

480. E. Knoevenagel und W. Heckel: Ueber das Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen in Gegenwart von Kupferpulver.

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

In der voranstehenden Abhandlung wurde gezeigt, dass Benzhydrol beim Erhitzen mit Palladiummoor auf Temperaturen von 200—290° in Wasserstoff und Benzophenon zerfällt, eine Reaction, die gegen 290° in dem Maasse ausschliesslich verläuft, dass sie sich beim Studium ihres zeitlichen Verlaufs als monomolekular erwies. Beim Sieden von Benzhydrol für sich, ohne Gegenwart fremder Stoffe, entsteht nach Linnemann¹⁾ Benzhydroläther, und Nef²⁾ beobachtete bei 300° als Zersetzungsproducte des Benzhydrols insbesondere Wasser, Benzophenon und Tetrphenyläthan und daneben in kleineren Mengen Diphenylmethan.

Erhitzt man nun Benzhydrol in Gegenwart von Kupferpulver, so werden der Hauptmenge nach Benzhydroläther und Tetrphenyläthan neben Benzophenon und Wasserstoff erhalten, in geringeren Mengen wurde auch Diphenylmethan beobachtet. Sehr deutlich macht sich bei diesen Versuchen ein Einfluss der Temperatur geltend: bei niedrigerer Temperatur (210°) wurde in Gegenwart von Kupferpulver neben Benzophenon vorwiegend Benzhydroläther und bei höheren Temperaturen (290°) neben Benzophenon hauptsächlich Tetrphenyläthan erhalten.

Die Reactionsproducte wurden bei diesen Versuchen in der Weise von einander getrennt und annähernd bestimmt, dass nach Beendigung der Reaction zunächst längere Zeit mit Aether erwärmt wurde und so Benzhydrol, Benzophenon und Benzhydroläther in Lösung gebracht wurden, während Tetrphenyläthan ungelöst zurückblieb und durch Erwärmen mit Benzol leicht rein erhalten werden konnte. In heissem Benzol ist das Tetrphenyläthan nämlich sehr leicht, in kaltem dagegen sehr schwer löslich.

Die ätherische Lösung, welche Benzhydrol, Benzophenon und Benzhydroläther enthält, scheidet auf Zusatz von wenig Alkohol beim Reiben mit einem Glasstabe den Benzhydroläther nach einiger Zeit ab, da derselbe in Alkohol unlöslich ist. Aus dem Filtrat vom Benzhydroläther konnte, nach dem Verdunsten der grössten Menge Alkohol, durch Ausziehen mit heissem Wasser auf Benzhydrol geprüft werden, welches daraus beim Erkalten in charakteristischen Nadeln vom Schmp. 67° krystallisirt. Im Uebrigen wurde das Filtrat vom Benzhydroläther stets mittelst Phenylhydrazin auf Benzophenonphenylhydrazon verarbeitet.

¹⁾ Ann. d. Chem. 133, 6.²⁾ Ann. d. Chem. 298, 236.

Beim Vergleich der Zersetzung des Benzhydrols beim Erhitzen in Gegenwart von Palladiummohr und derjenigen, welche in Gegenwart von Kupferpulver und beim Erhitzen für sich erfolgt, bemerkt man wesentliche Unterschiede, welche zeigen, dass von verschiedenen Reactionen, die beim Erhitzen vor sich gehen können, die einzelnen durch verschiedene Katalysatoren nach ganz verschiedenen Richtungen beschleunigt werden können.

Schon Ostwald hebt die Wahrscheinlichkeit solcher Wirkung verschiedener Katalysatoren hervor, ohne damals Belege dafür anzuführen¹⁾. Auch von anderer Seite sind mehrere ähnliche Beobachtungen veröffentlicht, so von W. Ipatiew²⁾ in seinen Mittheilungen über pyrogenetische Contactreactionen der Alkohole.

Ferner hat kürzlich S. Tanatar³⁾ bei seinen Untersuchungen über Katalyse des Hydroxylamins beobachtet, dass dieser Körper in wässrigen alkalischen Lösungen bei Gegenwart von Platinschwarz nach der Gleichung $4\text{NH}_3\text{O} = 2\text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ zerfällt, während ohne Platin die Hauptreaction nach der Gleichung $3\text{NH}_3\text{O} = \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ erfolgt.

In der folgenden Abhandlung werde ich gemeinschaftlich mit Tomaszewski einen besonders lehrreichen Fall der verschiedenen Beeinflussung der Zersetzung des Benzoïns durch Platin einerseits und Palladium andererseits bringen.

Sämmtliche Versuche zur Spaltung des Benzhydrols in Gegenwart von Kupferpulver wurden, wenn nicht ausdrücklich anderes bemerkt ist, wie bei den gleichartigen Spaltungen in Gegenwart von Palladium im Kohlensäurestrome in einem Reagenrohr vorgenommen das in einem Luftbade mit Hilfe eines Thermoregulators auf constante Temperatur erhitzt wurde.

