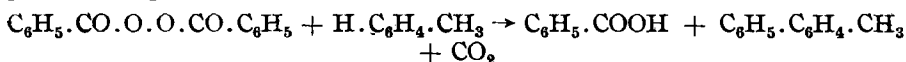


### 97. H. Gelissen und P. H. Hermans: Über neue Synthesen mittels organischer Peroxyde, II.: Die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf Toluol.

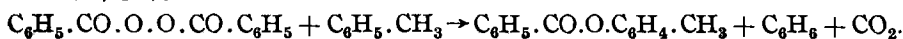
(Eingegangen am 19. Januar 1925.)

In einer vor kurzem<sup>1)</sup> veröffentlichten Abhandlung — über die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf siedendes Benzol — haben wir unter der gleichen Überschrift weitere Untersuchungen angekündigt. Da wir leider darüber im Unsicheren sind, wieweit unsere amtlichen Beschäftigungen es uns in nächster Zeit erlauben werden, die in Angriff genommene intensivere Bearbeitung dieses Gebietes durchzuführen, so haben wir die Absicht, an dieser Stelle zunächst noch einige kürzere Mitteilungen<sup>2)</sup> von vorläufigem Charakter folgen zu lassen, in der Hoffnung, jetzt noch offengebliebene Lücken oder Unsicherheiten später ausfüllen bzw. beseitigen zu können.

Die Reaktion zwischen Dibenzoylperoxyd und Toluol wurde schon 1886 von E. Lippmann untersucht<sup>3)</sup>. Wie wir schon früher (l. c.) erwähnten, hat er auch die Einwirkung dieses Peroxyds auf Benzol studiert und dabei mehrmals nachdrücklich betont, daß sich das Benzol nicht an der Reaktion beteilige und sich lediglich wie ein indifferentes Lösungsmittel, in dem sich das Peroxyd durch Hitze zersetze, verhalte. Wir haben jedoch gezeigt, daß diese Behauptung unrichtig ist. Beim Erhitzen des Dibenzoylperoxyds in Toluol nahm Lippmann dagegen augenscheinlich an, daß der Kohlenwasserstoff angegriffen wird. Aus dem Reaktionsprodukt erhielt er ein bei 258—262° siedendes Liquidum, dem er die Formel  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CH_2 \end{smallmatrix} >$  zuschrieb und den Namen „Benzyliden-toluylen“ gab. Das Peroxyd soll nach Lippmann „dehydrierend“ auf das Toluol einwirken, indem es sich in Benzoessäure-anhydrid und Sauerstoff spaltet. Auch wir erhielten das nämliche Öl, dem aber nicht die Lippmannsche Konstitutionsformel zukommt, sondern das ein Gemisch von 2- und 4-Methyl-diphenyl (*o*- und *p*-Phenyltoluol) ist. Das Toluol reagiert also mit dem Peroxyd nach dem gleichen Schema wie beim Benzol, und zwar unter Beteiligung seiner *ortho*- oder *para*-Stellung nach der Reaktion:



Die Ausbeute an den Methyl-diphenylen betrug (berechnet auf das Peroxyd) 30%. Daneben verläuft wahrscheinlich auch die Nebenreaktion:



Auf zwei verschiedene Weisen konnte nämlich die Bildung von etwas Benzol wahrscheinlich gemacht werden, während — nach der Verseifung des Reaktionsproduktes — auch Andeutungen für die Gegenwart von Kresol erhalten wurden. Die entwickelte Kohlensäure betrug wiederum nahezu 1 Mol. pro Mol. Peroxyd (gef. 1.08 Mol.)<sup>4)</sup>. Bemerkenswert ist aber, daß nur etwa die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Menge Benzoessäure entsteht. (Bei der Reaktion mit Benzol entstanden 77%.) Auch wurde noch

<sup>1)</sup> B. 58, 285 [1925].

<sup>2)</sup> vergl. auch die sich auf S. 479 anschließende Arbeit.

<sup>3)</sup> M. 7, 521 [1886].

<sup>4)</sup> Lippmann fand nur etwa 0.5 Mol.

eine geringe Menge einer bei 216—217° (222—223°, korr.) schmelzenden Säure erhalten, welche beim Erhitzen mit Kalk Diphenyl liefert und wahrscheinlich *p*-Phenyl-benzoesäure ist <sup>5)</sup>.

