

mit vier doppelten Bindungen der Wert 46.70 berechnet. Wir haben hier dasselbe überaus große Inkrement vor uns, wie es seiner Zeit auch für den aus *m*-Xylylencyanid gewonnenen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ festgestellt worden war.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure konnte aus dem Kohlenwasserstoff wiederum reine Trimesinsäure (ber. C 51.43, H 2.86; gef. C 51.25, H 2.91), die wir überdies durch den Äthylester identifizierten, gewonnen werden. Daß in ihm neben den drei Benzol-Doppelbindungen sich nur noch eine doppelte Bindung befindet, konnte durch die Brom-Anlagerung bewiesen werden, welche scharf nach Zugabe von 2 At. Brom (in Schwefelkohlenstoff-Lösung) beendet ist. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man ein festes, aus Alkohol-Petroläther außerordentlich gut in Nadeln krystallisierendes Dibromid, das bei 90° schmilzt.

0.1410 g Sbst.: 0.2252 g CO_2 , 0.0492 g H_2O . — 0.1430 g Sbst.: 0.1769 g AgBr. $C_{11}H_{12}Br_2$. Ber. C 43.44, H 3.98, Br 52.58. Gef. C 43.58, H 3.91, Br 52.66.

Wie in der um eine Methylgruppe ärmeren Reihe, so dürfte auch hier das Dibromid wohl den nächsten Angriffspunkt bilden, um über den Bau des Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{12}$ restlosen Aufschluß zu bekommen.

54. H. Gelissen und P. H. Hermans: Über neue Synthesen mittels organischer Peroxyde, I. Mitteilung: Die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds und einiger seiner Derivate auf siedendes Benzol.

(Eingegangen am 1. Dezember 1924.)

Im Jahre 1864 fand Brodie¹⁾, daß Dibenzoylperoxyd, $C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5$, sich beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzt. Wurde es aber mit Sand gemischt, so fing die Zersetzung bei 85° an und verlief regelmäßig unter Entwicklung von nahezu 1 Äquivalent Kohlensäure (gef. 18.6 und 18.18% des Peroxyd-Gewichtes, ber. 18.18%). Die zurückbleibende Substanz sollte deshalb der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_2$ des Phenylbenzoates entsprechen. Mit Ausnahme einer geringen Menge Benzoesäure konnte Brodie aber keinen gut definierten Körper aus dem Rückstande isolieren. Wir dürfen daraus schließen, daß die Zersetzung des Peroxyds keinesfalls durch die Gleichung (a) wiedergegeben wird: $C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5CO.OC_6H_5 + CO_2$ (a).

Im Jahre 1923 wurde die pyrogene Zersetzung des Dibenzoylperoxyds von Fichter und Fritsch²⁾ untersucht, die es in einer Stahlbombe erhitzen. Bei der unter schwacher Detonation verlaufenden Zersetzung erhielten sie etwa 1.6 Äquivalente Kohlensäure und eine zähe Schmiere, aus der sie ungefähr 0.4 Äquivalente Diphenyl, etwas Benzoesäure und geringe Mengen einer Substanz isolierten, die vielleicht *p, p'*-Diphenylbenzol (Terphenyl) war. Phenylbenzoat wurde nicht gefunden. Fritsch³⁾ schloß daraus, daß die Zersetzung des Superoxyds hauptsächlich nach der Reaktion (b): $C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5.C_6H_5 + 2CO_2$ (b) vor sich geht und die Reaktion (a) nicht stattfindet. Wir müssen aber darauf hinweisen, daß der Grund, auf welchen hin auf das Fehlen des Phenylbenzoates geschlossen wurde, anfechtbar ist. Die Tatsache, daß beim Kochen des Reaktionspro-

¹⁾ A. Suppl. III, 208.

²⁾ Helv. 1923, 335.

³⁾ Dissertation, Basel 1923.

duktes mit Wasser kein Phenol erhalten werden konnte, ist noch kein Beweis für die Abwesenheit des Phenylbenzoates: Ein einfacher Versuch zeigt nämlich, daß unter diesen Umständen keine merkliche Verseifung des Esters stattfindet.

Im Jahre 1896 untersuchte E. Lippmann⁴⁾ das Verhalten des Dibenzoylperoxyds beim Erhitzen in Benzol. Er gibt an, daß „bei Siedehitze“ keine Reaktion stattfindet. Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100–140° beobachtete er aber das Eintreten einer Reaktion. Beim Öffnen der Röhren erhielt er 1 Mol Kohlensäure pro Mol Peroxyd. Nach ihm enthält der Rückstand Benzoesäure, Benzoesäure-anhydrid und Diphenyl. Die Ausbeute an Diphenyl betrug 5–6% d. Th. Er zeigte dann weiter, daß die Masse, welche beim Erhitzen des Peroxyds mit Sand gewonnen wird, ebenfalls Diphenyl enthält, und er schloß daraus, daß das Diphenyl, welches man beim Erhitzen in benzolischer Lösung erhält, ein normales Zersetzungsprodukt des Peroxyds selbst sei. Das Benzol sollte sich dabei somit lediglich als indifferentes Medium verhalten.