A. Vorversuche.

Bei den ersten Versuchen 1—9, die nur zur Gewinnung einer allgemeinen Uebersicht dienen, wurde die Substanz unter allmählichem Erhitzen des Luftbades, in welchem das Rohr mit dem Benzhydrol von vorn herein sich befand, langsam auf die Versuchstemperatur gebracht. Die Gasentwicklung begann bei etwa 200°. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle verzeichnet:

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der 73. Naturforscherversammlung zu Hamburg. Im Druck erschienen bei J. Hirzel, Leipzig 1902.

²⁾ Diese Berichte **34**, 596, 3579 [1901]; **35**, 1047, 1057 [1902].

³⁾ Zeitschrift f. phys. Chem. **40**, 475 [1902].

No.	Menge Benzhydrol g	Menge Cu g	Temperatur	H in ccm	Benzophenon g	Benzhydrol- äther	Tetra- phenyl- äthan	Di- phenyl- methan	Erhit- zungs- dauer Stdn.
1	2	0.3	205–210°	7		grössere Menge			2
2	2	0.5	215–220°	16	0.4	»			2
3	2	0.3	225–230°	37		»			2
4	2	1	205–210°	10					2
5	2	2	205–210°	3					2
6	2	0.9	235–240°	20			geringe Menge		2
7	2	1	255–260°	14	0.5		grössere Menge		2
8	2	0.7	265–270°	10			»	dem Geruch nach	2
9	2	1	265–270°	9			»	»	2

Das bei Versuch 1 erhaltene Rohproduct war hell gefärbt und bestand nach seinen Löslichkeitseigenschaften der Hauptsache nach aus Benzhydroläther. Es war in Alkohol und in kaltem Aether unlöslich, in warmem Aether löslich. Aus der ätherischen Lösung konnte es durch Alkohol gefällt werden, bildete aber leicht übersättigte Lösungen. Aus Benzol erhält man es in Krystallen vom Schmp. 109°. Nach Eigenschaften und Analyse ist der Körper identisch mit Benzhydroläther.

0.1012 g Sbst.: 0.3297 g CO₂, 0.0574 g H₂O.

C₂₆H₂₂O. Ber. C 89.14, H 6.29.

Gef. » 88.84, » 6.30.

Das bei Versuch 7 erhaltene Rohproduct war dunkler gefärbt als bei Versuch 1 und enthielt hauptsächlich Tetraphenyläthan. In Aether war es in der Kälte und in der Wärme unlöslich, löste sich dagegen leicht in heissem Eisessig und in heissem Benzol.

Das Tetraphenyläthan krystallisirt mit einem Molekül Benzol und geht, wie bereits von anderen Beobachtern angegeben wird, beim Liegen an der Luft ohne Verlust des Krystallbenzols unter Mattwerden in eine andere Modification über.

0.1230 g Sbst.: 0.4192 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₃₂H₂₈ = C₂₆H₂₂ + C₆H₆. Ber. C 93.21, H 6.79.

Gef. » 92.94, » 6.84.

Bei den Versuchen 8 und 9 fiel der Geruch nach Diphenylmethan auf.

Bei den nun folgenden Versuchen, bei welchen einmal der Einfluss der Temperatur und zweitens der der Kupfermenge ermittelt werden sollte, wurde das Luftbad erst auf constante Temperatur gebracht,

bevor das mit Benzhydrol und Kupferpulver beschickte Erhitzungsrohr eingeführt wurde.

B. Einfluss der Temperatur.

a) Beim Erhitzen mit 25 pCt. Kupferpulver.

No.	Menge Benzhydrol g	Menge Cu g	Temperatur	H in ccm	Benzo-phenon	Benzhydrol-äther g	Tetra-phenyl-äthan g	Di-phenyl-methan	Erhitzungs-dauer Std.
1	2	0.5	210 ^o	10	gegenüber den anderen Pro- ducten zu- rücktretend	0.6	Spur		2
2	2	0.5	230 ^o	10		0.4	0.3		2
3	2	0.5	250 ^o	12			0.45		2
4	2	0.5	270 ^o	9			0.5		2
5	2	0.5	290 ^o	6		0.25	0.6	dem Geruch nach	2

b) Beim Erhitzen mit 10 pCt. Kupferpulver.

