

### 314. Arnold Weißberger, Heinrich Mainz und Emmerich Strasser: Über die Autoxydation des Benzoin in alkalischer Lösung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 19. April 1929.)

Alkoholische Lösungen von Benzoin nehmen nach A. Hantzsch und W. A. Glower<sup>1)</sup> auf Zusatz wäßriger Kalilauge purpurrote, solche von *p*, *p'*-Dichlor-benzoin grünblaue Farbe an. Nach E. Fischer<sup>2)</sup> bildet Furoin in verdünnten Alkalien eine im durchfallenden Lichte tief dunkelrote, im auffallenden Lichte bläulich-grüne Lösung, die rasch beim Durchschütteln mit Luft oder auf Zusatz von Oxydationsmitteln unter Bildung von Furoil bzw. dessen Zersetzungsprodukten farblos wird. Wie Versuche ergaben, verschwinden auch die von Hantzsch und Glower beschriebenen Färbungen beim Schütteln der Lösungen. Andererseits bleiben sie beim Arbeiten unter Luft-Abschluß völlig aus. Anwesenheit von Sauerstoff bewirkt also die Bildung einer farbigen Verbindung, die er bei reichlicherer Zufuhr wieder zerstört. Das Studium dieser Erscheinung führte zur Untersuchung der Autoxydation des Benzoin in alkalischer Lösung, über die im folgenden berichtet wird.

Über die luft-empfindliche farbige Verbindung aus Benzoin ist zu bemerken, daß dessen alkalisch-alkoholische Lösungen die purpurrote, u. E. besser als violett zu bezeichnende Farbe nicht nur bei Zufuhr von Sauerstoff, sondern auch bei der Zugabe anderer gelinder Oxydationsmittel, wie Nitro-benzol und Chinon, mit besonderer Intensität aber bei der von Benzil annehmen.

Das Auftreten einer mit Luft verschüttelbaren violetten Färbung in alkalisch-alkoholischen Lösungen von Benzil nach Zusatz von Benzoin zeigte bereits R. Scholl<sup>3)</sup>. Während die von E. Bamberger<sup>4)</sup> angegebene Reaktion — nach der erwärmte alkoholische Lösungen aromatischer 1,2-Diketone beim Versetzen mit Alkali eine violette Färbung annehmen — mit reinem Benzil in der Kälte ausbleibt, tritt sie auf Zusatz von Spuren Benzoin sofort ein. Beim Schütteln mit Luft verschwindet die Färbung, kehrt nach kurzer Zeit wieder, kann wieder verschüttelt werden usw., solange noch Benzoin in der Lösung vorhanden ist<sup>5)</sup>. Die Reaktion wird danach als Benzil-Benzoin-Reaktion bezeichnet, ihr positiver Ausfall bei Verwendung von reinem Benzil in der Wärme darauf zurückgeführt, daß dieses durch das alkoholische Kali teilweise zu Benzoin reduziert wird, und für die farbige Verbindung chinhydrin-artige Struktur angenommen.

Da Benzoin in Gegenwart von Luft auch ohne Benzil die fragliche Reaktion gibt, war die Notwendigkeit des letzteren für ihren positiven Ausfall erst beim Arbeiten unter Luft-Abschluß, die Mitwirkung des Benzils bei der Reaktion in Gegenwart von Luft damit zu zeigen, daß die Farbe einer Benzoin-Benzil-Lösung wesentlich intensiver als die einer benzil-freien Vergleichslösung ist.

<sup>1)</sup> B. **40**, 1519 [1907].

<sup>2)</sup> A. **211**, 214, u. zw. 219 [1882]; B. **13**, 1334 [1880].

<sup>3)</sup> B. **32**, 1809 [1899].

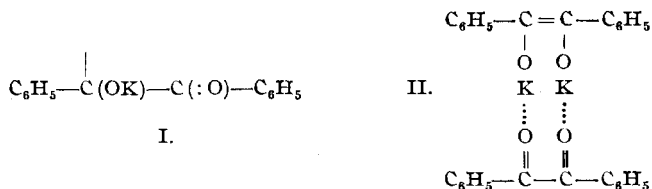
<sup>4)</sup> B. **18**, 865 [1885].

<sup>5)</sup> L. Gattermann-H. Wieland: Praxis d. organ. Chemikers, 20. Aufl., Leipzig 1927, S. 200.

Gegen die Auffassung von Scholl, daß die Benzoin-Benzil-Reaktion mit der in der Wärme ausgeführten Benzil-Reaktion identisch sei, nahmen Hantzsch und Glower Stellung<sup>1)</sup>. Nach ihren Angaben unterscheidet sich die Reaktion, die mit Benzoin + Benzil in der Kälte eintritt, von der des Benzils in der Wärme dadurch, daß im letzteren Falle eine Lösung von luft-beständiger purpurroter Farbe entsteht, im ersteren aber ein luft-empfindliches Produkt. Bei den *p,p'*-Dichlor-Derivaten unterscheiden sich die beiden Reaktionen ferner deutlich in ihren Farben. Bamberger hat die Benzil-Reaktion dagegen als luft-empfindlich beschrieben.

