

Qualitative Experimente, bei welchen Benzolsulfosäure und andere, leicht zugängliche Sulfosäuren mit Aluminium-Amalgam in alkalischer Lösung behandelt wurden, ergaben bisher lediglich negative Resultate, die Versuche sollen jedoch noch fortgesetzt werden.

Es ist mir gelungen, mehrere bislang noch unbekannte Derivate der Sulfozimmtsäure darzustellen; über das interessante chemische Verhalten derselben hoffe ich, schon in nächster Zeit berichten zu können.

Boston, Mai 1900.

---

**318. C. F. Cross, E. J. Bevan und Th. Heiberg:  
Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.**

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

In einer früheren Mittheilung <sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass Furfural und Wasserstoffhyperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen leicht auf einander einwirken. Zunächst scheint hierbei das Hyperoxyd mit dem Furfuranring unter Bildung eines Monooxyfurfurals zu reagiren, während gleichzeitig kleine Antheile der entsprechenden Säure entstehen; im weiteren Verlauf der Oxydation tritt dann eine gänzliche Zerstörung des Productes ein, die zur Bildung von Ameisensäure und Essigsäure führt.

Bei der weiteren Ausdehnung unserer Beobachtungen auf einige typische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wandten wir uns dem Acetylen und Benzol zu. Auch bei diesen Versuchen fanden wir, dass die Wirksamkeit des Hyperoxyds an die Gegenwart von Eisensalzen gebunden ist <sup>2)</sup>.

Unsere Arbeitsmethode war die folgende: Das Acetylen wurde, durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gereinigt, in ein Gefäss geleitet, welches verdünnte Wasserstoffhyperoxydlösung (50 ccm) enthielt, der eine kleine Quantität (0.125 g) Eisensulfat zugesetzt war. Die Temperatur wurde bei 50—70° erhalten. Das Gefäss stand mit einem gewöhnlichen Kühler in Verbindung, welcher in einen leeren Kolben einmündete; aus Letzterem wurde der Ueberschuss des Gases in einen Ballon geleitet, der verdünntes Ammoniak enthielt.

---

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1899, 747.

<sup>2)</sup> Vgl. Fenton, Journ. Chem. Soc. 65, 899; 67, 48; 69, 546.

Als die letzten Spuren des Hydroperoxyds verschwunden waren, wurden die Reaktionsproducte wie folgt identificirt: Der Inhalt des Reaktionsgefäßes zeigt in Folge der entstandenen Essigsäure stark saure Reaction. Diese Säure ist das Hauptproduct der Reaction; andere Säuren liessen sich nicht nachweisen. Aldehydartige Körper waren in der Lösung nicht aufzufinden, dagegen gab dieselbe eine starke Jodoformreaction — ein Zeichen, dass Alkohol vorhanden war —, und ebenso zeigte das Wasser, mit welchem der Kühler, sowie das Condensationsgefäß ausgespült wurden, schwache Jodoformreaction. Die verdünnte Ammoniaklösung des letzten Kolbens wurde mit Säure übersättigt und destillirt. Das Destillat enthielt Acetaldehyd. Die Mengen des entstandenen Aldehyds und Alkohols waren sehr gering und konnten nur annähernd mittels Jodoformreaction und Wägen des Jods als Jodsilber in üblicher Weise bestimmt werden.

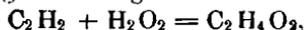
In der folgenden Tabelle sind die Resultate von quantitativen Bestimmungen der Reaktionsproducte zusammengestellt.

Zu jedem Versuch wurden 50 ccm Wasserstoffhydroperoxydlösung verwendet, der 0.125 g Ferrosulfat,  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , zugefügt waren.

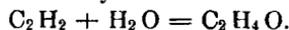
Versuch:	Reaktionsproducte in Grammen:			
	Proc. $\text{H}_2\text{O}_2$ :	$\text{CH}_3\text{.COOH}$ :	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.OH}$ :	$\text{CH}_3\text{.CHO}$ :
1	0.50	0.24	0.0009	0.0025
2	1.57	0.60	0.0014	0.0011
3	2.81	1.10	0.0015	0.0045
4	4.38	1.26	0.0049	0.0093
5	6.59	1.71	0.0016	0.0118
6	8.72	2.01	0.0010	0.0109
7	11.54	2.28	0.0004	0.0123

Bei der Interpretation der Resultate könnte zunächst angenommen werden, dass zwei Reactionen stattfinden, nämlich

a) directe Bildung von Essigsäure nach der Gleichung:



b) Bildung von Acetaldehyd nach der Gleichung:



In der That ist eine derartige Vereinigung des Kohlenwasserstoffs mit den Elementen des Wassers im Sinne der Gleichung b schon unter verschiedenen Bedingungen beobachtet worden: 1. bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.35) bei gewöhnlicher Temperatur<sup>1)</sup>, 2. bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen, ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur<sup>2)</sup>, und 3. durch directe Vereinigung bei hohen Temperaturen<sup>3)</sup>. Mit Rücksicht auf diese

<sup>1)</sup> Lagermarck und Eltekoff, diese Berichte 10, 637.

<sup>2)</sup> Kutscheroff, diese Berichte 14, 1540; 17, 13.