Lippmann schreibt: „Benzol wird also nicht oxydiert. Bei An- oder Abwesenheit dieser Verbindung entsteht immer Diphenyl. Da weder ich noch Brodie die Zusammensetzung des zurückbleibenden Harzes festgestellt haben, so bleibt die Gleichung, nach welcher die Zersetzung des Superoxyds in der Wärme vor sich geht, unbestimmt.“

Wie wir aber gleich sehen werden, ist dies nicht richtig. Siedendes Benzol wird von Dibenzoylperoxyd angegriffen, und das entstehende Diphenyl darf nicht als Zersetzungsprodukt des Peroxydes angesehen werden. Übrigens haben Orndorff und White⁵⁾ schon im Jahre 1893 eine „Zersetzung“ des Dibenzoylperoxydes in siedendem Benzol beobachtet, als sie die Molekülgröße dieser Substanz nach der Methode der Siedepunkts-Erhöhung in Benzol zu ermitteln suchten.

Zusammenfassend können wir sagen, daß bis jetzt über die Zersetzung des Dibenzoylperoxydes für sich, sowie in organischen Lösungsmitteln nur sehr wenig bekannt ist. Der Wunsch, in diese Frage Klarheit zu bringen, hat uns auch dazu geführt, die Einwirkung des Dibenzoylperoxydes auf organische Lösungsmittel⁷⁾ zu untersuchen. In dieser Arbeit wird über die Einwirkung desselben auf siedendes Benzol berichtet. Die erhaltenen Resultate setzen uns in den Stand, den Verlauf der Einwirkung des Dibenzoylperoxydes auch auf manche anderen organischen Lösungsmittel zu deuten⁶⁾.

Die Reaktion zwischen Dibenzoylperoxyd und Benzol.

Beim Erhitzen einer 30-proz. Lösung von Dibenzoylperoxyd in Benzol auf dem Wasserbade findet eine ziemlich glatte Reaktion statt, bei der pro Mol Peroxyd ein Mol Kohlensäure entweicht, während sich die Flüssigkeit allmählich gelb bis braun färbt. Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß bei dieser Reaktion kein freier Sauerstoff gebildet wird, wie

⁴⁾ M. 7, 375. ⁵⁾ Am. 15, 347. ⁶⁾ vergl. Lüdecke, Seifensieder-Ztg. 38 [1908].

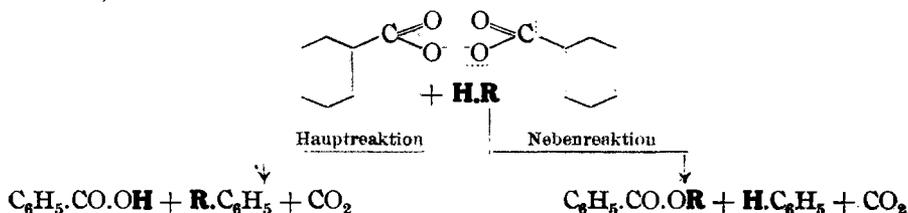
⁷⁾ So ist es uns gelungen, den Verlauf der anscheinend ziemlich komplizierten Reaktionen des Dibenzoylsuperoxyds mit Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid, welche von Böeseken und Gelissen untersucht worden sind, zu erklären. Näheres darüber wird aus besonderen Gründen erst später veröffentlicht werden. Wir erwähnen aber bereits hier, daß diese und verwandte Reaktionen (deren Untersuchung wir uns vorbehalten) zu manchen neuen Synthesen sonst schwer zugänglicher Körper führen. Bei den Reaktionen mit CHCl_3 und CCl_4 entstehen z. B. die *o*- und *p*-Trichlor-toluylsäuren.

es nach Lüdecke (l. c.), der zuerst das Dibenzoylperoxyd als Bleichmittel empfahl, zu erwarten wäre. Er behauptet nämlich, daß Dibenzoylperoxyd „sich beim Erwärmen leicht in Benzoesäure bzw. Benzoesäure-anhydrid und Sauerstoff zersetzt“⁸⁾.

Aus den Produkten der Einwirkung von 60 g (0.248 Mol) Dibenzoylperoxyd auf 200 g reines thiophen-freies Benzol konnten wir folgende Substanzen isolieren: 22.6 g Benzoesäure (0.188 Mol, teilweise in Form noch unbekannter Ester gebunden), 10.0 g Diphenyl (0.065 Mol), 1.0 g Phenylbenzoat (0.004 Mol), 1.3 g Quaterphenyl (Bis-diphenyl) (0.004 Mol), 17.5 g einer harzigen Masse von der Zusammensetzung C 80%, H 6% und O 14%, aus der eine geringe Menge Terphenyl (1.4-Diphenyl-benzol) isoliert werden konnte.