Die Nachprüfung ergab, daß beim Erwärmen alkalisch-alkoholischer Benzil-Lösungen zwei verschiedene Farbreaktionen auftreten: Eine mit wenigen Tropfen Kalilauge versetzte Lösung von Benzil in Alkohol wird bei kurzem Erwärmen violett. Kühlt man sie rasch ab, so entfärbt sie sich beim Schütteln. Diese Reaktion gleicht in Aussehen und Verhalten völlig derjenigen, die man in der Kälte mit Benzoin bei Luft-Zutritt oder unter Luft-Abschluß beim Versetzen mit Benzil oder gelinden Oxydationsmitteln erhält. Kocht man die alkoholische Benzil-Lösung dagegen etwa 5 Min., so verändert sich ihre Farbe nach purpurrot, und sie entfärbt sich auch nach dem Abkühlen nicht mehr beim Durchschütteln mit Luft. Sie enthält dann das Benzil-aldol von Hantzsch und Glower. Diese Reaktion dürfte mit der Farbreaktion des Benzils, die A. Laurent<sup>6)</sup>, sowie C. Liebermann und J. Homeyer<sup>7)</sup> beschrieben, ohne Angaben über Luft-Empfindlichkeit zu machen, identisch sein. Beide Reaktionen sind auch bei anderen substituierten Acyloinen zu beobachten.

Für die violette, luft-empfindliche Substanz kommen, da komplizierte Kondensationen wegen der Einfachheit der beim Schütteln der Lösungen bis zum Verschwinden der Reaktion gebildeten Endprodukte Benzoesäure und Benzil (s. S. 1951) unwahrscheinlich sind, zwei Formulierungen in Frage: die eines Ketyls I und die einem Chinhydron-Salz ähnliche II<sup>8)</sup>.



Formel I erteilten W. Schlenk und A. Thal<sup>9)</sup> der von E. Beckmann und Th. Paul<sup>10)</sup> aus Benzil und Kalium dargestellten Verbindung, die in Farbe und Verhalten dem luft-empfindlichen violetten Oxydationsprodukt aus Benzoin gleicht. Nach H. Staudinger und A. Binkert<sup>11)</sup> kommt jener mit überschüssigem Benzil dargestellten Verbindung aber die Formel II zu<sup>12)</sup>, die auch mit der Intensivierung der

<sup>9)</sup> A. **17**, 91 [1836].

<sup>7)</sup> B. **12**, 1971, u. zw. 1975 [1879].

<sup>8)</sup> In der neueren Literatur werden den farbigen Salzen aus Hydrindantin, Isatyd und Alloxantin entsprechende Konstitutionen zugeschrieben, so daß die Analogie mit diesen Verbindungen nicht zur Diskussion weiterer Formulierungen veranlaßt, um so mehr als diese für die hier behandelten Fragen keine neuen Gesichtspunkte ergibt.

<sup>9)</sup> B. **46**, 2840 [1913].

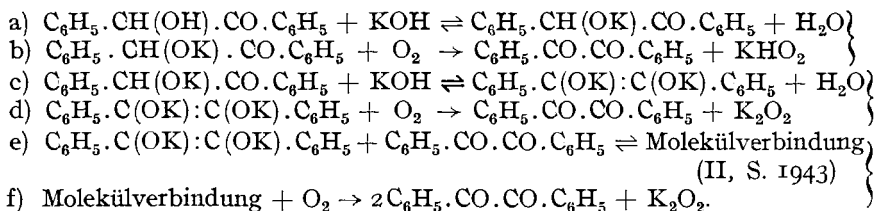
<sup>10)</sup> A. **266**, 1 [1891].

<sup>11)</sup> Helv. chim. Acta **5**, 703 [1922].

<sup>12)</sup> II ähnelt der von J. U. Nef, A. **308**, 286 [1899], vorgeschlagenen Formel soweit, daß diese nicht besonders zu diskutieren ist.

Farbreaktion des Benzoin durch Benzil-Zusatz und seinem Verhalten bei der Autoxydation in Einklang steht, während die Unwahrscheinlichkeit der Existenz eines Radikals in alkalisch-alkoholischer Lösung<sup>13)</sup> gegen die Annahme der Formel I für den hierbei auftretenden farbigen Stoff spricht.

Die quantitative Untersuchung der Autoxydation des Benzoin in alkalisch-alkoholischer Lösung ergab, daß auf 1 Mol. Benzoin 1 Mol. Sauerstoff absorbiert wird und dabei als erste Produkte 1 Mol. Benzil und 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd bzw. Alkaliperoxyd entstehen. Dieses oxydiert das Benzil<sup>14)</sup> weiter zu Benzoesäure, während es, verglichen damit, Benzoin kaum angreift und andererseits das Diketon nicht mit Sauerstoff reagiert (S. 1951). Danach lassen sich bei Berücksichtigung der Mitwirkung des Alkalis (neutrale Lösungen von Benzoin sind nicht autoxydabel) und unter Annahme der Formel II für die violette Verbindung folgende Schemata des Autoxydations-Vorganges aufstellen, die sich dadurch unterscheiden, daß der Sauerstoff in verschiedenen Phasen in die Reaktion eingreift:



Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten wurde durch die kinetische Untersuchung der Reaktion getroffen.

Messend zu verfolgen war hierbei die Sauerstoff-Absorption der alkalischen Benzoin-Lösungen. Sie konnte durch die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff in die Lösungen diffundiert, beherrscht sein. Dann mußte sich bei konstanter Zusammensetzung der Gasphase ein Verlauf der Reaktion

nach der 0. Ordnung  $\left(\frac{dx}{dt} = k\right)$  ergeben. Geling es aber, die Zufuhr des

Sauerstoffs in die Lösung rasch im Vergleich zu seiner chemischen Bindung zu gestalten, mit anderen Worten die Lösung an Sauerstoff gesättigt zu halten, so konnte erwartet werden, daß die an der Bürette verfolgte Abnahme des Sauerstoffes der des Benzoin proportional war, die Reaktion

also nach der 1. Ordnung  $\left(\frac{dx}{dt} = k(a-x)\right)$  verlief. Nur dann, wenn die Sauerstoff-Abnahme nicht mit gleichbleibender Geschwindigkeit (0. Ordnung) erfolgte, waren Schlüsse auf den Chemismus der Reaktion erlaubt.