Neben obigen Reaktionen scheinen mithin noch andere stattzufinden, die wir aber noch nicht aufzuklären vermochten. Außerdem enthält das Reaktionsprodukt noch eine beträchtliche Menge Harz (ungefähr ebensoviel, wie bei der Reaktion mit Benzol). Schließlich möchten wir noch bemerken, daß auch die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf *m*-Xylol von Lippmann untersucht worden ist. Er erhielt dabei einen bei 260—270° siedenden Kohlenwasserstoff „Dixylylen“, dem er die Formel C<sub>16</sub>H<sub>18</sub> zuschrieb und für den er folgende Analysenzahlen fand:

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub> 92.31, 7.69. Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub> 92.31, 7.69. Gef. C 92.09, 91.9, 91.98, H 7.68, 7.75, 7.64.

Die Analysen stimmen also ebensogut auf die Formel C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>, welche nach unserer Theorie der Reaktion als die richtige anzusehen ist. Eine Oxydation des Produktes wurde von Lippmann in diesem Falle nicht vorgenommen. Der Kohlenwasserstoff war wohl ein Gemisch isomerer Dimethyl-diphenyle, entstanden nach der Reaktion: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COOH + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>.

### Beschreibung der Versuche.

a) Die Kohlensäure-Entwicklung: Die entwickelte Kohlensäure wurde in gleicher Weise gemessen wie bei der Reaktion mit Benzol, nur mit dem Unterschiede, daß das austretende Gas nicht mit Schwefelsäure gewaschen, sondern durch ein im Alkohol-Kohlensäure-Gemisch gekühltes Gefäß geleitet wurde. Aus einer Lösung von 3.000 g Peroxyd in 10 g Toluol entstanden 0.593 g Kohlensäure (ber. für 1 Mol. 0.547 g). Am Schluß des Versuches befand sich im Kühlgefäß ein Schnee, der bei -45° noch fest, aber bei 0° geschmolzen war. Dieser Schnee war wohl mit etwas Toluol verunreinigtes Benzol. (Toluol erstarrt erst bei -95°.) Durch Nitrierung ließ sich daraus ein nach Nitro-benzol riechendes Öl erhalten.

b) Hauptversuch: Eine Lösung von 30 g Dibenzoylperoxyd in 100 g reinem Toluol wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die Kohlensäure-Entwicklung läßt nach 2—3 Stdn. nach. Nach weiterem 4-stdg. Erhitzen konnte kein Peroxyd mehr nachgewiesen werden. Durch vorsichtige Destillation mit einem Vigreux-Aufsatz wurden aus der Reaktionsmischung etwa 3 ccm einer unterhalb 105° siedenden Fraktion aufgefangen, welche nach dem Trocknen über Chlorcalcium etwa zur Hälfte zwischen 85° und 92° siedete. Bei der Nitrierung verhielt sie sich wie Benzol <sup>6)</sup>.

Der Rest des Lösungsmittels wurde ohne Aufsatz aus einem Ölbad von 180° abdestilliert; darauf wurde Luft durchgeblasen, um die letzten Anteile des Toluols zu vertreiben. Es hinterließ eine gelbliche, halbfeste Masse, welche in Äther aufgenommen wurde und mit einer Lösung von 6 g Natronlauge in 200 ccm Wasser portionsweise ausgeschüttelt wurde.

<sup>5)</sup> Der Schmelzpunkt dieser Säure ist nach Carnelley, Soc. 29, 18 [1876], 218°.

<sup>6)</sup> Bekanntlich tritt bei der Nitrierung vieler aromatischer Kohlenwasserstoffe eine vorübergehende Braunfärbung der Mischung ein. Diese ist bei Benzol von ganz kurzer Dauer und nur unter guter Kühlung bemerkbar. Beim Toluol ist sie dagegen bedeutend beständiger und bei Zimmertemperatur leicht zu beobachten.

