

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].

unter Bildung harziger Stoffe. Wir halten es für wahrscheinlich, daß dabei das gebildete Phenylacetat und die Acetoxy-benzoensäuren weitere Angriffspunkte für das Peroxyd bilden.

Beschreibung der Versuche.

Eine Lösung von 30 g Dibenzoylperoxyd in 80 g Eisessig wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach einiger Zeit unter Kohlensäure-Entwicklung auftretende, ziemlich heftige Reaktion wurde durch Kühlen gemäßigt, so daß die Temperatur unterhalb 90° blieb. Schließlich wurde noch 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde die Mischung destilliert, wobei zuerst eine unterhalb 110° siedende Fraktion überging. Diese wurde mit verd. Kalilauge neutralisiert, wobei etwa 3 ccm Benzol ungelöst blieben, welches in Nitro-benzol und dann in Anilin übergeführt werden konnte.

Darauf wurde die Hauptmenge der überschüssigen Essigsäure abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und diese Lösung mit 5-proz. Natronlauge entsäuert. Die wäßrig-alkalische Lösung wurde zuerst zur Verseifung des Aspirins und der *p*-Acetoxy-benzoensäure erhitzt, dann wieder abgekühlt und schließlich mit Kohlensäure gesättigt. Dabei schied sich etwa 1 g des Na-Salzes der *p*-Phenyl-benzoensäure aus^{*)}. Beim Ansäuern der Mutterlauge fiel ein gelbes, klebriges, sehr angenehm nach Honig riechendes Harz in reichlicher Menge aus. Dieses Harz wurde soweit wie möglich von der übriggebliebenen Lösung getrennt und letztere darauf mit Chloroform ausgeschüttelt. Wurde eine Probe der Chloroform-Lösung mit frischem Wasser geschüttelt, so konnte in dem wäßrigen Auszug mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung und mit Bromwasser eine Fällung erzeugt werden (Reaktionen der Salicylsäure). Beim Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein dickes, in Alkalien lösliches Öl, aus dem jedoch keine reine Substanz zu isolieren war. Beim Verestern mit Methylalkohol und Schwefelsäure zeigte sich aber aufs neue sein Gehalt an Salicylsäure durch das Auftreten des charakteristischen Geruchs nach Gaultheria-Öl.

Das zuerst erhaltene klebrige Harz wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Durch Sublimation ließ sich daraus mit etwas Salicylsäure vermischte Benzoensäure erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 120° schmolz. Der Rückstand verkohlte. Bei einem andern Versuch wurde das getrocknete Harz unter 20 mm Druck destilliert. Es ging dabei zuerst eine feste Säure (Benzoensäure mit geringen Mengen Salicylsäure) über, und darauf destillierte bei 230–240° ein dickes Öl, das im Rezipienten zu einer farblosen, glasartigen Masse erstarrte. Bei weiterem Destillieren zersetzte sich der Rückstand.

Die erwähnte glasartige Masse war alkali-löslich, konnte aber nicht krystallisiert erhalten werden. Als ihre genau auf Phenol-phthalein neutralisierte Lösung in verd. Natronlauge mit Silbernitrat-Lösung versetzt wurde, fiel nur eine verhältnismäßig geringe Menge (etwa 0.2 g) eines Silbersalzes aus, das 34.7% Ag enthielt und somit wahrscheinlich das Ag-Salz der *p*-Phenyl-benzoensäure (ber. 35.4% Ag) darstellte. Die anderen in der glasigen Masse noch vorhandenen Säuren müssen demnach leicht lösliche Silbersalze bilden. Die von den Säuren befreite ätherische Lösung wurde

^{*)} Bei einem anderen Versuch, bei welchem die Reaktion mit dem Peroxyd ohne Kühlung und dementsprechend viel heftiger verlaufen war, erhielten wir fast 3 g dieses Salzes.

über entwässertem Glaubersalz getrocknet und darauf verdampft. Es hinterblieben etwa 2 g einer halbfesten Masse von frischem Geruch, welche sich als ein Gemisch von Diphenyl³⁾ und Phenylacetat erwies. Sie wurde mit verd. Kalilauge einige Zeit gekocht und darauf einer Dampf-Destillation unterworfen. Dabei ging etwas Diphenyl über (Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol 70°). Der Rückstand wurde angesäuert; in der von geringfügigen öligen Beimengungen durch Filtrieren befreiten Lösung konnte darauf mit Bromwasser eine reichliche Menge Tribromphenol erhalten werden. Die saure wäßrige Lösung enthielt ferner eine mit Dampf flüchtige Säure (Essigsäure).

Deventer-Delft (Holland), im März 1925.

149. Erwin Ott: Über die Umwandlungen des Kohlenoxyds unter dem Einfluß der elektrischen Glimmentladung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 7. März 1925.)

Die Umwandlungen des Kohlenoxyds, die durch Zufuhr von Wärme oder von elektrischer Energie bewirkt werden, sind schon mehrfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen¹⁾. Es wurde dabei stets die Bildung von Kohlendioxyd und die Entstehung einer braunen, fest an den Glaswandungen haftenden Haut beobachtet, der nach den Analysen von Brodie¹⁾ und von Berthelot²⁾ die Zusammensetzung eines Kohlen-suboxydes von der Formel C_4O_3 zukommen soll. Beim Erhitzen des Kohlenoxyds auf 500—550° erhielt Berthelot nur Kohlendioxyd, ohne das entsprechende Suboxyd, und vermutet, daß dieses gasförmig dem Kohlenoxyd beigemischt sein könnte, ohne jedoch den Nachweis dafür, sowie für die vermutete Formel C_2O , entsprechend einem hypothetischen Anhydrid der Glykolsäure, erbringen zu können³⁾. Beim Erhitzen auf 300—400° zersetzt sich das durch die elektrische Entladung erhaltene Suboxyd C_4O_3 unter Bildung von Suboxyden mit geringeren Sauerstoff-Gehalten. Später haben O. Diels und B. Wolf⁴⁾ aus dem monomolekularen Kohlen-suboxyd C_3O_2 , das sich bei Gegenwart von Verunreinigungen, z. B. Phosphorverbindungen, schon im Laufe eines Tages polymerisiert, ein rotbraunes Polymeres von ähnlichen Eigenschaften erhalten, wie sie früher bei den aus Kohlenoxyd dargestellten Suboxyden beobachtet worden waren.

Dieser komplizierte Reaktionsmechanismus bei den bisher studierten Umwandlungen des Kohlenoxyds ließ eine Neuuntersuchung mit dem Ziel, wennmöglich die primären Vorgänge dabei festzuhalten, als wünschenswert erscheinen. Da nach den vorhandenen übereinstimmenden Angaben der

¹⁾ Dieser Kohlenwasserstoff ist wohl durch Einwirkung des Peroxydes auf zuerst gebildetes Benzol entstanden.

²⁾ Tait und Andrews, *Ann. d. Physik* **112**, 272 [1861]. — Brodie, *A.* **169**, 270 [1873]. — Berthelot, *C. r.* **82**, 1362 [1876], **112**, 594 [1891], **142**, 533 [1906]; *Bl.* [2] **26**, 102 [1876]; *A. ch.* [5] **10**, 72 [1877], [6] **24**, 126 [1891]; Zusammenstellung in der Monographie „Die Kohlen-suboxyde“ von Ed. Donath und O. Burian, *Sammlung Ahrens-Herz* **17**, 469 [1924].

³⁾ *C. r.* **82**, 1362.

⁴⁾ *C. r.* **142**, 535.

⁵⁾ *B.* **39**, 692 [1906].