Nach zahlreichen orientierenden Versuchen wurden Lösungen der in der Überschrift der folgenden Tabelle verzeichneten Zusammensetzung in der auf S. 1949 beschriebenen Weise bei verschiedenen Schüttelgeschwindigkeiten autoxydiert und aus den für bestimmte Zeiten (t) erhaltenen Werten der Sauerstoff-Aufnahme (x) nach der Gleichung I sieben Werte von K für annähernd gleichmäßig über den ganzen Bereich a verteilte Abstände von x berechnet.

<sup>13)</sup> vergl. Schlenk und Thal, l. c., u. zw. S. 2843.

<sup>14)</sup> E. Weitz und A. Scheffer, B. 54, 2327, u. zw. 2332 [1921].

Diese Berechnungsweise hat vor der nach Gleichung II den Vorteil, daß ein Gang

$$\text{I. } K = \frac{1}{t_2 - t_1} \left( \ln \frac{a}{a-x_1} - \ln \frac{a}{a-x_2} \right); \quad \text{II. } K = \frac{1}{t} \left( \ln \frac{a}{a-x} \right)$$

der Werte für K, d. h. Unrichtigkeit der Annahme, daß die Reaktion nach der 1. Ordnung verläuft, deutlicher in Erscheinung tritt.

Für a wurde die Anzahl ccm Gas eingesetzt, die im Zehnfachen der Zeit<sup>15)</sup>, in der die Hälfte der für die Bildung von 1 Mol. Benzil und 1 Mol. Wasserstoffsperoxyd nötigen theoretischen Menge Sauerstoff absorbiert wurde, verbraucht war. Die so gefundenen Endvolumina zeigten nahezu die theoretischen Werte und blieben über lange Zeiten unverändert.

0.4 m Mol. Benzoin, 3 m Mol. KOH in 60 ccm 79-proz. Alkohol bei 20°.

	84	120	155	180	210 T. p. M.*)
K	K	K	K	K	K
0.04	0.05	0.13	0.28	0.27	0.28
0.07	0.08	0.17	0.28	0.25	0.24
0.1	0.1	0.25	0.27	0.27	0.27
0.11	0.14	0.25	0.27	0.26	0.26
0.12	0.17	0.25	0.26	0.27	0.24
0.11	0.18	0.24	0.25	0.25	0.25
0.10	0.19	0.24	0.25	0.26	0.26

\*) Touren pro Minute (Schüttelgeschwindigkeit).

Die Geschwindigkeitskoeffizienten (K) streben innerhalb desselben Versuches bei geringen Schüttelgeschwindigkeiten, 60—120 T. p. M., einem Grenzwerte zu, den bei 150—210 T. p. M. schon die ersten Werte erreichen. Die Sauerstoff-Absorption der untersuchten Lösungen gehorcht also bei geeigneter Wahl des Reaktionsgemisches<sup>16)</sup> und genügender Geschwindigkeit der Sauerstoff-Zufuhr, obwohl es sich um eine heterogene Reaktion handelt, der Gleichung für Reaktionen 1. Ordnung, d. h. die an der Bürette zu verfolgende Sauerstoff-Abnahme ist bei kleineren, gleichen oder nicht wesentlich größeren Reaktionsgeschwindigkeiten als in den untersuchten Fällen<sup>17)</sup> und Schüttelgeschwindigkeiten von etwa 180 T. p. M. der Abnahme des Benzoins proportional.

Damit ergibt sich die Möglichkeit, diese Autoxydationen kinetisch zu untersuchen und zwischen den Reaktionsverläufen a, b; c, d und e, f zu unterscheiden.

Die Berechnung der folgenden Messungen erfolgte nach der üblichen Formel II (s. o.) für 6 annähernd gleichmäßig über den Bereich a verteilte Werte von x. Als Anfangswerte der Zeiten und Volumina wurden nicht die Momente des Zusammengebens von Alkali- und Benzoin-Lösungen und die dazu gehörigen Bürettenstände gewählt, sondern danach noch 0.25—1 Min. und die dazu gehörigen Gasaufnahmen vernachlässigt. K bedeutet das Mittel der 2.—4. nach II berechneten K-Werte.

Die Unabhängigkeit der Autoxydation des Benzoins von zugesetztem Benzil (s. die folgende Tabelle) zeigt, daß die violette Verbindung nicht bevorzugt mit dem Sauerstoff reagiert (Reaktionsverlauf e, f). Andererseits

<sup>15)</sup> Wi. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1902, II, 2, S. 210.

<sup>16)</sup> Mit der durch die bequeme Meßbarkeit der absorbierten Sauerstoff-Volumina bedingten Menge des Benzoins war auch derjenigen des Alkalis eine untere Grenze gesetzt, weil durch Reaktion des Wasserstoffsperoxyds mit dem Benzil beträchtliche Mengen Benzoesäure entstehen. Das Alkali mußte deshalb in einem Überschuß angewendet werden, der den hierdurch bedingten Ausfall vernachlässigen ließ.