Die alkalisch-wäßrige Lösung setzte über Nacht neben ein wenig Harz eine geringe Menge von Krystallen ab, welche durch Filtration gewonnen wurden und sich als das Natriumsalz einer Säure erwiesen. Durch Auflösen in heißem Wasser und Fällen mit Salzsäure wurden daraus 0.4 g einer Säure erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser und darauf aus einer Mischung von Benzol mit Ligroin wurde aus dem Niederschlag eine bei  $216-217^{\circ}$  ( $222-223^{\circ}$ , korr.) schmelzende Säure rein erhalten. Beim Erhitzen mit Kalk bildete sich aus dieser Säure eine bei  $64-67^{\circ}$  schmelzende Substanz, welche nach dem Mischen mit einer gleichen Menge Diphenyl den Schmp.  $65-69^{\circ}$  zeigte. Die Substanz ist also wahrscheinlich Diphenyl (Schmp.  $70^{\circ}$ ) und die Säure vermutlich identisch mit der *p*-Phenyl-benzoesäure, worauf auch die Analyse ihres Silbersalzes schließen läßt:

34.08 mg Sbst.: 12.11 mg Ag.  $C_{13}H_9O_2Ag$ . Ber. Ag 35.4. Gef. Ag 35.5.

Die übrig gebliebene alkalische Lösung wurde zur Abscheidung etwa vorhandener Phenole mit Kohlensäure gesättigt. Es entstand dabei jedoch eine nur geringfügige, pulverige Fällung, welche sich als schwer löslich in heißem Wasser erwies und mit Ferrichlorid keine Färbung gab. Diese Substanz wurde nicht weiter untersucht.

Durch Ansäuern wurden aus der Mutterlauge  $7.1\text{ g}^7)$  zwar farbloser, aber nicht ganz reiner Benzoessäure vom Schmp.  $108-111^{\circ}$  erhalten. Diese enthielt offenbar — wie zu erwarten war — noch eine gewisse Menge der oben erwähnten höher schmelzenden Säure. Durch Sublimation einer Probe ließ sich dann reine Benzoessäure vom Schmp.  $121^{\circ}$  nachweisen.

Die ätherische Lösung wurde zur Trockne verdampft und hinterließ 19 g eines flüssigen Rückstandes. Dieser wurde 1 Stde. mit methylalkoholischer Kalilauge gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde darauf der alkalische Rückstand einer Dampf-Destillation unterworfen. Dabei ging ein farbloses, in Wasser untersinkendes Öl mit über, das mit Hilfe von Äther gesammelt wurde. Ausbeute etwa 7 g. Es siedete bei  $259-263^{\circ}$  ( $264-268^{\circ}$ , korr.). Beim Abkühlen wurde es bei  $-40$  bis  $-50^{\circ}$  sehr zähe und darauf glasartig. Ein Erstarrungspunkt konnte mithin nicht gefunden werden.

Molekulargewichts-Bestimmung.  $0.284\text{ g}$  Sbst.: in  $13.0\text{ g}$  Benzol; Gefrierpunkts-Erniedrigung  $0.669^{\circ}$ . Mol.-Gew. gef. 165, ber. für  $C_{13}H_{12}$ : 168.

Lippmann fand für diesen von ihm als  $C_{14}H_{12}$  angesehenen Körper C 93.03, 93.24, H 6.65, 6.63.  $C_{13}H_{12}$ : ber. C 92.9, H 7.1. Die Dampfdichte bestimmte er nach der Luftverdrängungs-Methode zu 6.0, ber. für  $C_{13}H_{12}$  5.8.

Das Öl stellt allem Anschein nach eine Mischung von 2- und 4-Methyldiphenyl dar<sup>8)</sup>. Zur näheren Prüfung wurden  $1.2\text{ g}$  des Kohlenwasserstoffes mit einer Lösung von  $3\text{ g}$  Kaliumpermanganat in  $200\text{ ccm}$  Wasser 18 Stdn. in einem mit Rührwerk versehenen Kolben bei Siedehitze oxydiert (Oxydation mit verd. Salpetersäure erwies sich als weniger geeignet).

Der noch unangegriffen gebliebene Kohlenwasserstoff wurde samt dem gebildeten Braunstein durch Filtration entfernt. Durch Ansäuern der bis auf die Hälfte ihres Volumens eingedampften Mutterlauge erhielten wir  $0.2\text{ g}$  einer Säure, welche offenbar eine Mischung von *o*- und *p*-Phenyl-

<sup>7)</sup> Die geringe Menge noch in der Mutterlauge befindlicher Benzoessäure ist (wie auch in der früheren Veröffentlichung) in dieser Zahl mit einbegriffen.

