

# Über eine Methode zur Darstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen.

## I. Einwirkung von Benzoylhyperoxyd auf Amylen,

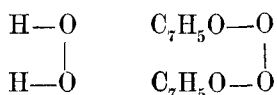
von E. Lippmann.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute im Conviktgebäude.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. October 1884.)

Vor einigen Jahren wurde bereits diese Reaction in einer Notiz<sup>1)</sup> in gedrängter Kürze mitgetheilt. Mangel an Material, sowie verschiedene andere Gründe hatten mich an der Verfolgung dieses Themas gehindert, bis ich dasselbe im Laufe des Wintersemesters 1883 wieder aufnehmen konnte, welche Versuche in einem der kais. Akademie der Wissenschaften im December desselben Jahres überreichten versiegelten Schreiben beschrieben wurden.

Brodie, der Entdecker der Säure-Hyperoxyde, hat bekanntlich in einer klassischen Abhandlung<sup>2)</sup> das analoge Verhalten dieser Körperklasse im Vergleich mit den Halogenen zu Jodkalium, gelben Blutlaugensalz, Manganoxydulsalzen hervorgehoben; betrachtet man diese Hyperoxyde als substituirtes Wasserstoffhyperoxyd, so findet das oben erwähnte Oxydationsvermögen, sowie die mehr oder minder grosse Explodirbarkeit dieser Verbindungen eine natürliche Erklärung.



Wasserstoffhyperoxyd vereinigt sich in der Kälte mit ungesättigten Verbindungen; so bildet es mit Blausäure Oxamid, mit Amylen das entsprechende Glycol.<sup>3)</sup> Andererseits hat Leeds<sup>4)</sup>

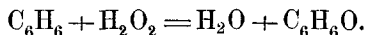
<sup>1)</sup> Sitzungsber. der kais. Akad. 1870, B. 62.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. 108.

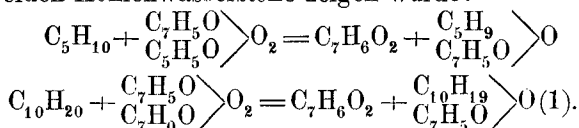
<sup>3)</sup> Carius, Ann. d. Chem. und Pharm. 126. S. 195.

<sup>4)</sup> Ber. d. Chem. Ges. 14, S. 1382.

neuerdings gezeigt, dass es durch Einführung der Hydroxylgruppe substituierend einwirken kann.



Unter Umständen werden Verbindungen durch den activen Sauerstoff des Hyperoxyds oxydirt, so Anthracen zu dem entsprechenden Chinon; Diphenylamin, Dimethylanilin wurden in Lackähnliche Verbindungen umgesetzt. Verhielt sich nun eine Säurehyperoxyd dem Wasserstoffhyperoxyd analog, so war beim Amylen, wenn die Reaktion in der Kälte verlief, die Bildung eines Additionsproductes der Benzoesäureäther eines Amylen oder Diamylen-glycols zu erwarten. Andererseits konnten in der Wärme Substitutionsprodukte des Amylens oder Diamylens erhalten werden, deren Struktur vollkommene Analogie mit den Halogenderivaten dieser beiden Kohlenwasserstoffe zeigen würde:



Würde die Einwirkung nach Gleichung (1) erfolgen, so müssten sich 50% des angewandten Hyperoxyds an Benzoesäure bilden müssen. Die sich bei nachfolgenden Versuchen gebildete Benzoesäure wurde durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  Ammon bestimmt. Ihre Menge betrug bei verschiedenen Versuchen nur 23—23.6%, so, dass sich wahrscheinlich das Superoxyd an 2 Moleküle Amylen anlagert.

