

Eine Mischung von 8 g Dibenzoylperoxyd und 15 g Diphenyl wurde 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das entwickelte Gas wurde durch ein auf -70° abgekühltes Gefäß geleitet, in welchem sich ein weißer Schnee ansammelte, der bei Zimmertemperatur schmolz und sich als Benzol erwies. (Durch Nitrierung wurde daraus *m*-Dinitro-benzol vom Schmp. $89-90^{\circ}$ gewonnen.) Durch weiteres Aufarbeiten der Reaktionsmischung²⁾ erhielten wir 500 mg Terphenyl vom Schmp. $208-210^{0.3)}$ (6.7% d. Th.) und 45 mg Quaterphenyl vom Schmp. 317° (0.4% d. Th.). Versuche, nach Verseifung des Reaktionsproduktes Oxy-diphenyl nachzuweisen, blieben jedoch vergeblich⁴⁾.

Es hat sich dann weiter ergeben, daß sich die Ausbeute an Polyphenylen steigern läßt, wenn die Temperatur der Einwirkung gemäßigt wird. Beim gewöhnlichen Erhitzen auf dem Wasserbade findet nämlich nach einiger Zeit eine spontane Temperatursteigerung statt, wobei die Reaktion sehr heftig wird. Bei einem anderen Versuch wurden nunmehr 6 g Dibenzoylperoxyd und 10 g Diphenyl vorsichtig erhitzt, während die Temperatur durch Kühlung unterhalb 95° gehalten wurde. Bei diesem Versuch wurden 1.64 g Terphenyl (29% d. Th.) und 0.05 g Quaterphenyl erhalten.

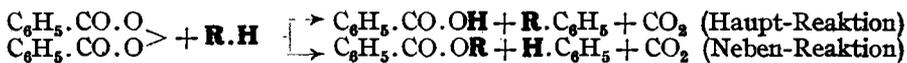
Unsere Erwartung, daß bessere Ausbeuten auch durch Erhitzen des Peroxyds mit Benzol-Diphenyl-Mischungen erhältlich sein würden, hat sich dagegen nicht bestätigt. Aus einer Lösung von 12 g Peroxyd in einem Gemisch von 10 g Diphenyl und 20 g Benzol, die 10 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt wurde, konnten wir nur 460 mg Terphenyl (4% d. Th.) und 53 mg Quaterphenyl isolieren. Daneben entstanden 3.3 g Benzoesäure und etwa 5 g Harz.

Deventer-Delft (Holland), im Februar 1925.

147. H. Gelissen und P. H. Hermans: Über neue Synthesen mittels organischer Peroxyde, V.: Die Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Alkohole.

(Eingegangen am 2. März 1925.)

Wie wir gezeigt haben¹⁾, reagiert Dibenzoylperoxyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach dem Schema:



Aus Versuchen von Freer und Novy ist zu schließen, daß auch die Einwirkung des Benzoyl-acetyl-peroxydes auf Xylol in analoger Weise vor sich geht.

Unsere jetzt vorliegende Arbeit hat ergeben, daß Alkohole mit dem Dibenzoylperoxyd ebenfalls nach dem gleichen Schema als RO.H rea-

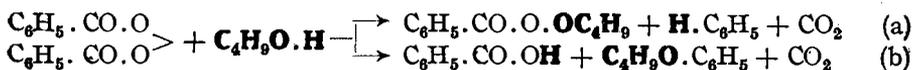
²⁾ siehe Abhandlung I (l. c.).

³⁾ In unsere frühere Angabe, B. 58, 291 [1925], daß der Schmp. 205° sei, hat sich ein Fehler eingeschlichen. Später fanden wir den Schmp. in guter Übereinstimmung mit der Angabe von Gerngroß und Dunkel.