<sup>17)</sup> Auf die Wiedergabe einer analogen Versuchsreihe mit 5 m Mol. KOH, die dieses Ergebnis bestätigt, muß wegen Raum Mangels verzichtet werden.

darf aber aus diesem Befunde nicht geschlossen werden, daß jene überhaupt nicht autoxydabel und ihr Verschwinden bei vermehrter Sauerstoff-Zufuhr nur durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes e nach der linken Seite bedingt wäre.

0.4 m Mol. Benzoin							
3 m Mol. KOH *) <sup>18)</sup> K	0.26	0.27	0.27	0.26	0.25	0.25	
dasselbe							
+0.4 m Mol. Benzil K	0.26	0.26	0.25	0.26	0.26	0.27	

Eine Entscheidung zwischen den Reaktionsverläufen a, b und c, d wird durch Untersuchung der Abhängigkeit der Autoxydations-Geschwindigkeiten von den Alkali-Konzentrationen getroffen.

m Mol. Benzoin*)	m Mol. KOH	$\bar{K}$	$\bar{K}/m \text{ Mol. KOH} \cdot 10^3$
0.4	1.5	0.13	87
0.4	3	0.27	90
0.4	5	0.43	86

Die K-Werte steigen, a, b entsprechend, linear mit der Alkali-Konzentration an, während bei einem Verlauf der Reaktion nach c, d der Anstieg mit dem Quadrate der Alkali-Konzentration erfolgen würde.

Beim Anisoin ist die fragliche Beziehung wegen seiner geringeren Autoxydations-Geschwindigkeit über einen noch größeren Bereich der Alkalität zu verfolgen.

m Mol. Anisoin*)	m Mol. KOH	$\bar{K}$	$\bar{K}/m \text{ Mol. KOH} \cdot 10^3$
0.4	3	0.061	20
0.4	12	0.21	17.5
0.4	20	0.31	15.5

Auch hier ist keine Abweichung von der Linearität im Sinne einer Abhängigkeit vom Quadrate der Alkali-Konzentration zu finden, vielmehr ein mit deren Anstieg rascher werdendes Sinken der Quotienten  $\bar{K}/m \text{ Mol. KOH}$ , das der Konzentration der Lösungen an OH-Ionen entsprechen oder durch Herabsetzung der Sauerstoff-Löslichkeit mit Steigerung der Alkali-Konzentration bedingt sein kann.

Nicht das ternäre Endiolat, sondern ein binäres Alkoholat des Acyloins reagiert demnach mit dem Sauerstoff.

Der Annahme, die ebenfalls mit der linearen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Alkali-Konzentration verträglich wäre, daß die Salzbildung des Benzoin mit dem ersten Mol Alkali total erfolgte und deshalb bei großen Überschüssen an Alkali dessen Konzentrations-Änderung nur die Lage des Gleichgewichtes c beeinflusste, widerspricht die durch Indicator-Versuche und die praktisch totale Hydrolyse seiner Salze zu erweisende minimale Säure-Dissoziation des Benzoin.

Dieses Ergebnis überrascht, da Benzoin, wie G. Scheuing und A. Hensle<sup>19)</sup> zeigten, mit Kaliumalkoholat Stilbendiolkalium bildet, das nach Staudinger und Binkert<sup>11)</sup>, sowie H. Scheibler und F. Emden<sup>20)</sup> leicht mit Sauerstoff reagiert. Es konnte deshalb erwartet werden, daß die Endiolat-Bildung der Autoxydation des Benzoin vorangeht, die dann ganz

<sup>18)</sup> \*) bedeutet, daß der Versuch in 60 ccm 79-proz. Alkohol bei  $20.0 \pm 0.1^\circ$  mit einer Schüttelgeschwindigkeit von 180 T. p. M. ausgeführt wurde.

<sup>19)</sup> A. 440, 72 [1924].

<sup>20)</sup> A. 434, 265, u. zw. 270 [1923].

analog derjenigen des Dihydro-phenanthrenchinons<sup>21)</sup> verlaufen würde, zumal da mäßige Sauerstoff-Zufuhr auch hier zur Bildung tieffarbiger, der violetten Molekülverbindung entsprechender Chinhydron-Salze<sup>22)</sup> führt.

Die starken Alkalien NaOH und Ba(OH)<sub>2</sub> üben auf die Autoxydations-Geschwindigkeit des Benzoin's etwa den gleichen Einfluß wie KOH aus. Auch hierin kann eine Bestätigung dafür gesehen werden, daß unter den Versuchsbedingungen die Reaktion nicht nach c, d verläuft; denn nach Scheibler und Emden unterscheiden sich die ternären Endiolate verschiedener Alkalien wesentlich in ihrer Autoxydationsfähigkeit<sup>23)</sup>.