Die Menge der bei diesem Versuche gebildeten Kohlensäure läßt sich berechnen durch Aufstellung einer Sauerstoff-Bilanz (alle Operationen wurden nämlich mit möglichster Sorgfalt und in semi-quantitativer Weise durchgeführt): Die Benzoesäure enthält 0.376, das Phenylbenzoat 0.008 und das Harz 0.153 Grammatome Sauerstoff; das sind zusammen 0.537 Grammatome Sauerstoff. Da in dem Peroxyd ursprünglich $4 \times 0.248 = 0.992$ Grammatome Sauerstoff enthalten waren, kommen also 0.445 Grammatome auf die entwickelte Kohlensäure. Dies entspricht 91.5% der theoretischen Menge (1 Äquivalent).

Offenbar verläuft nun die Reaktion des Dibenzoylperoxyds mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach untenstehendem Schema. Das Peroxyd-Molekül spaltet sich unter Abgabe eines Moleküls Kohlensäure in zwei Teile, während sich der Kohlenwasserstoff als R.H an die beiden Bruchstücke addiert⁹⁾:



Mit Benzol haben wir eine Folge von Reaktionen, die aus der Zusammenstellung auf S. 288 zu ersehen ist.

Die fettgedruckten Formeln darin entsprechen den tatsächlich isolierten Substanzen. Die Nebenreaktion zu I vollzieht sich anscheinend nur in geringem Umfange, da nur wenig Phenylbenzoat im Reaktionsprodukt enthalten ist. Die Nebenreaktionen zu II und III können vielleicht praktisch ganz außer Betracht bleiben, obgleich wir einige Andeutungen für die Gegenwart höherer Phenole in den harzigen Produkten gewonnen haben.

Nach unserem Reaktionsschema sollten aus jedem Molekül Peroxyd 1 Mol Kohlensäure und 1 Mol Benzoesäure (teilweise in Estern gebunden) entstehen. Die gefundene Kohlensäure-Menge steht hiermit tatsächlich in

⁸⁾ Die Richtigkeit der Annahme Nefs (A. 298, 285), daß Benzoyl-acetylperoxyd eine große Neigung habe, sich in Benzoyl-acetyl-anhydrid und Sauerstoff zu spalten, erscheint demnach ebenfalls zweifelhaft.

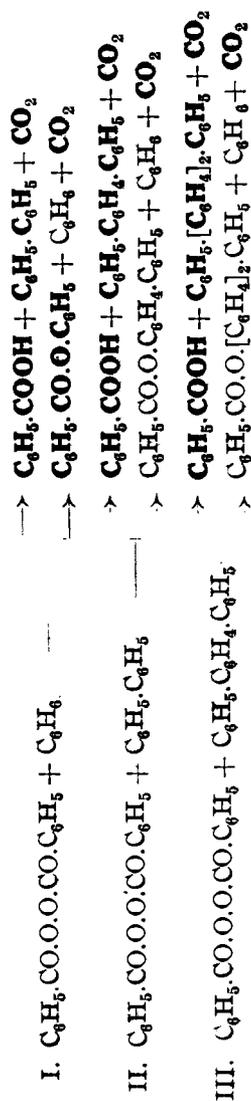
⁹⁾ Selbstverständlich wollen wir in dieser Weise nur das Endresultat der Reaktion erläutern. Über den eigentlichen Mechanismus dieses äußerst bemerkenswerten Reaktionsverlaufes möchten wir uns vorläufig nicht äußern.

guter Übereinstimmung, aber von der Benzoesäure wurden nur 77% der theoretischen Menge erhalten. Demnach reagiert etwa $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{5}$ des Peroxydes in einer anderen, in unserem Schema nicht enthaltenen Weise unter Bildung von harzigen Massen. Es wäre aber auch möglich, daß die Harzbildung einer Einwirkung des Peroxydes auf die bereits entstandenen Phenolester zugeschrieben werden muß. Es könnten dabei verwickelte Substanzen entstehen, welche beim Verseifen keine Benzoesäure mehr liefern. In diesem Falle würden die Nebenreaktionen des Schemas in größerem Umfange verlaufen als oben angenommen wurde, aber durch weitere, sich an sie anschließende Reaktionen verdeckt werden. Eine genauere Untersuchung hierüber steht noch aus¹⁰⁾.

Obleich die Bildung der isolierten Reaktionsprodukte durch unser Schema gut erklärt wird, erscheint es doch wünschenswert, einen direkten Beweis für die Mitbeteiligung des Benzols an der Reaktion zu liefern. Dieser kann schon dem oben beschriebenen Versuch entnommen werden, da das Gesamtgewicht der gefundenen Substanzen 52.8 g beträgt, während eine Zersetzung des Peroxydes für sich allein unter Abgabe eines Moleküls CO_2 höchstens 49 g Substanz liefern könnte; aber ein noch durchschlagenderer Beweis ergibt sich aus der Untersuchung der gleichen Reaktion mit im Kern substituierten Dibenzoylperoxyden.