#### Darstellung von Benzoylhyperoxyd.

Brodie verdanken wir eine Methode zur Darstellung von reinem Baryumhyperoxydhydrat, entstanden durch Auflösen von käuflichen Hyperoxyd in verdünnter HCl, welche Lösung, partiell mit Barytwasser gefällt, der entstandene Niederschlag (Thonerde-Eisen) durch ein Leinwandfilter von der alkalischen Lösung getrennt und das Filtrat mit dem gleichen Alkali ausgefällt wird. Man erhält auf diese Weise  $\text{BaO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches als Ausgangspunkt für die Darstellung organischer Säurehyperoxyde zu betrachten ist. Arbeitet man jedoch in grösserem Massstabe, so scheidet diese Darstellung an dem Umstande, dass sich solche alkalisch reagirende, langsam filtrirende Lösungen von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , selbst wenn sie mit Eis gekühlt werden, ziemlich rasch unter

Sauerstoff-Abgabe zersetzen, so dass man eilig zu operiren genöthigt ist, falls man nicht beträchtliche Einbusse an Hyperoxyd erleiden will. Aus diesem Grunde verzichtete ich auf die Darstellung der reinen Verbindung und benützte das käufliche Präparat, das ich anfangs von Trommsdorf später von Kahlbaum bezog.

Wenn das Baryumsperoxyd unter Abkühlung in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit genügender Menge Jodkalium versetzt worden war, wurde der Gehalt an Hyperoxyd durch Titiren der bei vorsichtigen Erhitzen frei gewordenen Jodmenge mit  $\frac{1}{10}$  unterschwefligsauren Natrium bestimmt. Derselbe schwankt bei verschiedenen Präparaten zwischen 53 bis 70<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. War derselbe über 55<sup>0</sup>/<sub>100</sub> gestiegen, so wurde das Pulver, nachdem die Erfahrung gezeigt hatte, dass die Einwirkung am besten mit einem Präparate gelingt, welches sämmtliches Hyperoxyd als Baryumhyperoxydhydrat enthält, bei vorsichtigen Wasserzusatz zu einem Brei verrieben, derselbe längere Zeit stehen gelassen, bis er eine steinharte Consistenz annahm, dann gepulvert und zwischen Papier vollkommen getrocknet. Hierauf wurde der Sauerstoff in diesem Präparate neuerdings volumetrisch gemessen.

24 Grm. so bereiteten Hyperoxydhydrates wurden unter beständigen Rühren in 20 Grm. Chlorbenzoyl, welches frei von  $\text{POCl}_3$  den richtigen Siedepunkt zeigte, eingetragen und der Bre zwei Stunden stehen gelassen. Die Masse, welche noch nach etwas Benzoylchlorid roch, wurde mit viel Wasser verrührt, um das gebildete Baryumchlorid zu lösen, dann wurde die Benzoesäure mittelst einer Sodalösung entfernt, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gewaschen, die zurückbleibende weisse bröcklige Masse auf Thonplatten vollkommen getrocknet, schliesslich dieser Rückstand dreimal mit viel kochenden Äther extrahirt, bis das Ungelöste beim Erhitzen am Platinblech ruhig abbrannte. Man gewinnt 9—11 Grm. reines Benzoylhyperoxyd, das ist 53—65<sup>0</sup>/<sub>100</sub> der theoretischen Ausbeute. Selbst wenn man mit der dreifachen Menge Superoxydhydrats, also 72 Grm. arbeitet, so sinkt die Ausbeute nie unter 53<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Dass das so erhaltene Hyperoxyd als chemisch rein zu betrachten ist, beweisen die zwei folgenden Titrationsen seines activen Sauer-

stoffs. Gewogene Mengen Hyperoxyd wurden mit einer sehr verdünnten Jodkaliumlösung in ein Rohr eingeschlossen, am Wasserbade einige Stunden erhitzt und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsauren Natrium gemessen.