0.4 m Mol. Benzoin*)	3 m Mol. KOH	$\bar{K}$ 0.27
0.4 m „ „	3 m „ NaOH	$\bar{K}$ 0.25
Lösungsmittel: 45.5-proz. Alkohol.		
0.2 m „ „	1.5 m Mol. KOH	$\bar{K}$ 0.062
0.2 m „ „	1.5 m Äqu. Ba(OH) <sub>2</sub>	$\bar{K}$ 0.068

Eine Veränderung der Konzentration des Acyloins bei gleichbleibender Alkali-Konzentration ist dagegen ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Das ergibt sich schon aus der Konstanz der nach der Gleichung für Reaktionen 1. Ordnung berechneten K-Werte und ferner aus den folgenden Versuchen. Die etwaige Annahme, das von J. Meisenheimer<sup>24)</sup> isolierte Salz, das ein Alkaliatom auf zwei Moleküle Benzoin enthält, sei der Sauerstoff-Acceptor, wird hierdurch ausgeschlossen.

m Mol. Benzoin*)	m Mol. KOH	$\bar{K}$
0.2	3	0.27
0.4	3	0.27
m Mol. Anisoin*)	m Mol. KOH	$\bar{K}$
0.2	12	0.22
0.4	12	0.21
0.8	12	0.22
1.2	12	0.22

Veränderung des Mediums durch Wasser-Zusatz bedingt eine starke Verringerung der K-Werte.

T 20°, Schüttelgeschwindigkeit 180 T.p.M.

0.2 m Mol. Benzoin	1.5 m Mol. KOH	in 60 ccm 45.5-proz. Alkohol	$\bar{K}$ 0.062
0.2 m „ „	1.5 m „ „	„ „ 60 „ 79-proz. „	$\bar{K}$ 0.15
0.4 m „ „	3 m „ „	„ „ 60 „ 45.5-proz. „	$\bar{K}$ 0.1
0.4 m „ „	3 m „ „	„ „ 60 „ 79-proz. „	$\bar{K}$ 0.27

Verringerung der Temperatur um 10° vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit auf  $1/_{2,7}$ .

0.4 m Mol. Benzoin, 3 m Mol. KOH in 60 ccm 79-proz. Alkohol, 180 T.p.M.  
bei 10°  $\bar{K}$  0.1, bei 20°  $\bar{K}$  0.27

Belichtung mit zwei 200-kerzigen Nitalampen in 20 cm Abstand von der Schüttel-Ente (ca. 8 cm Wasser-Schicht) zeigte gegenüber einem im Dunkeln ausgeführten Parallelversuche keinen Einfluß auf die Geschwindigkeitskoeffizienten.

<sup>21)</sup> W. Manchot, Über freiwillige Oxydation, Leipzig 1900, S. 25.

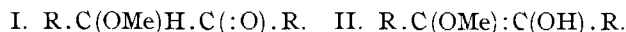
<sup>22)</sup> C. Gräbe, A. 167, 144 [1873]; St. Goldschmidt und F. Christmann, B. 57, 711 [1924].

<sup>23)</sup> I. c., u. zw. S. 271.

<sup>24)</sup> B. 38, 874 [1905].

Es entstehen also Benzil und Superoxyd in alkalisch-alkoholischen Benzoin-Lösungen bei rascher Sauerstoff-Zufuhr (konstanter Sauerstoff-Konzentration) mit Geschwindigkeiten, die von Alkalität der Lösungen, Temperatur und Solvens abhängen und unabhängig sind von Konzentration des Acyloins und Belichtung. Verarmen die Lösungen an Sauerstoff, so reichert sich das langsam unter Umlagerung entstehende Stilbendiolat an, und die mit ihm und Benzil im Gleichgewicht stehende violette Verbindung tritt auf.

Die mit dem Sauerstoff reagierende Verbindung besteht aus einem Mol. Benzoin und einem Mol. Alkali. Es kann diese deshalb nicht das ternäre Stilbendiolat sein, sondern sie ist ein binäres Alkoholat I oder aber ein Monoalkalisalz des Stilbendiols II.



Die letztere Annahme wäre der Analogie zur Autoxydation des Dihydro-phenanthrenchinons und ähnlicher Verbindungen<sup>21)</sup> gemäß. Andererseits spricht die Feststellung von H. Staudinger<sup>25)</sup>, daß die Autoxydierbarkeit des Benzaldehyds von der Beweglichkeit des Methan-H-Atoms abhängt und intermediär ein Moloxyd der Konstitution  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C(:O).O.OH}$  entsteht, für die Annahme, daß bei der Autoxydation der Acyloine das Alkoholat I ein Peroxyd  $\text{R.C(OMe)(O.OH).C(:O).R}$  bildet.

In beiden Fällen sind die gleichen Moleküle für die Sauerstoff-Aufnahme wie für die Stilbendiolat-Bildung aktiv, nämlich diejenigen, in denen der Hydroxyl-Wasserstoff durch Alkalimetall ersetzt ist bzw. hiervon der Bruchteil, in dem das mit dem Äthan-C-Atom verbundene H-Atom in die Nähe des Carbonyl-Sauerstoffatoms schwingt.

Der kinetisch reine Verlauf der Reaktionen läßt darauf schließen, daß die violette Verbindung bei reichlicher Sauerstoff-Zufuhr deshalb nicht auftritt, weil die binäre Acyloin-Alkali-Verbindung vom Sauerstoff abgefangen wird. Hat sich die violette Verbindung aber bei Sauerstoff-Mangel einmal gebildet, und zerstört man sie durch vermehrte Sauerstoff-Zufuhr, so kann das erfolgen, weil sich das Gleichgewicht  $c$  nach links verschiebt oder weil der überschüssige Sauerstoff die violette Verbindung bzw. das Endiolat angreift, je nach dem Verhältnis der Autoxydations-Geschwindigkeiten der genannten Acceptoren und der Geschwindigkeit, mit der sich das fragliche Gleichgewicht einstellt. Hierüber erlauben die mitgeteilten Untersuchungen keine Entscheidung.

