CO₂ entstehen können, nach der Gleichung

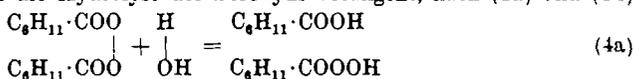


0,2237 g CO₂; die tatsächlich erhaltenen 0,275 g Kohlendioxyd machen etwas mehr als die Hälfte (61,5%) der nach Gleichung (2), oder das 1,23-fache der nach Gleichung (3) berechneten Ausbeute aus. Demnach ist nicht eine reine Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese (Gl. (2)) verlaufen, sondern als Hauptreaktion die Bildung des Esters (Gl. (3)), und daneben in kleinerem Umfang die Kohlenwasserstoffsynthese.

c) Messungen über den zeitlichen Verlauf der Kohlendioxyd- abspaltung.

Sie ergaben, dass am Anfang, bis 5 Stunden nach Versuchsbeginn, die abgespaltene Menge gegenüber der für 1 Mol berechneten zurückbleibt, dass sie dann aber in den folgenden 5 Stunden bedeutend zunimmt. Die anfängliche Verzögerung legt die

Vermutung nahe, dass die Kohlendioxydabspaltung nicht einfach nach Gleichung (3) verläuft, sondern dass ihr die Hydrolyse des Peroxyds vorangeht, nach (4a) und (4b)



3. Die flüssigen Produkte des Zerfalls des Di-hexahydrobenzoyl-peroxyds.

16,1 g der von den verschiedenen Zersetzungsversuchen gesammelten öligen Rückstände wurden mit eiskalter, 10-proz. Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt, um Cyclohexancarbonsäure-anhydrid und Cyclohexancarbonsäure zu entfernen, die von Anfang an dem Peroxyd noch beigemischt oder durch die Sauerstoffabgabe oder durch die Hydrolyse entstanden sein konnten. Das in Natriumcarbonatlösung unlösliche Gemisch von Ester und indifferenten Substanzen wurde einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen und lieferte schliesslich 4 Fraktionen von folgenden Siedepunkten unter 11 mm Druck:

I. 58–60°, 0,4 g; II. 70–72°, 0,5 g; III. 75–125°, Hauptmenge bei 110°, 0,5 g; IV. 133°, 3,7 g.

Fraktion I erwies sich als Cyclohexanol:

4,685 mg Subst. gaben 12,195 mg CO₂ und 4,710 mg H₂O

4,400 mg Subst. gaben 11,465 mg CO₂ und 4,480 mg H₂O

C ₆ H ₁₂ O	Ber. C 71,93	H 12,08%
	Gef. „ 70,98; 71,01	„ 11,25; 11,39%

Fraktion II enthielt noch immer Cyclohexanol; es liess sich kein anderer Stoff sicher daneben isolieren.

Fraktion III wurde erst mit wässriger, dann mit alkoholischer Kalilauge verseift, um den Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure zu entfernen, und gab dann noch 0,15 g farbloses Destillat, das aus fast reinem Dicyclohexyl bestand:

3,650 mg Subst. gaben 11,42 mg CO₂ und 4,300 mg H₂O

5,200 mg Subst. gaben 16,28 mg CO₂ und 6,095 mg H₂O

C ₁₂ H ₂₂	Ber. C 86,66	H 13,34%
	Gef. „ 85,32; 85,38	„ 13,18; 13,11%

Fraktion IV ist nach Geruch, Siedepunkt und Zusammensetzung der Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure::

3,710 mg Subst. gaben 10,15 mg CO₂ und 3,675 mg H₂O

4,550 mg Subst. gaben 12,42 mg CO₂ und 4,575 mg H₂O.

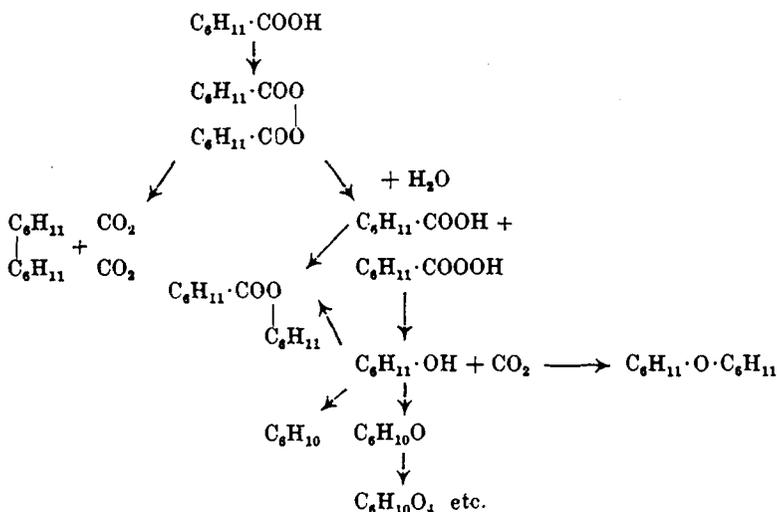
C ₁₃ H ₂₂ O ₂	Ber. C 74,22	H 10,55%
	Gef. „ 74,60; 74,44	„ 11,08; 11,25%

Die bei Zimmertemperatur freiwillig verlaufende Zersetzung des Di-hexahydrobenzoyl-peroxyds liefert somit genau dieselben Produkte wie die Elektrolyse des cyclohexancarbonsauren Kaliums in saurer Lösung¹⁾, und zwar entsteht hier wie dort das synthetische Dicyclohexyl nur in untergeordneter Menge.

¹⁾ Helv. 15, 706 (1932).

4. *Schluss.*

Die vorstehende Untersuchung führt uns zu der Überzeugung, dass bei der Cyclohexancarbonsäure das erste, an der Anode auftretende Produkt der Elektrolyse das Cyclohexancarbonsäure-peroxyd ist, das leicht der Hydrolyse unterliegt (besonders leicht bei Gegenwart von Kaliumcarbonat), und das dann die Persäure und aus ihr das Cyclohexanol, das Cyclohexen, und den Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure liefert. Andererseits erlaubt das Peroxyd auch, in gewissem Umfang, die *Kolbe'sche* Synthese zum Dicyclohexyl durchzuführen. Durch diese Erkenntnis ist unsere frühere Untersuchung nun erst zum richtigen Abschluss gebracht, und wir vereinigen alle unsere damaligen¹⁾ und heutigen Beobachtungen in einem neuen Schema:



Interessant ist am Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd die überaus leicht, schon bei Zimmertemperatur eintretende Abspaltung von Kohlendioxyd, womit ein oft erhobener Einwand gegen die Annahme der Peroxyde als Zwischenprodukte bei der Kohlenwasserstoffsynthese wenigstens für den vorliegenden Fall erledigt wird, der Einwand nämlich, dass in der wässrigen Elektrolysenflüssigkeit die Zersetzungstemperatur des Peroxyds nicht erreicht werde. Das ist hier ohne weiteres möglich, da Zimmertemperatur genügt.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, August 1932.

¹⁾ Vgl. das Schema *Helv.* 15, 704 (1932).