Wenn in der Reaktion des gewöhnlichen Peroxydes die Bildung des Diphenyls nach Lippmann — also nach Formel (b) — erfolgte, so sollte aus einem disubstituierten Dibenzoylperoxyd ein disubstituiertes Diphenyl hervorgehen: $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_4 \cdot \text{X} \rightarrow \text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{X} + 2\text{CO}_2$. Nach unserer Auffassung der Reaktion ist aber die Entstehung eines monosubstituierten Diphenyls zu erwarten, da einer der Phenylkerne dem Benzol entstammt: $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_4 \cdot \text{X} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{X} + \text{CO}_2$. Bei der Einwirkung von *p*, *p'*-Dichlor-dibenzoylperoxyd und *m*, *m'*-Dinitro-dibenzoylperoxyd auf siedendes Benzol haben wir nun ausschließlich monosubstituierte Diphenyle erhalten¹¹⁾, während keine Disubstitutionsprodukte aufgefunden werden konnten. Die Teilnahme des Benzols an der Reaktion ist damit erwiesen.

Eine Bestätigung unserer Ansichten über die Entstehung des Terphenyls und des Quaterphenyls ergibt sich aus einem (vorläufigen) Versuch über



¹⁰⁾ Die Frage wäre vielleicht zu lösen durch eine Untersuchung über die Einwirkung des Peroxyds auf eine benzolische Lösung von Phenylbenzoat.

¹¹⁾ Diese Reaktion dürfte die Darstellung dieser sonst schwer zugänglichen Körper sehr erleichtern.

die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf geschmolzenes Diphenyl. Nach unserem Schema müssen sich dabei die Reaktionen II und III abspielen und das Terphenyl und Quaterphenyl mit höherer Ausbeute entstehen als bei der Reaktion mit Benzol.

Der Versuch ergab, daß diese beiden Körper tatsächlich im Reaktionsprodukt enthalten sind. Vom Terphenyl konnten 16% der theoretischen Ausbeute erhalten werden. Allerdings entsteht bei der Reaktion auch sehr viel Harz. Eingehendere Versuche mit Benzol-Diphenyl-Mischungen bei niedrigerer Temperatur sind im Gange. Wir hoffen, daß sie zu einer bequemen Darstellungsweise für Polyphenylketten führen werden.

Wir möchten noch darauf hinweisen, daß Freer und Novy¹²⁾ beim Erhitzen von Benzoyl-acetyl-peroxyd in Xylol-Lösung auf 2 Mol. Peroxyd 3 Mol. Kohlensäure, 1 Mol Methan und einen flüssigen Rückstand (der freie und in Estern gebundene Benzoesäure, sowie hochsiedende Kohlenwasserstoffe enthielt) erhalten haben. Sie nehmen die Teilnahme des Xylols an der Reaktion nicht an und schreiben (l. c., S. 170): „... it is a remarkable fact that the methane which must unquestionably be produced from one of the methylgroups by reduction of a second methylgroup should result at all, in preference to aethane“. Durch eine solche Erklärung der Methan-Bildung kommt man der Sache wohl nicht näher. Wir können die Entstehung des Methans nunmehr nach der Reaktion $C_6H_5CO.O.O.COCH_3 + C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow CO_2 + CH_4 + C_6H_5.CO.O.C_6H_3(CH_3)_2$ verstehen. Daß viel mehr Kohlensäure als Methan erhalten wurde, ist damit nicht unvereinbar, da neben obiger Reaktion eine andere, bei der Kohlensäure, Benzoesäure und Trimethyl-benzol entstehen, zu erwarten ist. Auch könnte durch die hohe Reaktionstemperatur nebenbei eine Zersetzung des Peroxyds als solches, bei der aus 1 Mol 2 Mol CO_2 entstehen, stattgefunden haben.

Auch bei zwei anderen Acylperoxyden ist nämlich eine derartige Zersetzung von Clover und Houghton¹³⁾ festgestellt worden: Beim Erhitzen von saurem Bernsteinsäureperoxyd in kochender Xylol-Lösung verläuft die Reaktion teilweise nach der Gleichung: $[COOH.CH_2.CH_2.CO]_2O_2 \rightarrow [CH_2]_4(COOH)_2 + 2 CO_2$. Die entstandene Adipinsäure wurde als solche identifiziert. Auch bei der Zersetzung von saurem Glutarsäureperoxyd in kochendem Xylol verläuft die Reaktion zum Teil nach diesem Schema: $[COOH.[CH_2]_3.CO]_2O_2 \rightarrow [CH_2]_6(COOH)_2 + 2 CO_2$, so daß es nicht unmöglich ist, daß auch das Acetyl-benzoyl-peroxyd, besonders wegen seines niedrigen Zersetzungspunktes und der hohen Siedetemperatur des Xylols teilweise auch nach der Gleichung: $C_6H_5CO.O.O.COCH_3 \rightarrow 2 CO_2 + C_6H_5.CH_3$ reagiert.

Die Zersetzung des Dibenzoylperoxyds für sich.

In Übereinstimmung mit den Resultaten von Brodie haben wir gefunden, daß bei der Zersetzung des Dibenzoylperoxydes als solchem, ungefähr 1 Mol CO_2 pro Mol Peroxyd abgespalten wird. Es findet dabei wahrscheinlich neben anderen Reaktionen auch die Reaktion (b) statt. Wird das Peroxyd zuvor mit bestimmten Katalysatoren gemischt¹⁴⁾, so verläuft die Zersetzung bei vorsichtigem Erwärmen ganz regelmäßig, und die entwickelte Kohlensäure entspricht sodann nahezu 2 Äquivalenten. Aus dem Rückstande kann darauf mittels Dampf-Destillation Diphenyl in sehr guter Ausbeute erhalten werden. Es ist dies eine billige und leicht ausführbare Methode zur Darstellung dieser Substanz.