I. 0.5742 Grm. erforderten 47.4 C. C.  $\frac{1}{10}$  normal unterschwefligsaures Natrium.

II. 0.5174 Grm. erforderten 43.0 C. C.  $\frac{1}{10}$  normal unterschwefligsaures Natrium.

Gefunden	Berechnet für
I.    II.	$C_{14}H_{10}O_4$
act. O. 6.59    6.61	$\underbrace{\hspace{10em}}_{6.63.}$

### Einwirkung des Hyperoxyds auf Amylen.

Dieses Superoxyd wirkt nun bei gewöhnlichem Drucke weder in der Kälte noch beim Siedepunkt des Amylens<sup>1</sup> auf das letztere ein. Als man den Druck auf 2—3 Atmosphären erhöhte, blieben beide Verbindungen grösstentheils unverändert zurück.

Verschieden hingegen verläuft die Reaktion im zugeschmolzenen Rohre bei 100° C. Dann löst sich bei einem Drucke von ungefähr 10 Atmosphären das Hyperoxyd im Amylen, vorausgesetzt, dass von letzteren ein Überschuss vorhanden. Das Ende der Einwirkung wird erkannt, wenn bei längerem Stehen der Röhren keine Krystallauscheidung des Hyperoxyds erfolgt. Zunächst wurden 5 Grm. Hyperoxyd mit einem grossen Überschuss von Kohlenwasserstoff, das ist der gleichen Menge einige Stunden auf 100° C. erwärmt. Hierbei explodirten viele Röhren, wesshalb die Beschickung auf 3 Grm. Hyperoxyd und 3 Grm. Pentylen herabgesetzt wurde, hierbei findet nun keinerlei Explosion statt. Auf diese Weise konnten über  $\frac{1}{2}$  Kilo Hyperoxyd mit dem gleichen Gewicht Amylen verarbeitet werden, natürlich in einer entsprechend grossen Anzahl von Röhren. Schliesslich bestand der Röhreninhalt aus einem, hauptsächlich durch Benzoesäure und wenig Anhydrid, verunreinigten Öl.

Die Gesammtmenge der Benzoesäure wurde, wie bereits oben erwähnt, durch Titration in der Wärme mittelst  $\frac{1}{10}$  norm. Ammon

<sup>1</sup> Das zu diesen Versuchen verwendete Pentylen zeigte einen Siedepunkt von 35—40° C. und war ein Gemenge isomerer Olefine.

ermittelt, nachdem man sich vorher mit einer Probe sehr reiner Benzoesäure von der Zuverlässigkeit dieser Methode überzeugt hatte.

Dass sich hierbei Benzoesäure Anhydrid nur in untergeordneter Menge bildet, zeigt folgender Versuch. Es wurde das Öl mittelst der Saugpumpe von den Krystallen abgesogen und diese letzteren zweimal aus Ligroin umkrystallisirt. Dieselben schmolzen bei 118° C., aus Wasser umkrystallisirt bei 120 bis 121° C.

Beim Aufblasen der Röhren war nur sehr geringer Druck vorhanden. Die in einem Gasometer aufgefangenen Gase bestanden aus Amylendampf, etwas Amylwasserstoff und Spuren CO<sub>2</sub>. Der gesammelte Röhreninhalt wurde zur Wiedergewinnung des Amylens am Wasserbade destillirt, der Rückstand zur Entsäuerung mit Sodalösung digerirt. Für 5 Grm. Hyperoxyd erhielt man 7 Grm. reines Öl, welches leichter als Wasser, einen angenehmen aromatischen Geruch zeigte, bei 10° C. nicht erstarrte und selbst im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirt werden konnte. Seine Analysen ergaben:

I.	II.
C. 76.0	76.3
H. 8.0	7.6.

Eine zweite Darstellung, welche genau wie oben durchgeführt wurde, ergab.