<sup>8)</sup> Konstanten der Phenyl-toluole: *ortho*: Schmp. ?, Sdp.  $261-263^{\circ}$ ; *para*: Schmp.  $44-45^{\circ}$ , Sdp.  $263-267^{\circ}$ ; *meta*: Sdp.  $272-277^{\circ}$ . Das *meta*-Isomere kommt hier wohl nicht in Betracht.

benzoesäure war. Schmelzbereich: 130—190° (Schmp. der *o*-Säure 111°, der *p*-Säure 218°).

Mikro-Analyse. 9.49 mg Sbst.: 27.47 mg CO<sub>2</sub>, 4.23 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.7, H 5.05. Gef. C 79.0, H 4.97.

Beim Erhitzen mit Kalk wurde eine geringe Menge einer bei 67—69° schmelzenden Substanz gewonnen, welche nach dem Mischen mit einer gleichen Menge Diphenyl bei 60—70° schmolz und mithin mit diesem identisch war<sup>9)</sup>.

Der Rückstand im Dampfkolben wurde sauer gemacht und aufs neue einer Dampfdistillation unterworfen. Es gingen dabei ein kresol-artig riechendes Phenol und etwas Benzoesäure über. Ersteres wurde mit Bromwasser gefällt und der Niederschlag gesammelt (0.55 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol war der Schmp. dieses Bromierungsproduktes 54—62°; wahrscheinlich war also etwas Benzoesäure-kresylester im Reaktionsgemisch enthalten<sup>10)</sup>. Im Dampfkolben hinterblieben schließlich 9 g eines Harzes, aus dem nichts Definierbares zu isolieren war.

Laborat. d. N. V. Noury & van der Lande, Deventer, und Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Delft (Holland), im Januar 1925.

### 98. H. Gelissen und P. H. Hermans: Über neue Synthesen mittels organischer Peroxyde, III.: Die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf Benzol in Gegenwart von Aluminium- und Eisenchlorid.

(Eingegangen am 23. Januar 1925.)

In Abhandlung I<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, daß Dibenzoylperoxyd auf siedendes Benzol einwirkt unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure, während sich das Benzol als H.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> an den Bruchstücken des Peroxyd-Moleküls addiert. Es erschien uns nun von Interesse zu untersuchen, welchen Einfluß Benzolaktivierende Katalysatoren, wie AlCl<sub>3</sub> und FeCl<sub>3</sub>, auf die Reaktion ausüben. Wir hofften, dabei auch eine Verschiebung des Verhältnisses zwischen Hauptreaktion und Nebenreaktion (siehe das Schema in Abhandlung I) zu erzielen, da wohl eine ungleiche Beeinflussung beider Reaktionen zu erwarten war. Tatsächlich haben wir Andeutungen erhalten, die dafür sprechen, daß die Nebenreaktion: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.O.O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + H.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + CO<sub>2</sub> in Gegenwart beider Metallchloride in größerem Umfang stattfindet als im Versuch ohne Katalysator, da das Reaktionsprodukt beträchtlich mehr Phenylbenzoat enthielt. Im übrigen sind aber die Versuchsergebnisse wenig übersichtlich. Beide Katalysatoren greifen ziemlich tief — rein chemisch — in die Reaktion mit ein, und es ist uns leider nicht gelungen, einen klaren Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten.

Im Falle des Aluminiumchlorids machte sich auch noch die Hauptreaktion: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO.O.O.COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + H.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.OH + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

<sup>9)</sup> Lippmann oxydierte seinen Kohlenwasserstoff, wie er angibt, mit Chromsäure-Mischung und erhielt dabei neben einer gegen 250° verkohlenden Säure, Benzoesäure, was sich nach unseren Versuchen nicht verstehen läßt.

<sup>10)</sup> Nach Beilstein: Schmp. des Tribrom-phenols 95°, Schmp. des 3.5-Dibrom-2-oxy-1-methyl-benzols 56—57°, Schmp. des 3.5-Dibrom-4-oxy-1-methyl-benzols 48—49°.

<sup>1)</sup> B. 58, 285 [1925].