Die Reaktion (b), welche beim Erhitzen des Peroxyds in Benzol nicht auftritt, findet somit statt beim Erhitzen des Peroxyds für sich, besonders

¹²⁾ Am. 27, 161 [1902]. ¹³⁾ Am. 32, 60 [1904].

¹⁴⁾ Näheres über diese Katalysatoren können wir erst später mitteilen.

bei Anwesenheit von gewissen Katalysatoren. Aus disubstituierten Peroxyden wären auf diesem Wege disubstituierte Diphenyle leicht erhältlich.

Wir haben die Absicht, unsere Untersuchungen über die Reaktionen des Dibenzoylperoxyds und seiner Derivate mit aromatischen Kohlenwasserstoffen weiter zu verfolgen. Wie schon in der Fußnote 7 zu S. 286 erwähnt ist, verlaufen auch bei gewissen aliphatischen Halogenderivaten die Reaktionen in ganz analoger Weise.

Beschreibung der Versuche.

A. Dibenzoylperoxyd und Benzol.

1. Die Kohlensäure-Entwicklung: Eine Lösung von 2.42 g Dibenzoylperoxyd¹⁵⁾ in 8 g reinem Benzol wurde in einem ganz aus Glas hergestellten Apparat unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, während ein langsamer Strom trockner, kohlenensäure-freier Luft hindurchgeleitet wurde. Das austretende Gas wurde zur Befreiung von Benzoldämpfen über mit Schwefelsäure getränkte Glasperlen geleitet und darauf durch einen gewogenen Natronkalk-Absorptionsapparat geführt. Nach 7 Stdn. waren 0.503 g Kohlensäure gebildet oder 20.8% vom Gewicht des Peroxyds, ber. für 1 Mol CO₂ 18.2%.

2. Freier Sauerstoff wird nicht gebildet: Eine Lösung von 15 g Dibenzoylperoxyd in 50 g Benzol wurde in einem ähnlichen Apparat auf dem Wasserbade erhitzt, während ein langsamer Strom reiner Kohlensäure durchgeleitet und darauf in einem Azotometer mit konz. Kalilauge wieder aufgefangen wurde. Das Gas wurde vollständig absorbiert.

3. Untersuchung der Reaktionsprodukte: Eine Lösung von 60 g reinem Dibenzoylperoxyd in 200 g reinem, trockenem Benzol wurde 20 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Es konnte darauf kein Peroxyd mehr nachgewiesen werden. Beim Abkühlen der Reaktionsmischung schieden sich 0.55 g einer in glänzenden Blättchen krystallisierenden Substanz ab, welche durch Filtration entfernt wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol, in welchem sie nur wenig löslich ist, zeigte sie den Schmp. 320°. Dieser steht in guter Übereinstimmung mit dem Schmp. des Quaterphenyls, das von Ullmann¹⁶⁾ aus 4-Jod-diphenyl und Kupferpulver erhalten wurde.

0.1924 g Sbst.: 0.6588 g CO₂, 0.1035 g H₂O.

C₂₄H₁₈. Ber. C 94.12, H 5.88. Gef. C 93.51, H 6.06.

Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit einem Präparat aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule in Berlin ergab ebenfalls Identität.

Aus dem Filtrat wurde das Benzol in einem Ölbade abdestilliert und der feste, braungefärbte Rückstand in möglichst wenig siedendem Äther aufgelöst. Beim Kühlen krystallisierten darauf nochmals 0.8 g Quaterphenyl aus. Nach dem Filtrieren wurde die ätherische Lösung 3-mal (bis zur bleibenden alkalischen Reaktion) mit verd. Kalilauge ausgeschüttelt, um die Benzoesäure daraus zu entfernen. Es schied sich dabei ein Harz ab, das weder im Äther noch in der Kalilauge löslich war und durch Filtration

¹⁵⁾ Das Peroxyd, bezogen von den „N. V. Vereenigde fabrieken van chemische produkten“, Deventer, wurde durch Auflösen in möglichst wenig Chloroform bei 30° und Fällen dieser Lösung mit Alkohol gereinigt.

¹⁶⁾ A. 392, 53 [1904].

gewonnen wurde. Durch Auflösen in Benzol und Abdampfen dieses Lösungsmittels wurde es trocken erhalten. Es wog 4 g.

Mikroanalyse: 6.31 mg Sbst.: 18.45 mg CO₂, 3.38 mg H₂O.
Gef. C 80.0, H 5.96, demnach 14 % Sauerstoff.

