

376. Hermann Suida:

Zur Autoxydation der Benzol-Kohlenwasserstoffe im Lichte.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1912.)

In Hinblick auf die eben erschienene Arbeit von A. Benrath und A. v. Meyer¹⁾ sehe ich mich veranlaßt, auf die Ergebnisse ähnlicher Versuche hinzuweisen, die ich am 11. Juli d. J. der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt habe.

Ich habe dort den Nachweis erbracht, daß bei der Autoxydation der Benzolhomologen in wenigen Stunden der Belichtung erhebliche Mengen Kohlenwasserstoffperoxyde gebildet werden, und diese erste Oxydationsphase, die in neutralen und sauren Modifikationen auftritt, eine bedeutende Beständigkeit äußert, falls nicht andere Substanzen zugegen sind, daß also zunächst mit Aldehyden nicht zu rechnen ist. Die an einer Reihe von einfachen und substituierten Benzolhomologen quantitativ im Licht-Thermostaten ausgeführten Messungen sind ausführlich im Dezemberheft der Wiener Monatshefte enthalten.

So sehr die Auffassung, daß bei der Autoxydation von Phenanthrenchinon in Toluol oder Xylol eine Anlagerung unter Bildung von Hydrochinonäthern einer Sauerstoffanlagerung vorausgeht, besticht, entsteht wieder die Frage, wie der Sauerstoff dann angelagert wird. Daß dieser zweite Prozeß keineswegs ein einfacher ist, zeigen genügend die Arbeiten von Engler, Staudinger, Gebhard u. a.

Da Phenanthrenchinon nach Angabe von Benrath und v. Meyer nicht autoxydiert wird, Toluol und Xylol aber nach meinen Versuchen zuerst Sauerstoff in aktiver Form anlagern, so liegt immerhin der Gedanke nahe, daß Phenanthrenchinon ein geeigneter Acceptor²⁾ für den durch Autoxydatoren aktivierten Sauerstoff darstellt, selbst aber kein Autoxydator ist. Bei den Kohlenwasserstoffen allein kann die Reaktion $R + O_2 \rightleftharpoons RO_2$ nicht so rasch vor sich gehen, weil bei allen Peroxyden unter aktinischer Bestrahlung das Gleichgewicht stark nach links verschoben ist, und die RO_2 -Moleküle³⁾ wegen der geringen Neigung der Kohlenwasserstoffe, als

¹⁾ B. 45, 2707 [1912].

²⁾ Im Sinne Englers, siehe »Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation«.

³⁾ In meiner Abhandlung habe ich die verschiedenen Möglichkeiten der weiteren Veränderung der primären Oxyde angeführt; auch Wasser kann hierbei geliefert werden, welches für die Verseifung von primär durch Sauerstoffübertragung entstandenem Diphensäureanhydrid nötig wäre.

Acceptor zu wirken, nur langsam fortgeschafft werden. Entfernt ein anderer, leicht oxydabler Körper, z. B. Phenanthrenchinon, die RO_2 -Moleküle rasch, so erklärt sich aus der nun erfolgenden Verschiebung des Sauerstoffgleichgewichtes die Beschleunigung der Gesamtreaktion. Eine Molekülzusammenlagerung bei der Sekundärreaktion erscheint auch hier besonders bei Zuhilfenahme von Partialvalenzen verständlich.

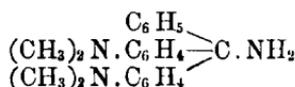
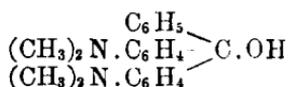
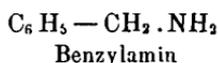
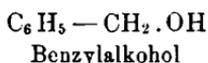
Wien, Oktober 1912. Photochemisches Laboratorium der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt.

377. Victor Villiger und Eduard Kopetschni: Über die Farbbasen der Triphenylmethan-Gruppe.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Badischen Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 26. August 1912.)

Vor einigen Jahren machten die HHrn. Dr. Schraube und Dr. Schönholzer in der Badischen Anilin- und Sodafabrik die Beobachtung, daß die Farbbase des Bittermandelölgrüns, wenn man zu ihrer Darstellung aus den Farbsalzen Ammoniak anwendet, ammoniakhaltig ist. Eine eingehendere Verfolgung dieser Beobachtung führte uns zu dem Resultat, daß diese »ammoniakhaltige Base« einem Verbindungstypus angehört, welcher anscheinend bisher vollständig übersehen worden ist, obwohl seine Repräsentanten aus allen Farbstoffen der Triphenylmethan-Gruppe mit der größten Leichtigkeit zu erhalten sind. Es stellte sich nämlich heraus, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf diese Farbstoffe keineswegs, wie man bisher als selbstverständlich annahm, Verbindungen vom Typus des Triphenylcarbinols entstehen, sondern — je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger ausschließlich — Amine, welche zu den erwarteten Carbinolen in demselben Verhältnis stehen wie etwa das Benzylamin zum Benzylalkohol:



Carbinol des Bittermandelölgrüns

Aminbase des Bittermandelölgrüns.

Diese Aminbasen, als deren Muttersubstanz das zuerst von Elbs¹⁾ aus Triphenylbrommethan mit Ammoniak dargestellte Tri-

¹⁾ B. 16, 1276 [1883].