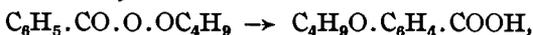
⁴⁾ Eine Isolierung von Oxy-diphenyl ist uns niemals gelungen. Vielleicht werden die höheren Phenol-ester vom Peroxyd weiter verändert. Siehe darüber auch Abhandlung I, S. 288.

¹⁾ B. 58, 285, 476, 479 [1925]; vergl. auch die voranstehende Mitteilung.

gieren können²⁾. Vollständig untersucht haben wir vorläufig nur die Reaktion mit dem *prim.* Isobutylalkohol (Methyl-2-propanol-1), $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Die Nebenreaktion in obigem Schema wird jedoch bei den Alkoholen zur Hauptreaktion (a):



Der Benzopersäure-isobutylester selbst ist allerdings im Reaktionsprodukt nicht mehr enthalten, sondern sein — sich wahrscheinlich sofort bei der Entstehung bildendes — Umlagerungsprodukt, ein Gemisch von *o*- und *p*-Isobutoxy-benzoesäure:

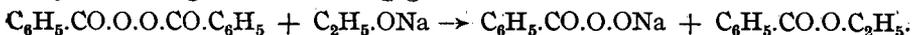


Neben diesen Säuren, deren Entstehung wohl kaum anders gedeutet werden kann, bildet sich eine geringe Menge Salicylsäure-ester, der wohl ebenfalls durch Umlagerung aus dem Persäure-ester entstanden gedacht werden muß:

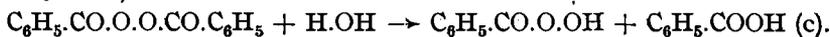


Benzol wurde in reichlicher Menge nachgewiesen. Die zweite Reaktion (b) verläuft — wenn überhaupt — nur in sehr geringem Grade. In den neutralen und unverseifbaren Anteilen des Reaktionsproduktes konnten nach Behandlung mit Aluminiumchlorid Spuren von Phenol nachgewiesen werden, was auf die Gegenwart des *i*-Butyläthers $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ hindeuten kann.

Bei der Umsetzung mit Alkoholen entsteht bedeutend weniger Kohlensäure als bei der Reaktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Pro Mol. Peroxyd wurden nur 0.7 Mol. Kohlensäure gefunden. Dieses Ergebnis führt zu der Annahme, daß sich auch noch eine Reaktion ohne Kohlensäure-Abspaltung vollzieht. Bekanntlich wird Dibenzoylperoxyd von Natriumäthylat in folgender Weise angegriffen:



Von Wasser wird es unter bestimmten Umständen in analoger Weise hydrolysiert³⁾:



Aus unseren Versuchen glauben wir nun schließen zu dürfen, daß die Alkohole, außer nach dem R-H-Schema, auch noch wie folgt mit dem Peroxyd reagieren:



Die gebildete Persäure oxydiert dann den überschüssigen Alkohol zu Aldehyd, während sie selbst in Benzoesäure übergeht. Tatsächlich ließen sich auch Isobutyraldehyd und Benzoesäure-isobutylester nachweisen, und zwar, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde,

²⁾ Wie schon in Abhandlung I erwähnt wurde, reagieren auch Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff mit Dibenzoylperoxyd in gleicher Weise als $\text{CCl}_3 \cdot \text{H}$ und $\text{CCl}_3 \cdot \text{Cl}$

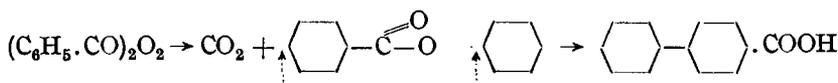
³⁾ Hierauf beruht u. E. auch die Möglichkeit einer jodometrischen Titration des Peroxyds in wäßrigem Alkohol oder Aceton; hierbei macht die durch Hydrolyse entstandene Persäure das Jod frei.

in viel größerer Menge, als durch die Einwirkung der gebildeten Benzoesäure auf den Alkohol entstehen könnte.