### Beschreibung der Versuche.

#### Farbreaktionen.

Von dem in Fig. 1 abgebildeten Gefäß, das aus drei durch zwei Glasschliffe *a* und *b* miteinander verbundenen Rundkölbchen 1, 2 und 3 besteht, deren mittleres einen Hahn *c* trägt, wurde 1 mit 8 ccm alkohol. Kali (1.5 g in 15 ccm 96-proz. Alkohol) und 2 mit ca. 40 ccm einer 1-proz. alkohol. Benzoin-Lösung in 96-proz. Alkohol beschickt. Dann wurde durch *c* 5 Min. evakuiert, *c* verschlossen und die Lösung aus 2 durch Drehen von 2 in *a* nach 1 übergeführt. Es zeigte sich keine Verfärbung der Lösung, dagegen trat nach Zutritt von Luft durch *c* in wenigen Sekunden Violett-Färbung ein.

2. Zu einer auf die gleiche Weise bereiteten, farblosen, alkalischen, alkohol. Benzoin-Lösung wurde aus 3 eine Lösung von je ca. 0.02 g Chinon, Nitro-benzol oder Benzil in 5 ccm Alkohol zuge tropft. Es trat eine violette Färbung auf, die beim Benzil weitaus am intensivsten war.

<sup>25)</sup> B. 46, 3530 [1913].

## Messung der Autoxydations-Geschwindigkeiten.

Die Reaktionen wurden in einer Schüttel-Ente von 160 ccm Inhalt vorgenommen, die mit einer Bürette verbunden war und sich in einem Ostwaldschen Thermostaten mit Gasheizung ( $T = 20.0 \pm 0.1^{\circ}$ ) befand, dessen Wasser auch die Bürette in der in Fig. 2 dargestellten Weise umspülte. Die Ente wurde mit Hilfe eines auf einen Exzenter wirkenden Elektromotors

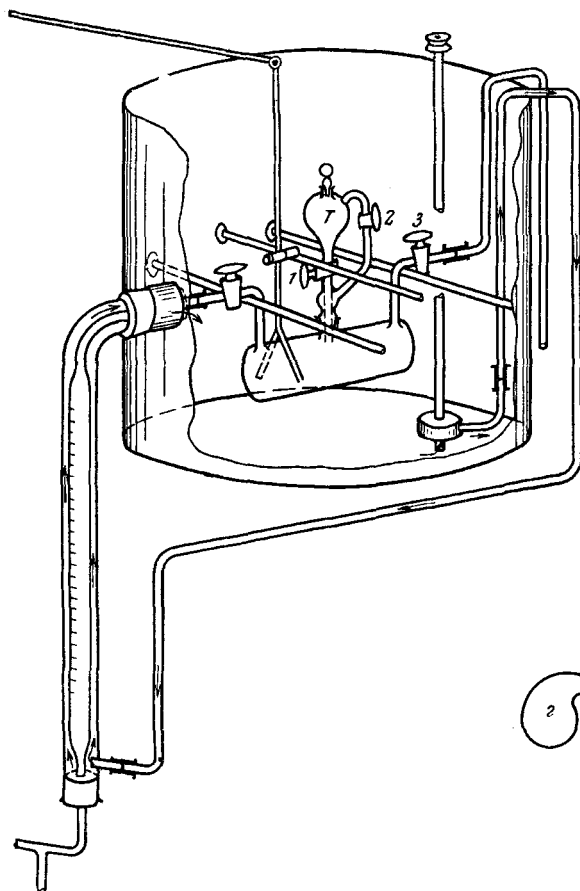


Fig. 2.

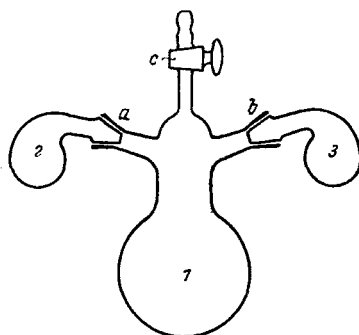


Fig. 1.

bewegt. Sie trug einen mit einer Verbindungsrohre ausgestatteten Tropftrichter T, durch den Lösungen in das System befördert werden können, ohne eine unkontrollierbare Volumänderung zu verursachen. Dazu wird der Hahn 2 nach Füllung von T geöffnet, um den in ihm durch das Verschließen entstandenen Überdruck auszugleichen, und der Stand der Bürette abgelesen. Wird nun Hahn 1 geöffnet, so fließt die Lösung aus T in die Ente, ohne daß sich der Bürettenstand ändert. Als Sperrflüssigkeit der Bürette wurde Alkohol der gleichen Konzentration, wie der im Reaktionsgefäß be-



findliche, verwendet. Zur Füllung der Apparatur mit Sauerstoff<sup>26)</sup> war der Schlauch der Niveaubirne der Bürette mit einem T-Stück versehen, das durch einen Hahn die Zuleitung gestattete. Die Homogenität der Gasfüllung wurde nach Gasentnahme aus der Bombe und am freien Ende der Schüttel-Ente durch Gasanalyse geprüft.

