

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 Dampfdestillation 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].

+ CO<sub>2</sub> bemerkbar, da neben Benzoesäure Diphenyl im Reaktionsprodukt aufgefunden wurde. Hier ließ sich auch die erste Folgereaktion durch die Isolierung einer geringen Menge Terphenyl nachweisen. Bei Gegenwart von Eisenchlorid wird dagegen sonderbarer Weise gar kein Diphenyl gebildet. Dagegen entsteht hier pro Mol. Dibenzoylperoxyd viel mehr als 1 Mol. Benzoesäure, was sich nach unserem ersten Reaktionsschema schwer verstehen läßt. Die Möglichkeit, daß hier auch die Reaktion:  $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2$ , welche die Bildung von mehr als 1 Mol. Benzoesäure erklären könnte, stattfindet, ist ausgeschlossen, da das entwickelte Gas keinen Sauerstoff enthielt. Ob hier etwa eine direkte „Verseifung“ des Peroxyds durch gebildete Salzsäure stattfindet, soll noch untersucht werden.

Bemerkenswert ist noch, daß bei Gegenwart beider Katalysatoren die Harzbildung, welche ohne Katalysator verhältnismäßig beträchtlich war (17.5 g aus 60 g Peroxyd), nur sehr gering ist. Dagegen verläuft in beiden Fällen die Einwirkung des Peroxyds viel heftiger und schneller als ohne Katalysator. Das eigentümliche, bei Zusatz von FeCl<sub>3</sub> erhaltene, eisenhaltige Produkt, läßt sich vielleicht — wenigstens zum Teil — erklären durch die Einwirkung des Eisenchlorids auf schon gebildete Benzoesäure. Beim Erhitzen einer Lösung von Benzoesäure in Benzol mit FeCl<sub>3</sub> bildet sich nämlich eine ähnliche unlösliche schwarze Substanz.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Aluminiumchlorid als Katalysator.

In eine Lösung von 30 g Dibenzoylperoxyd in 100 g Benzol wurden 4 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Es fand eine heftige Einwirkung statt, bei der sich das Gemisch zum Sieden erhitzte. Schließlich wurde noch 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Im Reaktionskolben befand sich darauf eine dicke, braune, von schwarzen Klumpen durchsetzte Flüssigkeit, welche deutlich nach Benzoylchlorid roch. Es wurde davon im Ölbade der Überschuß an Benzol abgedampft, wobei etwas Salzsäure und Benzoylchlorid mit überging. Der breiige Rückstand wurde mit Äther ausgezogen, er hinterließ hierbei 9 g einer fast farblosen, unlöslichen, aluminiumhaltigen Substanz, welche sich als chlorfrei erwies, sich aber in viel kochender verd. Salpetersäure bis auf einen kleinen Rückstand auflöste. Beim Abkühlen krystallisierte aus der Lösung Benzoesäure. Das Produkt enthielt vielleicht hauptsächlich die Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2 \text{Al} \cdot \text{OH}$ .

0.3545 g Sbst.: 0.0617 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Al. Ber. Al 9.48. Gef. Al 9.22.

Die ätherische Lösung wurde in üblicher Weise weiter aufgearbeitet (vergl. Abhandl. I). Nachgewiesen wurden dabei: 4.8 g Benzoesäure, 4.7 g Diphenyl, 6.3 g Phenylbenzoat, eine sehr geringe Menge Terphenyl (Schmp. 206<sup>0</sup>) und 1.5 g eines Harzes, welches organisch gebundenes Chlor enthielt.

#### 2. Eisenchlorid als Katalysator.

Eine Lösung von 30 g Dibenzoylperoxyd in 60 g Benzol wurde in einer Kohlensäure-Atmosphäre vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt, nachdem eine Lösung von 2 g Ferrichlorid in 40 g Benzol zufließen gelassen worden war. Es trat eine heftige Reaktion ein, bei der die Masse ins Sieden geriet. Darauf wurde noch 3 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Das ent-

wickelte Gas wurde, als wir es in einem Azotometer auffingen, restlos absorbiert. Das Reaktionsprodukt bildete eine schwarze, breiige Masse, aus der durch Filtration und Auswaschen des auf dem Filter Bleibenden mit siedendem Benzol, eine schwarze, feste Substanz gewonnen wurde. Nach dem Trocknen war sie tief braun, wog 5.2 g und erwies sich als eisenhaltig.

0.3175 g Sbst.: 0.0482 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entspr. 9.06% Eisen.

Durch Auskochen mit verd. Salpetersäure konnte daraus alles Eisen und etwas Chlor entfernt werden. Auch eine kleine Menge Benzoesäure ging dabei in Lösung. Es hinterblieben aber 41% eines hellbraunen, noch etwas chlorhaltigen Pulvers, welches nur noch 0.5% Asche enthielt.

Mikro-Analyse. 8.73 mg Sbst.: 21.16 mg  $\text{CO}_2$ , 2.42 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. C 66.7, H 3.08.

Chlor-Bestimmung nach Heslinga<sup>2)</sup>. 0.1755 g Sbst.: 2.85 ccm 0.1-n- $\text{AgNO}_3$ , entspr. 6% Cl.

Aus diesen Zahlen läßt sich schließen, daß keine einheitliche Substanz vorlag. Durch Erhitzen im Vakuum auf hohe Temperatur wurde aus dem Produkt eine geringe Menge Benzoesäure frei. Der Rückstand stellte ein schwarzes, kohleartiges Pulver dar, das augenscheinlich sehr hoch molekulare Substanzen enthielt.

Die Benzol-Lösung wurde abgedampft und lieferte dabei ein salzsäurehaltiges Destillat. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen. Dabei fielen noch 1.8 g einer eisenhaltigen Substanz aus. Beim Auskochen mit verd. Salpetersäure gab sie etwas Eisen, 0.3 g Benzoesäure und 3% Chlor(-Ion) ab, während ein Harz hinterblieb. Die ätherische Lösung wurde dann weiter wie üblich aufgearbeitet. Isoliert wurden: Aus dem alkalischen Extrakt 18 g Benzoesäure, nach Verseifung und alkalischer Dampf-Destillation 0.2 g eines eigentümlich riechenden, chlorhaltigen Öls, bei der sauren Dampf-Destillation 2.9 g Benzoesäure und 1.5 g Phenol (es waren mithin 3.2 g Phenylbenzoat gebildet) und als Rückstand 0.5 g eines Harzes. Dieses löste sich in Alkalien und wurde durch Kohlensäure teilweise wieder daraus gefällt, was auf die Gegenwart phenol-artiger Körper hindeutet. Es konnte aber keine reine Substanz isoliert werden.

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

<sup>2)</sup> R. 43, 181 [1924].