No.	Benzhydrol g	Cu g	Temperatur	H ccm	Benzo-phenon g	Benzhydrol-äther	Tetra-phenyl-äthan	Diphenyl-methan g	Erhitzungs-dauer Std.
1	2	0.2	210 ^o	7	geringe Menge	grössere Menge			2
2	2	0.2	230 ^o	38	0.45				2
3	2	0.2	235 ^o	40	0.5		geringe Menge »		2
4	2	0.2	280 ^o	40	1.1			ca. 0.1 nicht bestimmt	2
5	2	0.2	290 ^o	60	0.8				2

Vergleicht man die Versuche unter a, so tritt hervor, dass bei niedrigeren Temperaturen mehr Benzhydroläther, bei höheren mehr Tetraphenyläthan gebildet wird, wie auch die Vorversuche schon ergeben hatten. Die Menge des Wasserstoffs tritt ganz zurück.

Bei den Versuchen unter b fallen die grösseren Mengen Benzo-phenon bei den höheren Temperaturen auf; vielleicht werden diese noch mehr anwachsen, wenn man mit den Mengen des Kupferpulvers noch weiter heruntergeht. Bemerkenswerth ist bei den Versuchen b im Vergleich zu a auch, dass bei höheren Temperaturen nur geringe Mengen Tetraphenyläthan auftreten.

Das gebildete Diphenylmethan wurde bei Versuch b4 durch Destillation des Rückstandes als gelbliches, charakteristisch riechendes Oel erhalten, das sich durch Nitriren nach Städel's Vorschrift¹⁾ in das *p*-Dinitrodiphenylmethan vom Schmp. 183^o überführen liess.

¹⁾ Ann. d. Chem. 194, 363; diese Berichte 27, 2110 [1894].

Analyse des Gases, welches bei den Versuchen mit Kupferpulver erhalten wurde:

40 ccm Gas	enthielten	0.6 ccm	CO	1.5 pCt.,
		39.3 »	H	98.3 »
Differenz		0.1 »		0.2 »

C. Einfluss der Kupfermenge.

Schon aus den vorstehenden Versuchen zur Ermittlung des Temperatureinflusses, welche mit 10 und 25 pCt. Kupferpulver angestellt wurden, ist ein Einfluss der Menge des angewandten Kupfers auf die Zersetzung des Benzhydrols zu ersehen. Beim Anwachsen der Kupfermengen tritt die Menge des gebildeten Benzophenons und ebenso die des entwickelten Wasserstoffs zurück, und dafür treten grössere Mengen Reductionsproducte des Benzhydrols, besonders Tetraphenyläthan, auf.

Diese Versuche sind durch die folgenden, mit grösseren Kupfermengen angestellten ergänzt worden. Sie haben bei niedrigeren Temperaturen noch bessere Ausbeute an Benzhydroläther als die vorhergehenden Versuche gegeben. Bei höheren Temperaturen dagegen konnten die Mengen an Tetraphenyläthan nicht vermehrt werden, da bei diesen Versuchen mit viel Kupferpulver stets theilweise Verharzung eintrat.

No.	Benzhydrol g	Cu g	Temperatur	H ccm	Benzophenon g	Benzhydroläther g	Tetraphenyläthan g	Diphenylmethan	Erhitzungsdauer Stdn.
1	2	1	210°	5		1.2			2
2	2	2	210°	10		1	0.05		2
3	2	1	290°	20	0.8		grössere Menge		2
4	2	2	290°	6	0.4		0.6	Spuren	2
5	2	3	290°	8			0.6		2
6	2	4	290°	5			0.6		2

Darstellung des Benzhydroläthers. Die angestellten Versuche haben zu einer Verbesserung der Gewinnung des Benzhydroläthers geführt, dessen Darstellung nach Linnemann durch mehrstündiges Erhitzen des Benzhydrols bei Luftzutritt uns nur schlecht gelang.

Wenn man dagegen das Benzhydrol unter Luftzutritt auf 210—220° in Gegenwart von 50 pCt. Kupferpulver erhitzt, so entsteht Benzhydroläther in einer Ausbeute von 75 pCt. (aus 4 g Benzhydrol 3 g Benzhydroläther). Der Benzhydroläther wurde aus der Reaktionsmasse dadurch gewonnen, dass sie mit warmem Alkohol angerieben

wurde. Der abgepressten Masse, welche Kupferpulver und Benzhydroläther enthält, lässt sich der Benzhydroläther mit heissem Benzol leicht entziehen.

