

**185. Albert R. Leeds: Ueber die Einwirkung von Ozon, nascirendem Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd auf Benzol.**

(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Setzt man nach Houzeau und Renard <sup>1)</sup> Benzol der Einwirkung von Ozon aus, so bildet sich ausser geringen Mengen von Ameisen- und Essigsäure ein weisser, gelatinöser Körper, welchen sie Ozobenzol nannten. Er war nur bei niedriger Temperatur beständig und explodirte im trocknen Zustande bei mässigem Erwärmen mit ausnehmender Hefigkeit.

Aus Furcht vor der möglicherweise eintretenden Bildung dieser gefährlichen Substanz experimentirte ich zuerst nur mit einem Gramm Benzol, doch wendete ich nach und nach mehr an, bis bei dem letzten, dem achten Versuche, die in Arbeit genommene Menge 35 g betrug. Bei einigen Proben wurde das Benzol durch eine Kältemischung gekühlt, bei anderen wurde bei gewöhnlicher Temperatur ozonisirt und bei den letzten Versuchen wurde die Temperatur auf 50° gehalten.

In jedem Falle war das Resultat dasselbe. Das Benzol war unter Entwicklung eines grossen Volumens Kohlensäure in Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure umgewandelt. Ein schwarzer, amorpher Körper blieb im Rückstande, aus welchem kein krystallisirter Körper durch Anwendung von Lösungsmitteln oder Sublimation erhalten werden konnte. Besondere Sorgfalt wurde auf die Prüfung auf Phenol verwendet, indessen war hiervon auch nicht eine Spur aufzufinden. Auch war es nicht möglich irgend welche Anzeichen einer Bildung jenes weissen, explosiven Stoffes zu entdecken, welchen Houzeau und Renard erwähnt hatten.

Da es mehr als zur Genüge erwiesen ist, dass Ozon nicht im Stande ist Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd zu oxydiren, während nascirender Sauerstoff dies vermag, war es in hohem Grade wahrscheinlich, dass ein ähnlicher Unterschied in der Einwirkung von Ozon resp. von nascirendem Sauerstoff auf Benzol bestand, oder anders gesagt, dass nascirender Sauerstoff in Gegenwart von Wasser Benzol in Phenol umwandeln würde.

Diese Vermuthung bestätigte sich durch das Experiment. Der nascirende Sauerstoff wurde durch die Einwirkung von oberflächlich mit Wasser übergossenem Phosphor auf Luft bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Ist kein Benzol zugegen, so oxydirt der nascirende Sauerstoff das Sauerstoffmolekül zu Ozon, Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd und ein Molekül Stickstoff in Gegenwart von Wasser zu Ammoniumnitrat. <sup>2)</sup> Fügt man aber Benzol hinzu, so verschwindet

<sup>1)</sup> Compt. rend. LXXVI, 572.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 200, 286.

die Ozonreaktion. Die erhaltenen Produkte sind verschieden, je nachdem die Reaktion im Sonnenlicht oder im zerstreuten Licht stattfindet. Im ersteren Falle wird bei längerer Einwirkung eine grosse Menge von Phenol und von Oxalsäure gebildet, wobei der der Oxydation entgehende Phosphor sich in gelbrothen Phosphor verwandelt und die Flüssigkeit farblos bleibt. Dagegen nimmt dieselbe im zerstreuten Tageslicht, während der Kolben an einem warmen Orte steht, eine dunkelgelbe Farbe an und es bildet sich eine grosse Menge von Oxalsäure, aber kein Phenol.

Bei den weiterhin meinerseits angestellten Nachsuchungen fand ich, dass J. Hoppe-Seyler, von ähnlichen Ansichten betreffs der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Sauerstoff ausgehend, eine Reihe interessanter Versuche mit Palladiumwasserstoffschwamm ausgeführt hatte.<sup>1)</sup> Ein Theil desselben wurde mit Benzol, Wasser und Luft geschüttelt und längere Zeit stehen gelassen, wodurch sich eine genügende Quantität von Phenol bildete, welches zur Analyse durch Hinzufügen von Bromwasser in Tribromphenol übergeführt wurde. Ausser Phenol erhielt Hoppe-Seyler einen Körper, welcher beim Behandeln mit Potasche braun wurde.