Das bei der Oxydation des Alkohols durch die Persäure gebildete Wasser wird dann eine weitere Oxydation des Alkohols beschleunigen. Wasser reagiert nämlich mit dem Peroxyd nach der Reaktion (c) unter Bildung von Benzopersäure, und bei der nachfolgenden Oxydation des Alkohols durch die Persäure wird dann das Wasser regeneriert. Die von uns gemachte Beobachtung, daß umso mehr Benzoesäure und Aldehyd entstehen, je mehr Wasser der Alkohol enthielt, bestätigt diese Ansicht.

Aus dem Reaktionsprodukt wurde ferner noch etwas *p*-Phenyl-benzoesäure isoliert, eine Substanz, die auch bei der Einwirkung des Peroxyds auf Toluol in geringer Menge von uns aufgefunden wurde⁴⁾, deren Entstehung wir aber damals nicht zu erklären vermochten. Diese Säure haben wir, wie hier eingefügt sei, auch aus dem Einwirkungsprodukt des Peroxyds auf Eisessig isoliert. Ihre Entstehung unter so verschiedenen Umständen legt den Gedanken nahe, daß sie ein Zersetzungsprodukt des Dibenzoylperoxyds selbst darstellt. Bei allen unseren Versuchen wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erhitzt. Die Temperatur desselben, die beim Benzol nicht über dessen Siedepunkt (80°) steigen konnte, wird beim Toluol, beim Isobutylalkohol und beim Eisessig nahezu 100° betragen haben oder im Anfang selbst noch höher gewesen sein, da die Reaktionen ziemlich energisch verliefen und eine Erhitzung des Lösungsmittels bis zum Siedepunkt stattgefunden haben dürfte.

Unter diesen Umständen scheint nun neben der Reaktion mit dem Lösungsmittel auch eine Zersetzung des Peroxyds selbst statt zu finden⁵⁾, bei welcher nicht die Kolbe-Fichtersche Reaktion: $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot C_6H_5 + 2 CO_2$, stattfindet, sondern unter Abspaltung von nur einem Mol. Kohlensäure die *p*-Phenyl-benzoesäure entsteht:



Es ist sehr bemerkenswert, daß unter diesen Umständen kein Phenylbenzoat gebildet wird, sondern die nach obiger Darstellung freigewordene Phenylgruppe⁶⁾ in den Kern wandert⁷⁾. Wir erhielten aber andererseits auch Andeutungen dafür, daß das Peroxyd unter bestimmten Umständen (namentlich beim Erhitzen in konz. Eisessig-Lösung) auch in Lösung in geringem Maße die Kolbe-Fichtersche Zersetzung zeigen kann, welche bekanntlich bei der trocknen Zersetzung desselben immer bis zu einem gewissen Grade auftritt⁸⁾.

⁴⁾ siehe Abhandlung II: B. 58, 476 [1925].

⁵⁾ Auf diese Möglichkeit haben wir schon früher hingewiesen, vergl. Abhandlung I, l. c.

⁶⁾ Wir betonen hier aufs neue, daß wir uns über den eigentlichen Reaktionsmechanismus vorläufig nicht äußern möchten. Die hier gegebene Betrachtung ist rein formell.

⁷⁾ Vielleicht ist auch noch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die *p*-Phenyl-benzoesäure durch Einwirkung des Peroxyds auf zuerst gebildete Benzoesäure entsteht: $(C_6H_5 \cdot CO)_2O_2 + H \cdot C_6H_4 \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot COOH + C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COOH + CO_2$. Es würde dann aber eher das *meta*-Isomere zu erwarten sein. Wir bevorzugen daher die erste Erklärung.

⁸⁾ Lippmann, M. 7, 375. — Fichter und Fritsch, Helv. 6, 335 [1923].