Ein Versuch vollzog sich folgendermaßen: Die alkoholisch-wäßrige Lösung des Acyloins wurde in die Schüttel-Ente und in den Tropftrichter die Lösung des Alkalis in Alkohol der gleichen Konzentration gegeben. Dann wurde die Ente im Thermostaten befestigt, mit der Bürette durch ein Stück Gummischlauch verbunden, der Thermostat bis an den Hals des Tropftrichters mit Wasser gefüllt und die Luft aus Bürette und Ente durch Sauerstoff verdrängt. Nach Verschuß des Hahnes 3 der Schüttel-Ente und nachdem Temperatur-Konstanz erreicht war, wurde bei offenem Hahn 2 der Bürettenstand abgelesen und Hahn 1 geöffnet. Das Alkali floß in etwa 2 Sekunden zur Acyloin-Lösung, die Arretierung des Schüttelwerkes wurde gelöst und gleichzeitig mit der Stoppuhr der Beginn der Reaktion markiert, deren Verlauf an der Bürette verfolgt wurde.

Die Berechnung der Versuchs-Ergebnisse wurde bereits oben angegeben.

Wegen der gebotenen Platzersparnis können im folgenden nur für einige Versuche die einzelnen Werte aufgeführt werden. Für die übrigen stehen sie bei dem an erster Stelle genannten Autor zur Verfügung.

t bedeutet die Zeiten in Minuten nach Abzug der zu Beginn des Versuches eliminierten Zeiten  $t_0$ ,

x die absorbierten Gasvolumina nach Abzug der in den Zeiten  $t_0$  absorbierten Volumina  $x_0$ .

Die Zehnfachen der Zeiten, in denen die Hälfte der theoretischen Volumina absorbiert war, sind mit ! versehen, die dazugehörigen Werte für x sind diejenigen von a der Berechnungsformeln.

$a_T$  bedeutet diese Volumina einschließlich der in den Zeiten t elim. absorbierten, auf Normalbedingungen reduziert. Diese Reduktion geschah unter Berücksichtigung des Sättigungsdruckes des Lösungsmittels, aber unter Vernachlässigung der durch die gelösten Stoffe verursachten Dampfdruck-Erniedrigung. Die Werte stimmen gut mit der nach den Gleichungen auf S. 1944 zu erwartenden Sauerstoff-Absorption überein.

Die Reproduzierbarkeit der Versuchs-Ergebnisse wurde in zahlreichen Fällen geprüft.

Solvens: 60 ccm 79-proz. Alkohol; Temp.  $20.0 \pm 0.1^\circ$ ; Schüttelgeschwindigkeit 180 T. p. M.

Benzoin 0.4 m Mol.		KOH 3 m Mol.	Anisoin 0.4 m Mol.		KOH 3 m Mol.
$t_0$ 0.25	$x_0$ 1.1	$a_T$ 9.00	$t_0$ 0.25	$x_0$ 0.2	$a_T$ 8.74
t	x	K. $10^2$	t	x	K. $10^2$
0.75	1.05	26	2.75	1.5	5.8
1.5	3.05	27.5	5.75	3.0	6.1
2.5	4.5	27.5	9.75	4.6	6.2
3.75	5.8	26	15.75	6.25	6.0
5.75	7.1	25	22.25	7.5	6.0
8.75	8.25	25	27.25	8.1	5.8
30!	9.3	—	120!	10.1	—
40	9.3	—			

<sup>26)</sup> Alle Untersuchungen wurden mit durch Lauge und Alkohol geleitetem 99-proz. Bomben-Sauerstoff ausgeführt. Beim Arbeiten mit Luft oder anderen Gemischen geringerer Sauerstoff-Konzentration würde sich der Stickstoff in der Ente anreichern und die Zusammensetzung der Gasphase verändern.

Anisoin 0.4 m Mol.		KOH 20 m Mol.	Benzoin 0.2 m Mol.		KOH 3 m Mol.
$t_e$ 0.5	$x_e$ 1.7	$a_r$ 9.2	$t_e$ 0.25	$x_e$ 0.25	$a_r$ 4.5
t	x	$K \cdot 10^2$	t	x	$K \cdot 10^2$
0.5	1.2	29	0.75	0.85	25
1	2.3	31	1.25	1.4	27
1.75	3.7	31	2.25	2.25	27
3	5.3	31	3.75	3.15	27
4.5	6.65	31	5.75	3.85	26
6.5	7.6	31	7.75	4.35	27
23!	10.5	—	14	4.85	—
200	10.5	—	30!	4.95	—

### Reaktionsprodukte.

Die Konstanz der Werte für  $x$  über lange Zeiten nach Beendigung der Reaktionen und besondere Versuche zeigten, daß die alkalischen Alkohol-Wasser-Gemische bei 20° selbst nicht in in Betracht kommendem Maße autoxydabel sind.

Ebensowenig reagiert Benzil unter den Versuchs-Bedingungen mit Sauerstoff, und auch seine stärker alkalischen Lösungen, in denen die Benzilsäure-Umlagerung bei Zimmer-Temperatur vor sich geht<sup>27)</sup>, sind nicht autoxydabel.

Nur die in der Hitze gebildeten farbigen Reduktionsprodukte nehmen Sauerstoff auf, so daß ein besonderer Schutz gegen Luft bei der Benzilsäure-Umlagerung bei Zimmer-Temperatur überflüssig erscheint.

Dagegen reagiert Benzil in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd sehr rasch<sup>14)</sup>, während Benzoin von diesem viel weniger angegriffen wird.

Letzteres Verhalten zeigt sich schon darin, daß bei der Autoxydation des Benzoin trotz reichlicher Entstehung von Wasserstoffsperoxyd (s. u.), das qualitativ durch die Perchromsäure-Bildung nachzuweisen war, der Gesamtverbrauch an Sauerstoff den angewendeten Benzoin-Mengen entspricht, dieses also nicht in nennenswertem Maße durch eine Nebenreaktion der Autoxydation entzogen wird.