Es konnte aus diesem Harz, welches eine harte, leicht in glänzende Splitterchen zerfallende Masse darstellte, kein krystallisierter Körper erhalten werden. Die braun gefärbte, alkalisch-wäßrige Lösung wurde zuerst mittels Kohle teilweise entfärbt und darauf angesäuert. Die ausgefällte Benzoesäure wog nach dem Trocknen 17.2 g. Schmp. 121°. Die ätherische Lösung wurde eingedunstet und der Rückstand zur Verseifung der Ester 4 Stdn. mit einem Überschuß methylalkoholischer Kalilauge gekocht. Darauf wurde der Methylalkohol abdestilliert und der alkalische Rückstand einer Dampf-Destillation unterworfen. Es gingen dabei 10.0 g Diphenyl mit dem Wasser über. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 70.5°.

0.1304 g Sbst.: 0.4455 g CO₂, 0.0700 g H₂O.
C₁₂H₁₀. Ber. C 93.52, H 6.48. Gef. C 93.4, H 5.96.

Der Rückstand im Dampfkolben wurde darauf mit Schwefelsäure stark sauer gemacht und nochmals einer Dampf-Destillation unterworfen. Es gingen dabei Phenol und Benzoesäure über. Die letztere wurde durch Titration mit halbnormaler Lauge bestimmt und ersteres in der so erhaltenen neutralen Lösung nach Koppeschaar jodometrisch titriert. Gef. 6.00 g Benzoesäure und 0.503 g Phenol. Im Reaktionsprodukt war somit 1 g Phenylbenzoat enthalten, während 5.4 g Benzoesäure in anderen Estern gebunden waren¹⁷⁾. Im Dampfkolben hinterblieb schließlich noch ein dunkelbraunes Harz, das nach dem Pulvern und Trocknen 13.5 g wog.

Mikroanalyse: 8.12 mg Sbst.: 23.64 mg CO₂, 4.27 mg H₂O. — 8.67 mg Sbst.: 25.75 mg CO₂, 4.80 mg H₂O.

Gef. C 79.4, 81.0, H 6.07, 6.11, demnach 13.7 % Sauerstoff.

Dieses Produkt zeigte mithin fast die gleiche Zusammensetzung wie das zuvor erhaltene Harz. Bei verschiedenen Versuchen, aus diesem Harz einen definierten Körper zu isolieren, ergab nur die Destillation ein Resultat. Zwischen 140° und 230° bei 14 mm Druck destillierte ungefähr $\frac{1}{5}$ der Gesamtmenge über und erstarrte zu einer butterähnlichen Masse:

4.96 mg Sbst.: 15.1 mg CO₂, 2.85 mg H₂O; mithin C 83.5, H 6.35, O 10.1.

Beim Auflösen des Destillates in wenig Benzol und Verdünnen dieser Lösung mit Alkohol krystallisierte in kleiner Menge eine bei 202° schmelzende Substanz. Nach nochmaligem Umfällen lag der Schmelzpunkt bei 205°, in guter Übereinstimmung mit dem von Riese¹⁸⁾ gefundenen Schmelzpunkt des Terphenyls. Auch die Tatsache, daß die Substanz in Benzol gut, in Alkohol aber sehr wenig löslich ist, entspricht den in der Literatur verzeichneten Eigenschaften des Terphenyls.

Mikroanalyse: 10.13 mg Sbst.: 33.87 mg CO₂, 5.75 mg H₂O. — 6.46 mg Sbst.: 21.67 mg CO₂, 3.39 mg H₂O.

C₁₈H₁₄. Ber. C 93.9, H 6.10. Gef. C 91.3, 91.3, H 6.31, 5.83.

Die Oxydation der Substanz mit Chromsäure in Eisessiglösung nach Schultz¹⁹⁾ gab Terephthalsäure.

¹⁷⁾ Es ist jedoch auch möglich, daß ein Teil dieser Benzoesäure durch ungenügendes Ausschütteln mit Kalilauge zurückgeblieben war.

¹⁸⁾ A. 164, 168 [1872]; Gerngroß und Dunkel, B. 55, 3095 [1924], geben 209.5° an.

¹⁹⁾ B. 6, 415 [1873].

Leider konnte die Gesamtmenge des Terphenyls, welche bei der Reaktion entstanden war, nicht mehr bestimmt werden, weil zuvor schon zuviel mit dem Harz herumexperimentiert worden war. Schätzungsweise wird sie ungefähr das Zwei- bis Dreifache der Menge des Quaterphenyls betragen haben.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist eine geringe Menge Terphenyl auch von Fritsch bei der pyrogenen Zersetzung des Dibenzoylperoxyds gefunden worden. Er erklärt die Bildung dieser Substanz durch die Annahme, daß bei der Zersetzung des Peroxyds „freie Phenylkerne“ gebildet werden, welche sich darauf zu Di- und Terphenyl vereinigen sollen. Abgesehen davon, daß es nicht gut ersichtlich ist, wie auch Terphenyl durch Zusammentreten von freien Phenylkernen gebildet werden könnte, glauben wir, daß einer derartigen Annahme keine praktische Bedeutung beizumessen ist. Vielleicht können wir aber jetzt die Entstehung des Terphenyls aus der Einwirkung von unverändertem Peroxyd auf schon nach Reaktion (b) gebildetes Diphenyl (vergl. Reaktion II des Schemas auf S. 288) erklären. In dieser Weise ist zugleich die Bildung geringer Mengen Benzoesäure, wie sie auch von Fritsch konstatiert wurde, erklärlich.