Die Abscheidung der *p*-Phenyl-benzoesäure gelingt leicht, wenn man der Reaktionsmischung die Säuren mittels etwa 5-proz. Natronlauge entzieht. Ist eine einigermaßen in Betracht kommende Menge *p*-Phenyl-benzoesäure zugegen, so setzt sie sich beim Stehen über Nacht teilweise in Form ihres schwerlöslichen Na-Salzes aus der alkalischen Lösung ab. Eine weitere Menge dieses Salzes läßt sich, wie wir fanden, meist durch Sättigen der Mutterlauge mit Kohlensäure gewinnen.

Bei der Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf siedenden absol. Äthylalkohol haben wir vorläufig nur die Bildung von Kohlensäure, Acetaldehyd, Benzol und Benzoesäure-äthylester nachgewiesen, was wohl auf den gleichen Reaktionsverlauf wie beim *i*-Butylalkohol hindeutet. Methylalkohol wird bei seinem Siedepunkt nicht oder jedenfalls nur sehr langsam angegriffen. Die Reaktion wird wahrscheinlich erst im Einschlußrohr bei höherer Temperatur verlaufen.

§ Beschreibung der Versuche.

a) Die Kohlensäure-Entwicklung: Diese wurde gemessen, wie dies in den Abhandlungen I und II (l. c.) beschrieben worden ist. Auch hier wurde die aus dem Reaktionsgefäß austretende Luft-Kohlensäure-Mischung zwecks Befreiung von Alkohol-, Aldehyd- und Benzol-Dämpfen durch ein auf -70° abgekühltes Gefäß geleitet und erst dann dem Natronkalk-Rohr zugeführt. Aus einer auf dem Wasserbade erhitzten Lösung von 2.503 g Dibenzoylperoxyd in 8 ccm absol. Isobutylalkohol entwichen 0.3203 g Kohlensäure oder 0.7 Mol. pro Mol. Peroxyd. Bei einem zweiten Versuch wurden aus 2.200 g Peroxyd in 8 g Isobutylalkohol 0.2822 g CO_2 , also ebenfalls 0.7 Mol. pro Mol. Peroxyd, erhalten.

b) Untersuchung der Reaktionsprodukte: Es wurden im ganzen mehrere Versuche angesetzt und aufgearbeitet. Wir werden hier aber der besseren Übersicht wegen die Resultate so darstellen, als ob sie bei einem einzigen Versuch gewonnen wären.

Eine Lösung von 30 g (0.124 Mol.) Dibenzoylperoxyd in 60 g absol. *prim.* Isobutylalkohol wurde 7–8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurden die leichter siedenden Anteile des Reaktionsgemisches mit einem Fraktionier-Aufsatz abdestilliert. Unterhalb 95° gingen dabei 6 ccm einer Flüssigkeit über, welche Aldehyd-Geruch und Aldehyd-Reaktionen zeigte. Sie wurde unter Kühlung mit einem Überschuß an Chromsäure-Mischung oxydiert. Dann wurde mit wenig Wasser verdünnt und destilliert. Es ging dabei mit dem Wasser, neben Essigsäure und etwas Isobuttersäure, ein deutlich nach Benzol riechendes Öl über. Vom Benzol wurden ungefähr 3 ccm erhalten. Zur Identifizierung wurde es zuerst in Nitro-benzol und dann in Anilin übergeführt⁹⁾. Es hatten sich etwa 0.03 Mol. Benzol und 0.03 Mol. Aldehyd gebildet.

Die Hauptmasse wurde durch Destillation aus einem Ölbad von 150° vom überschüssigen Isobutylalkohol befreit. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit einer Sodalösung fraktioniert ausgeschüttelt. Es ging dabei zuerst hauptsächlich Benzoesäure und erst dann allmählich ein

⁹⁾ Bei einem anderen Versuch wurden aus dem Benzol 4,5 g *m*-Dinitro-benzol vom Schmp. $89-90^{\circ}$ erhalten.