Bei Wiederholung dieser Versuche erhielt ich einen überaus starken Niederschlag von Tribromphenol. Fügte man Leimwasser hinzu, so fiel die zugleich gebildete färbende Materie als gelbbrauner Niederschlag zu Boden. Keine Spur von Oxalsäure war zugegen.

Meiner Ansicht nach war durch diese Verhältnisse keine genügende Erklärung für die Entstehung von Phenol gegeben, wofern man nicht annahm, dass sich Wasserstoffhyperoxyd als Zwischenglied bildete.

Es ist nun eine Thatsache, dass, wenn sich Phosphor an feuchter Luft oxydirt, gleichzeitig Bildung von Ozon und von Wasserstoffhyperoxyd eintritt durch die Einwirkung von Sauerstoff, nascent durch Zerreissung eines Moleküls Sauerstoff bei der Oxydation des Phosphors. Man musste also untersuchen, ob bei der Oxydation von an Palladiumschwamm gebundenen Wasserstoff der auf solche Weise nascent werdende Sauerstoff das Wassermolekül in Wasserstoffhyperoxyd verändert.

Der Versuch wurde deshalb in der Weise wiederholt, dass man nur Luft und Wasser, mit grösser Sorgfalt zuvor von jeder Spur von Ammoniak befreit, mit Palladiumwasserstoffschwamm in Berührung brachte. Bis nach Ablauf von drei Tagen hatte die Flüssigkeit die Eigenthümlichkeit einer sich verändernden Guajac- oder Diastaselösung und schliesslich eine dunkelblaue Färbung angenommen. Bei der Titration mit Cadmiumjodid ergab sich 0,67 mg Wasserstoffhyperoxyd.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1551.

Sichere Anzeichen für die Anwesenheit von Ozon in der über dem Palladium befindlichen Luft waren nicht vorhanden.

War die oben gegebene Hypothese korrekt, so musste endlich noch erwartet werden, dass Benzol auch durch direkte Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd in Phenol verwandelt würde. 20 ccm Benzol blieben zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit 300 ccm einer schwach angesäuerten, 1,2 procentigen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd in Berührung. Da die Flüssigkeit farblos blieb, wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und sein Inhalt etwa 60 Stunden im Sieden erhalten. Nach dieser Frist war die Flüssigkeit gelb geworden und enthielt ausser einer färbenden Materie Oxalsäure und Phenol. Nach Ueberführung in Tribromphenol und Krystallisation aus Alkohol betrug die Menge des erhaltenen, krystallisirten Produktes 0,25 g.

So weit mir bekannt, ist Phenol bisher stets nur auf indirektem Wege aus Benzol erhalten worden und hat deshalb diese direkte Entstehung desselben gemäss der Gleichung  $C_6H_6 + H_2O = C_6H_5OH + H_2$  ein hohes, theoretisches Interesse.

Hoboken U. S., Steven's Institute of Technology.

#### 186. Ad. Claus u. A. Hertel: Einige Derivate des Anthrachinons.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. April.)

Während bekanntlich das Chloradditionsprodukt des Naphtalins,  $C_{10}H_8Cl_4$ , von Salpetersäure leicht oxydirt wird, theils zu Phtalsäure, theils zu Dichlornaphtochinon, widersteht das Benzolhexachlorid,  $C_6H_6Cl_6$ , diesem Reagens auf das energischste, so dass man es mit rauchender Salpetersäure selbst im eingeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzen kann, ohne dass es eine Veränderung erleidet. Aus dem Naphtalintetrachlorid definirbare Nitroderivate des Naphtochinons zu erhalten, ist mir trotz mehrfach wiederholter Versuche auch mit Salpeterschwefelsäure nicht gelungen. In der Anthracenreihe dagegen werden bei der gleichen Reaktion verhältnissmässig leicht Nitroprodukte gebildet, sobald man Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.49 zur Anwendung bringt. Den früheren Angaben von Liebermann (Lieb. Ann. Suppl. VII, 280) und von Schwarzer (Dissert. Göttingen 1877), nach denen aus verschiedenen Halogenverbindungen des Anthracens nicht nitrirte Anthrachinonderivate erhalten wurden, widerspricht das nicht, da von ihnen Salpetersäure von geringerer Concentration verwendet wurde.