B. *p, p'*-Dichlor-dibenzoylperoxyd und Benzol.

Dieses Peroxyd war bis jetzt unbekannt. Es wurde wie folgt dargestellt: Ein Gemisch von 20 g *p*-Chlor-benzoylchlorid und 4 g Aceton wurde in eine gut gekühlte Mischung von 40 ccm 5-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung und 13 ccm 25-proz. Natronlauge eingetröpfelt. Die Temperatur wurde dabei unterhalb 6° gehalten. Das gebildete Peroxyd wurde scharf abgesogen, in einem Mörser mit Wasser angerieben, von neuem abgesogen, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Es wurde gereinigt durch Auflösen in wenig Chloroform und Fällen dieser Lösung mit Methylalkohol. Schmp. 137–138° unt. Zers. Das Peroxyd ist empfindlicher gegen Stoß und Reibung als das Dibenzoylperoxyd. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff kann jodometrisch bestimmt werden durch Behandeln der Substanz mit Jodkalium in einer Aceton-Wasser-Mischung. Gefunden wurde ein Reinheitsgrad von 99.3%.

Eine Lösung von 2.90 g des Dichlor-dibenzoylperoxyds in 10 g Benzol wurde 30 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Es war darauf kein Peroxyd mehr nachweisbar. Während der Reaktion entwich wieder Kohlensäure. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterließ ein hellgelb gefärbter Rückstand, der in Äther aufgenommen wurde. Darauf wurde die ätherische Lösung mit verd. Kalilauge ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der Kalilauge wurden darauf 1.10 g *p*-Chlor-benzoesäure vom Schmp. 243° erhalten oder 75% der theoretischen Ausbeute. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers einen halbfesten Rückstand von angenehmem Geruch. Dieser wurde einer Dampf-Destillation unterworfen. Es gingen dabei 0.55 g einer schön krystallisierenden, nach Cumarin riechenden, farblosen Substanz über vom Schmp. 68–72°. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol war der Schmp. 77.2–77.4°, in guter Übereinstimmung mit dem Schmp. des 4-Chlor-diphenyls, wie er von Kramer²⁰⁾ gefunden worden ist.

Mikro-Chlorbestimmung: 13.50 mg Sbst.: 10.41 mg AgCl.

$C_{12}H_9Cl$. Ber. Cl 18.8. Gef. Cl 19.1.

Der im Dampfkolben hinterbleibende, nicht flüchtige Rückstand stellte eine harzige Masse dar, aus der nichts weiter isoliert werden konnte.

²⁰⁾ A. 189, 142.

C. *m, m'*-Dinitro-dibenzoylperoxyd und Benzol.

Dieses Peroxyd kann durch direkte Nitrierung des Dibenzoylperoxyds gewonnen werden²¹⁾. Wir erzielten die beste Ausbeute nach folgender Vorschrift: Eine Mischung von 45 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) und 45 g konz. Schwefelsäure wird in Eis gekühlt. Darauf werden 60 g feinpulveriges Dibenzoylperoxyd allmählich zugesetzt, während man die Temperatur unterhalb 10° hält. Nach 40 Min. ist die Nitrierung beendet; das Reaktionsprodukt wird in 1 l Eiswasser eingegossen, abgesogen, mit Wasser nachgespült und in einem Mörser mit einer 2-proz. Sodalösung angerieben. Darauf wird von neuem abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das Rohprodukt entspricht 60% der theoretischen Ausbeute. Durch Auflösen in Chloroform und Fällern mit Methylalkohol erhält man daraus ein fast reines Produkt, das bei ungefähr 130° unt. Zers. schmilzt. Eine jodometrische Titration ergab einen Reinheitsgrad von 99.5%.

Eine Lösung von 5.1 g dieses Peroxydes in 30 g Benzol wurde auf dem Wasserbade 30 Stdn. im Sieden gehalten. Darauf war kein Peroxyd mehr nachweisbar. Während der Reaktion entwickelte sich wiederum Kohlensäure. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterließen 6.4 g Rückstand. Beim Behandeln mit Äther löste sich dieser bis auf 0.5 g eines Harzes. Die ätherische Lösung wurde mit verd. Kalilauge ausgeschüttelt; beim Ansäuern erhielten wir eine gelbe Fällung von *m*-Nitro-benzoesäure, die nach einigem Verweilen im Exsiccator 2.5 g wog und bei ungefähr 135° schmolz. Die Titration mit Lauge ergab einen Säuregehalt von 90%. Es waren also 2.24 g *m*-Nitro-benzoesäure zugegen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war der Schmp. 140° (Schmp. der reinen Säure 141°).

Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und darauf der Äther abdestilliert. Der Rückstand wog 1.2 g. Durch wiederholtes Umkrystallisieren desselben aus Alkohol unter Zusatz von Kohle wurden 0.6 g einer nahezu reinen Substanz vom Schmp. 58° erhalten. Der Schmp. des 3-Nitro-diphenyls liegt nach Jacobson und Loeb²²⁾ bei 58.5°.