Gemisch von *o*- und *p*-i-Butoxy-benzoesäure in Lösung. Dies wurde daran erkannt, daß beim Ansäuern von Proben sich zuerst eine feste Säure ausschied, während sich später eine ölige Fällung bildete, die nur langsam oder unvollständig erstarrte. Zuletzt wurde noch mit etwas Natronlauge nachgeschüttelt. Die ersten Fraktionen lieferten beim Ansäuern 11 g einer hauptsächlich aus Benzoesäure bestehenden Fällung, welche sich als frei von Salicylsäure erwies (die wäßrige Lösung derselben gab keine violette Färbung mit FeCl_3 und keine Fällung mit Bromwasser). Die letzten Fraktionen wurden mit dem Natronlauge-Auszug vereinigt und mit Kohlensäure gesättigt. Es fielen dabei 1.2 g einer Na-haltigen Substanz aus, welche in heißem Wasser aufgelöst und dann mit Säure wieder gefällt wurde. Durch Sublimation des Niederschlags im Vakuum wurde eine bei $218-220^\circ$ schmelzende Säure gewonnen, welche sich als mit *p*-Phenyl-benzoesäure identisch erwies. Die von dem Na-Salz abfiltrierte Mutterlauge lieferte beim Ansäuern etwa 8 g einer hauptsächlich aus Isobutoxy-benzoesäuren bestehenden Fällung. Durch Auflösen in Äther und erneutes fraktioniertes Ausschütteln mit Sodalösung wurde daraus eine von Benzoesäure freie, halbfeste Säure gewonnen, die in ihr Silbersalz übergeführt und dann analysiert wurde.

0.1528 g Sbst.: 0.0551 g Ag. — 15.00 mg Sbst.: 24.28 mg CO_2 , 5.69 mg H_2O .
 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ Ag. Ber. Ag 35.8, C 43.8, H 4.32. Gef. Ag 36.1, C 44.2, H 4.22.

Ein anderes Mal wurden 5 g der Säure mit Kalk destilliert. Wir erhielten dabei ein gelbes Öl, das bei der Rektifizierung größtenteils zwischen 150° und 180° siedete. Nach Behandlung mit AlCl_3 und Aufnehmen in verd. Salzsäure konnte Phenol als Tribromphenol nachgewiesen werden. Das Öl enthielt somit Phenol-isobutyläther.

Die von Säuren befreite ätherische Lösung wurde abgedampft. Bei einem Versuch wurde der flüssige Rückstand (etwa 5 g) destilliert. Hierbei ging das meiste zwischen 240 und 260° über. Bei einem andern Versuch wurde wie folgt nachgewiesen, daß hauptsächlich Benzoesäure-isobutylester vorlag: Der Äther-Rückstand wurde in Petroläther aufgenommen und 6-mal mit viel Wasser ausgeschüttelt, um allen etwa noch vorhandenen Isobutylalkohol zu entfernen. Dann wurde zur Trockne verdampft und durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde in Wasser aufgenommen, mit Äther ausgezogen und der Äther verdunstet. Es hinterblieb ein geringer Rückstand (Isobutylalkohol), welcher mit Chromsäure-Mischung oxydiert wurde. Bei der nachfolgenden Destillation ging eine saure wäßrige Lösung über, die einen esterartigen Geruch zeigte. Es konnten darin Ameisensäure (als Mercuroformiat) und Essigsäure (Reaktion mit As_2O_3 und Geruch des Äthylesters) nachgewiesen werden¹⁰⁾. Aus der nach der Verseifung erhaltenen alkalischen wäßrigen Lösung fielen beim Ansäuern etwa 3 g Säuren — hauptsächlich Benzoesäure — aus, aber auch etwas Salicylsäure ließ sich mittels der violetten Färbung mit Eisenchlorid und der auf Zusatz von Bromwasser entstehenden Fällung nachweisen. Nach Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure konnte ferner deutlich der charakteristische Geruch des Gaultheria-Öls beobachtet werden. Die ursprüngliche, aus der entsäuerten Ätherlösung gewonnene Flüssigkeit bestand somit hauptsächlich aus

¹⁰⁾ Nach Beilstein, 4. Aufl., Bd. I, S. 375, entstehen bei der Oxydation des *prim.* Isobutylalkohols mit Chromsäure: Essigsäure, Isobuttersäure-isobutylester, Aceton, CO_2 und Isobuttersäure.