Zum Vergleich der Beständigkeit von Benzil und Benzoin gegenüber Wasserstoffsperoxyd wurde in die Schüttel-Ente eine Lösung von 0.8 m Mol. Benzoin in 30 ccm 48-proz. Alkohol und dazu unter Stickstoff eine solche von 6 ccm 1-n. KOH, 8 ccm 0.1-molar  $H_2O_2$  und 14 ccm 96-proz. Alkohol gegeben. Nach 3 Min. langem Schütteln im Thermostaten bei 20° wurden in der 6. Minute 25 ccm 2-n.  $H_2SO_4$  und 25 ccm 0.5-n.  $KMnO_4$  durch den Tropftrichter dazugegeben, wonach das unverbrauchte Peroxyd 7.9 ccm Sauerstoff entwickelte, während bei dem analogen Versuch mit Benzil nur noch eine Entwicklung von 0.7 ccm eintrat.

Wegen der Reaktion mit dem bei der Autoxydation entstehenden Wasserstoffsperoxyd konnte das gebildete Benzil nicht vollständig gewonnen werden.

Die Aufarbeitung eines Reaktionsgemisches aus 0.4 m Mol. Benzoin und 3 m Mol. KOH in 60 ccm 79-proz. Alkohol, das in 20 Min. 8.89 ccm

<sup>27)</sup> G. Scheuing, B. 56, 252 [1923], 57, 1963 [1924]; A. Schönberg, B. 57, 1396 [1924]; A. Schönberg und K. T. Keller, B. 56, 1638 [1923].

(red.) Sauerstoff absorbiert hatte (durch Verdünnen mit 150 ccm Wasser, 3-maliges Ausäthern, Ansäuern und Wiederholung des Ausätherns), ergab 36.8% Benzil und 63.8% Säuren (berechnet auf Benzoesäure unter Vernachlässigung der nur in Spuren vorhandenen Benzilsäure).

Die analoge Aufarbeitung einer in baryt-alkalischer Lösung durchgeführten Reaktion, die nach Verbrauch der Hauptmenge des Benzoin (Absorption von 6.77 ccm red. Sauerstoff) abgebrochen wurde, ergab 20% Benzil + Benzoin und 80% Säure. Eine gleiche Lösung, die aber nach der Unterbrechung der Reaktion sofort vom ausgeschiedenen Bariumperoxyd abfiltriert worden war, dagegen 77% Benzil + Benzoin (ber. auf Benzil) und 25% Säure.

Das gebildete Peroxyd wurde schließlich nach dem Vorgange von Manchot<sup>21)</sup> nach Zugabe von Permanganat und Schwefelsäure zum baryt-alkalischen Reaktionsgemisch durch die Sauerstoff-Entwicklung bestimmt.

Eine Lösung, die in 20 Min. 7.6 ccm absorbiert hatte, entwickelte nach Zugabe der sauren Permanganat-Lösung 6.95 ccm Gas, während der Bildung von 1 Mol. Peroxyd und 1 Mol. Benzil eine Entwicklung von 7.6 ccm entsprechen hätte.

Die der Autoxydation unterworfenen Präparate waren: Benzoin, dargestellt nach Th. Zincke<sup>28)</sup>, mehrmals aus Alkohol und schließlich 2-mal aus Isoamyläther (Kahlbaum) umkristallisiert. Rein weiße, derbe Krystalle, Schmp. (unkorr.) 137°. Anisoin, dargestellt nach M. Böslers<sup>29)</sup>, umkristallisiert aus Alkohol, Schmp. (unkorr.) 112°.

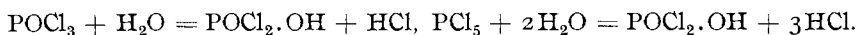
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Vereinigung von Förderern und Freunden der Universität Leipzig sagen wir für die Unterstützung unserer Arbeit ergebensten Dank.

### 315. Hans Meerwein und Kurt Bodendorf: Notiz über die Dichlor-phosphorsäure.

(Eingegangen am 6. Juli 1929.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat W. Lange<sup>1)</sup> gezeigt, daß bei der Hydrolyse des Phosphoroxyfluorids Mono- und Difluor-phosphorsäure als Zwischenstufen festgehalten werden können; dagegen schien die Hydrolyse des Phosphoroxychlorids unmittelbar zu den Endprodukten: Phosphorsäure und Salzsäure zu führen.

Die Arbeit von Lange gibt uns Veranlassung, eine schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtung mitzuteilen, aus der hervorgeht, daß auch bei der Hydrolyse des Phosphoroxychlorids und Phosphorpentachlorids die Dichlor-phosphorsäure als deutlich erkennbares Zwischenprodukt auftritt. Wenn man  $\text{POCl}_3$  oder  $\text{PCl}_5$  mit Eiswasser digeriert, bis gerade vollständige Lösung eingetreten ist, und die in der Lösung entstandene Säure unter Verwendung von Thymol-phthalein mit Barytlaug titriert, so findet man, daß bis zum ersten Umschlag beim Phosphoroxychlorid fast genau zwei, beim Phosphorpentachlorid vier Äquivalente Lauge verbraucht werden, entsprechend den Umsetzungen:



<sup>28)</sup> A. 198, 150 [1879].      <sup>29)</sup> B. 14, 326 [1881].

<sup>1)</sup> W. Lange, B. 62, 786, 793 [1929].