Mikro-Stickstoffbestimmung: 7.78 mg Sbst.: 0.495 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{12}H_9O_2N$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.34.

D. Dibenzoylperoxyd und Diphenyl.

10 g reines Diphenyl wurden in einem Ölbad von 110° geschmolzen und darauf 4 g Dibenzoylperoxyd in kleinen Portionen zugesetzt. Nach einiger Zeit beginnt dann die Reaktion plötzlich unter Kohlensäure-Entwicklung. Als keine Kohlensäure mehr entwich (was nach ungefähr 3 Stdn. erreicht war), wurde die Mischung abgekühlt und in kaltem Benzol aufgenommen. Beim Impfen dieser Lösung mit einem Kryställchen Quaterphenyl krystallisierte eine geringe Menge dieser Substanz aus (einige mg). Diese wurde durch Filtration entfernt, darauf das Benzol abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgelöst und mit verd. Kalilauge gewaschen. Beim Ansäuern der letzteren schied sich eine fast unwägbare Menge einer flockigen Substanz aus, die sich in trockenem Zustande an der Luft violett färbte. Es krystallisierte aber keine Benzoesäure aus.

²¹⁾ siehe z. B. Brodie, A. Suppl. III, 209 [1064]; Vanino und Uhlfelder, B. 33, 1046 [1900].

²²⁾ B. 36, 4083 [1903].

Die ätherische Lösung wurde eingedunstet und der Rückstand 3 Stdn. mit methylalkoholischer Kalilauge gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand einer Dampf-Destillation unterworfen. Dabei wurde eine Menge unverändertes Diphenyl wiedergewonnen. Darauf wurde der Inhalt des Dampfkolbens sauer gemacht und von neuem Dampf durchgeleitet. Im Destillat wurden darauf 0.34 g Benzoesäure und 0.05 g Phenol durch Titration festgestellt.

Im Dampfkolben hinterblieb dabei ein braunes Harz, das gepulvert und scharf getrocknet wurde. Beim Auflösen dieses Harzes in möglichst wenig Benzol und Verdünnen der Lösung mit Alkohol krystallisierten 400 mg einer bei 205—206° schmelzenden Substanz aus, die sich als Terphenyl erwies.

Es wurden also aus 0.0105 Mol des Peroxydes erhalten: 0.0028 Mol in Estern gebundene Benzoesäure, 0.0005 Mol esterifiziertes Phenol, 0.0017 Mol Terphenyl, eine geringe Menge Quaterphenyl und viel Harz.

Nach unserem Reaktionsschema sollte auch eine dem Terphenyl äquivalente Menge (0.2 g) Benzoesäure entstehen; da aber das Volumen der angesäuerten Kalilauge nahezu 100 ccm betrug, ist es verständlich, daß alle Benzoesäure in Lösung blieb. Bemerkenswert ist hier die Bildung einer geringen Menge Phenolester, die wohl nur erklärt werden kann durch die Einwirkung des Peroxyds auf Benzol, das nach der Nebenreaktion: $C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5 + H.C_6H_4.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CO.O.C_6H_4.C_6H_5 + C_6H_6 + CO_2$ entstanden ist.

Genauere Versuche über die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf Diphenyl sind im Gange.

Laborat. d. N. V. Noury & Van der Lande, Deventer und Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Delft, im November 1924.

56. Karl Freudenberg und Arnold Doser: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, V.¹⁾: Die Synthese von Amino hexosen aus Galaktose.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1924.)

Die Chemie der Amino-zucker ist noch recht wenig entwickelt, obwohl die biologische Bedeutung dieser Stoffe längst erkannt ist.

Von natürlichen Amino-zuckern ist, außer dem Glucosamin (Chitosamin), nur das Chondrosamin²⁾, eine 2-Amino-galaktose oder -talose, gut untersucht; eine Amino-galaktose aus Froscheiern ist umstritten³⁾. Als synthetisches Verfahren konnte bis jetzt nur der zunächst zu den 2-Amino-hexonsäuren führende Aufbau der Pentosen mit Ammoniak und Blausäure systematisch angewendet werden, zuerst von E. Fischer und H. Leuchs⁴⁾, dann in großem Maßstabe von P. A. Levene⁵⁾ und seinen Mitarbeitern. Vereinzelt Synthesen führten zu einem 6-Amino-methylglucosid (aus 6-Brom-methylglucosid)⁶⁾ und zur 1-Amino-fructose⁷⁾ aus Glucosazon.

¹⁾ IV. Mitteilung: B. 56, 2119 [1923].

²⁾ P. A. Levene, Journ. Biol. Chem. 36, 73 [1918]; Monographs of the Rockefeller Inst. 18, 20 [1922].

³⁾ Fr. N. Schulz und Fr. Ditthorn, H. 29, 373 [1900]; Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma, Chem. Weekbl. 4, 407 [1907].

⁴⁾ B. 36, 24 [1902]. ⁵⁾ Monographs, I. c.

⁶⁾ E. Fischer und K. Zach B. 44, 132 [1911], 45, 3761 [1912].