Benzoessäure-isobutylester neben etwas Salicylsäure- und vielleicht auch *p*-Oxy-benzoessäure-ester¹¹⁾.

Ein andres Mal wurde nach der Verseifung und dem Abdestillieren des Methylalkohols aufs neue in Petroläther aufgenommen und zur Entfernung des Isobutylalkohols häufig mit Wasser ausgeschüttelt. Darauf wurde abgedampft und der geringe Rückstand mit Aluminiumchlorid schwach erhitzt. Nach dem Ausziehen mit verd. Salzsäure und Filtrieren wurde sodann in der wäßrigen Lösung mit Bromwasser eine leichte Fällung erhalten, welche dem Tribrom-phenol ähnlich sah. Vielleicht läßt sich daraus auf die Gegenwart geringer Mengen Phenol-isobutyläther schließen.

Durch einen besonderen Versuch wurde schließlich noch gezeigt, daß der nachgewiesene Benzoessäure-isobutylester nicht etwa durch sekundäre Einwirkung schon gebildeter Benzoessäure auf den Alkohol entstanden war. Es wurden dazu 15 g Benzoessäure in 60 g Isobutylalkohol 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt dann zur Isolierung des gebildeten Esters in gleicher Weise aufgearbeitet. Durch Verseifung konnten aber im ganzen nur 0.35 g Benzoessäure nachgewiesen werden. Es ergibt sich hieraus, daß die etwa 10-mal größere Menge Benzoessäure-ester aus dem Hauptversuch in anderer Weise entstanden sein muß.

Deventer-Delft (Holland), im Februar 1925.

148. H. Gelissen und P. H. Hermans: Über neue Synthesen mittels organischer Peroxyde, VI.: Die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf Essigsäure.

(Eingegangen am 16. März 1925.)

Es hat sich gezeigt, daß auch Säuren bis zu einem gewissen Grade mit Dibenzoylperoxyd nach dem R. H-Schema¹⁾ reagieren können. Bei der Einwirkung dieses Peroxydes auf Eisessig haben wir neben viel harzigen, nicht definierbaren Produkten die Bildung folgender Substanzen beobachtet: Benzol, Phenylacetat, Benzoessäure und (nach Verseifung, des zuerst gebildeten Acetylderivates) Salicylsäure.

Es verlaufen somit folgende Reaktionen nebeneinander:



Die an H gebundene Gruppe O.CO.CH₃ tritt also auch hier in den Kern ein, ebenso wie bei den Alkoholen und beim Chloroform. Es entsteht dabei wahrscheinlich ein Gemisch von *o*- und *p*-Acetoxy-benzoessäure. Da das Reaktionsprodukt wegen der Bildung von viel harzigen Nebenprodukten schwer aufzuarbeiten war, sind wir so vorgegangen, daß die entstandenen Acetoxy-benzoessäuren verseift wurden, und wir dann nach der leicht nachzuweisenden Salicylsäure suchten. Im Reaktionsprodukt fand sich auch etwas *p*-Phenyl-benzoessäure, deren regelmäßiges Entstehen schon in Mitteilung V diskutiert wurde: Leider reagiert aber die Hauptmenge des Peroxyds

¹¹⁾ Wie sich aus einem anderen Versuch — bei dem nach der Verseifung mit Dampf destilliert wurde — ergab, enthielt dieses Produkt auch eine geringe Menge (0.2 g) Diphenyl, welches wahrscheinlich durch die Einwirkung des Peroxyds auf vorher gebildetes Benzol entstanden war.

¹⁾ vergl. B. 58, 205, 476, 479, 764, 765 [1925].