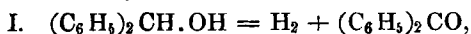
Entstehung des Tetraphenyläthans. Tetraphenyläthan entsteht nach Zagumenny durch Reduction des Benzhydrols oder Benzhydroläthers¹⁾ in Eisessiglösung mit Zink und etwas Salzsäure. Danach ist es wahrscheinlich, dass auch hier das Tetraphenyläthan seine Entstehung einer Reduction des Benzhydrols oder des daraus entstehenden Benzhydroläthers verdankt. Man kann sich denken, dass der bei niedrigen Temperaturen (210–220°) aus einem Theil des Benzhydrols in Gegenwart von Kupferpulver entstehende Benzhydroläther bei höheren Temperaturen (290°) in Folge der gleichzeitig vor sich gehenden Spaltung eines anderen Theils des Benzhydrols in Wasserstoff und Benzophenon durch den hierbei frei werdenden Wasserstoff in Gegenwart von Kupfer reducirt wird. Freilich findet diese Reaction in ausgiebigem Maasse nur dann statt, wenn genügende Mengen Kupferpulver zugegen sind (vergl. unter Ba 4 und 5 und unter C 3–6), während bei Gegenwart von wenig Kupferpulver der Wasserstoff grösstentheils ungenutzt entweicht (vergl. unter Bb 4 und 5).

Dass nun thatsächlich der Benzhydroläther durch Wasserstoff in Gegenwart von Kupferpulver in Tetraphenyläthan verwandelt wird, zeigt der folgende Versuch:

1.5 g Benzhydroläther wurden mit 0.5 g Kupferpulver vermischt und 2 Stunden bei 290° Wasserstoff eingeleitet. Nach dem Unterbrechen des Versuchs konnte kein Benzhydroläther mehr nachgewiesen werden, dagegen wurden 0.7 g Tetraphenyläthan und daneben geringe Mengen Diphenylmethan nachgewiesen; im Uebrigen war freilich auch ziemlich starke Verharzung eingetreten. Der Versuch müsste bei niedrigeren Temperaturen wiederholt werden.

Wesentlicher Verlauf der Spaltung des Benzhydrols bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Palladiummohr oder Kupferpulver.

Aus den mitgetheilten Versuchen in dieser und der vorhergehenden Abhandlung kann man entnehmen, dass von den beiden möglichen Spaltungen des Benzhydrols nach den Gleichungen:



die Zersetzung unter dem Einfluss des Palladiummohrs so ausschliesslich nach I erfolgt, dass die Reaction unter geeigneten sonstigen Be-

¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 176; diese Berichte 14, 1403 [1881].

dingungen als monomolekular verlaufend nachgewiesen werden konnte; unter dem Einfluss von Kupferpulver dagegen findet bei niedrigen Temperaturen (210—220°) die Zersetzung vorwiegend nach II statt; bei höheren Temperaturen (290°) dagegen geht die Zersetzung nach I und II gleichzeitig vor sich, und überdies treten durch reducirende Wirkung des dabei frei werdenden Wasserstoffs nach Nebenprocessen noch Reductionsproducte, wie Tetraphenyläthan und in geringerer Menge auch Diphenylmethan, auf.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

481. E. Knoevenagel und A. Tomaszewski: Ueber das Verhalten des Benzoïns bei höheren Temperaturen und in Gegenwart katalytisch wirkender Substanzen.

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Gemeinschaftlich mit J. Arndts¹⁾ hat der Eine von uns zuerst beobachtet, dass Benzoïn beim Erhitzen für sich auf Temperaturen, welche in der Nähe seines Sdp. (344°) liegen, zum Theil unter Gasentwicklung zerlegt wird. Die Zersetzung ist sehr gering und wird durch die Gegenwart von Kupferpulver nur wenig erhöht; sie nimmt aber ganz beträchtlich zu bei Anwesenheit von Palladiummohr: Aus 2.4 g Benzoïn wurden mit 0.24 g Palladiummohr innerhalb 2 Stunden bei 320° 450 ccm Gas entwickelt, welches der Hauptmenge nach aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand. Später zeigte der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Heckel²⁾, dass die Zersetzung in Gegenwart von Palladiummohr auch bei Temperaturen, die viel niedriger als der Siedepunkt des Benzoïns liegen, einsetzt: 2 g Benzoïn lieferten bei einstäudigem Erhitzen mit 0.15 g Palladiummohr auf 265—270° bereits 80 ccm eines Gemenges von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Diesen älteren Beobachtungen schlossen sich s. Z. schon einige wenige Versuche quantitativer Natur an, welche indessen in den hier beschriebenen, genauer studirten Spaltungen des Benzoïns aufgehen und daher an dieser Stelle nicht besonders wiedergegeben werden sollen.

Auch die Art der festen und flüssigen Zersetzungsproducte, welche beim Erhitzen des Benzoïns auf höhere Temperatur in Gegenwart von Palladiummohr auftreten, wurde bereits von Arndts und Heckel festgestellt und später von Tomaszewski bestätigt. In grösseren

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss des Benzoïns. Heidelberg, Dissertation 1901. Vergl. auch E. Knoevenagel und J. Arndts, diese Berichte 35, 1985 Anm. 1 [1902].

²⁾ Ueber das Verhalten des Benzhydrols und Benzoïns bei höheren Temperaturen. Heidelberg, Dissertation 1902.