<sup>3)</sup> A. Desgrez, diese Berichte 28, Ref. 173.

wohlbekannten Thatsachen könnte die Entstehung der Essigsäure dann als derjenigen des Aldehyds folgend angesehen werden, wobei das Wasserstoffhyperoxyd lediglich als Oxydationsmittel zu wirken hätte. Mit Rücksicht auf die Hauptreaction wäre deshalb die Frage zu beantworten, ob das Wasserstoffhyperoxyd als  $\text{H}_2\text{O}, \text{O}$ , — d. h. wie soeben angedeutet — oder als  $\text{H}_2, \text{O}_2$ , reagirt. Für letztere Ansicht sprechen jedoch alle Thatsachen, die über die Bildung und Constitution dieses Peroxydes zur Zeit sicher bekannt sind. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass sich gleichzeitig Alkohol, wenn auch nur in geringer Menge, bildet. Unter den Bedingungen der Reaction scheint diese Bildung von Alkohol sich am einfachsten als Resultat einer directen Wirkung der Wasserstoffatome des Peroxyds auffassen zu lassen.

### Wasserstoffhyperoxyd und Benzol.

Die Angaben der älteren Beobachter über die Reaction zwischen Benzol und Wasserstoffhyperoxyd sind etwas unbestimmt. Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> hat im Laufe seiner Versuche mit Palladiumwasserstoffschwamm, welcher bei Luftzutritt mit Wasser und Benzol in Berührung gebracht wurde, zur Identificirung genügende Mengen Phenol erhalten. Leeds<sup>2)</sup>, der höchst verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd längere Zeit einwirken liess, beobachtete ebenfalls eine directe Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in Phenol. Nencki<sup>3)</sup> erhielt das gleiche Resultat bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Natriumhydroxyd. Es scheint aber bisher kein Versuch gemacht worden zu sein, die Reaction mit anderen als minimalen Mengen der reagirenden Substanzen durchzuführen. Als wir jedoch unsere Experimente unter Bedingungen anstellten, welche nach unseren Beobachtungen die Wirksamkeit des Wasserstoffhyperoxyds erhöhen mussten, fanden wir es leicht, auch grössere Mengen Benzol mit Wasserstoffhyperoxyd zu hydroxyliren.

Die Versuchsbedingungen waren die folgenden: 10 g Benzol wurden in einen Kolben gebracht, der das nach dem Verhältniss  $2\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_6$  berechnete und auf 500 ccm verdünnte Wasserstoffhyperoxyd enthielt. Nach Zugabe von 1.5 g  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und auf  $45^\circ$  erhitzt, bei welcher Temperatur eine heftige Reaction abliefe. Nach mehrstündigem Stehen wurde das unveränderte Benzol, dessen Menge 2.3 g betrug, abdestillirt. Die Flüssigkeit wurde dann der Destillation mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1552.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 975.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 14, 1144.

Dampf unterworfen. Aus dem Destillat wurde das Phenol als Tribromderivat abgeschieden, gesammelt und gewogen. Die erhaltene Menge entsprach 1.5 g  $C_6H_5.OH$ . Die restirende Flüssigkeit wurde von einem braunen, amorphen Product (1.75 g) durch Filtriren befreit und mit Bleiacetat behandelt. Wie die Bleibestimmung zeigte, entsprach die Zusammensetzung des erhaltenen starken Niederschlages annähernd der Formel  $C_6H_4O_2Pb$ . Der Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit liess sich reines Brenzcatechin in einer Menge von 3.5 g isoliren.

Das Filtrat von dem eben erwähnten Bleiniederschlag wurde weiter untersucht und ergab zur Identificirung genügende Mengen Hydrochinon.

Nach diesen Ergebnissen scheint es, als ob die ganze Menge des in Reaction tretenden Benzols zur Bildung von Hydroxyderivaten verbraucht wird. Das Brenzcatechin, welches das Hauptproduct der Reaction ist, entsteht durch weiteres Hydroxyliren des zunächst gebildeten Phenols. Dieser Vorgang stellt ein neues Beispiel mehrerer, in neuerer Zeit gemachter Beobachtungen dar, deren Ergebnisse sich allgemein dahin zusammenfassen lassen, dass das Peroxyd seine oxydirende Wirkung vorwiegend auf solche Kohlenstoffatome ausübt, die neben den höchst oxydirten Kohlenstoffatomen des Moleküls stehen.

Das weiter oben beschriebene, amorphe Product, welches sich während der Reaction ausscheidet, lässt sich leicht in ein krystallisiertes Bromderivat umwandeln. Nach unseren bisherigen Beobachtungen scheint es sich um eine hydroxylierte Verbindung mit 12 Kohlenstoffatomen zu handeln, die leicht 3 Bromatome aufnimmt. Wird der ursprüngliche Körper mit Kaliumhydroxyd auf  $200^\circ$  erhitzt, so liefert er Brenzcatechin als Hauptproduct.

Da die genauere Feststellung des Typus, nach welchem sich die hier vorliegende Condensation vollzogen hat, einiges Interesse bietet, so sind wir mit der weiteren Untersuchung des Productes in dieser Richtung beschäftigt.

---