C. 74.0
H. 8.4.

Hieraus sowie aus anderen Gründen musste man an der einheitlichen Natur dieses Products zweifeln und war bald zu der Annahme berechtigt, dass hier ein Gemenge von Benzoesäure-Äther vorliege, deren relative Zusammensetzung nicht constant bleibe. Das Verhalten dieses Öls gegen Ätzkali sollte diese Ansicht bestätigen. Wendet man festes geschmolzenes Kalihydrat an, so wird die Masse beim Erhitzen durch ausgeschiedenes Benzoat sofort fest. Dasselbe wurde in viel H<sub>2</sub>O gelöst und das Öl mit Äther aufgenommen.

Die wässerige alkalische Lösung wurde, nachdem sie vorher zur Entfernung des Äthers erhitzt war, angesäuert; die hiebei sich

massenhaft ausscheidende Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt der Benzoesäure 120—121° C. und besass ausserdem alle ihre Eigenschaften.

Der Äther hinterliess einen stark braunen Rückstand. Um nun einer etwaigen Zersetzung durch festes Kalihydrat vorzubeugen, wurde die Verseifung im grossen Massstabe durch alkoholisches Ätzkali bewerkstelligt und zwar wurde diese durch dreimalige successive Behandlung mit jedesmal unzureichenden Mengen Alkali beendet. Der so erhaltene Brei wurde zur Entfernung des Alkohols längere Zeit am Wasserbade erhitzt, das Kaliumbenzoat in heissem Wasser gelöst und das sich ausgeschiedene hellgelbe Öl derselben Behandlung unterworfen. Das schliesslich erhaltene Product war leichter denn Wasser, besass einen ebenfalls eigenthümlichen, von dem des Rautenöls verschiedenen Geruch, reducirte nicht ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit und reagirt vollkommen neutral.

Bei der Destillation steigt das Thermometer continuirlich auf 200° C. Zwischen 200—223° C. ging so ziemlich mehr als die Hälfte des gesammten Productes über, während der Rückstand bis 300° C. siedet, welcher, da seine Menge unzureichend war, noch nicht in den Bereich der Untersuchung gezogen wurde. Die zwischen 23° C. siedende farblose Flüssigkeit wurde zehnmal fraktionirt und hieraus eine bei 198—203° C.<sup>1</sup> (uncor.) constant siedende Fraktion isolirt. Ihre nun folgenden Analysen ergaben die Zusammensetzung des Diamylenoxyds.

I. 0·1336 Grm. gaben mit CuO. im Luftstrom verbrannt 0·3765 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1533 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0·2028 Grm. gaben 0·5719 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·2313 Grm. H<sub>2</sub>O.

III. 0·1512 Grm. gaben 0·425 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1735 Grm. H<sub>2</sub>O.

Gefunden			Berechnet für
I.	II.	III.	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O
C 76·82	76·9	76·65	76·92
H 12·78	12·7	12·75	12·82

Die Richtigkeit der hieraus berechneten Molekularformel wird durch die nach der Verdrängungsmethode von V. Meyer vorgenommenen Dampfdichte-Bestimmungen gestützt:

<sup>1</sup> Thermometer von Zinke.

I. Dichte bei 237° C. (Chinolin).

$$S = 0.0899 \text{ Grm.}$$

$$V = 14.6 \text{ CC.}$$

$$t = 16^\circ \text{ C.}$$

$$t' = 23^\circ \text{ C.}$$

$$Brdc = 746 \text{ Mm.}$$

$$T = 13.5.$$

II. Dichte bei 310° C. (Diphenylamin).

$$S = 0.0895 \text{ Grm.}$$

$$V = 14.8 \text{ CC.}$$

$$t = 16^\circ \text{ C.}$$

$$t' = 23^\circ \text{ C.}$$

$$Brdc = 746 \text{ Mm.}$$

$$T = 13.5.$$

III. Dichte bei 310° C. (Diphenylamin).

$$S = 0.089 \text{ Grm.}$$

$$V = 14 \text{ CC.}$$

$$t = 16^\circ \text{ C.}$$

$$t' = 23^\circ \text{ C.}$$

$$Brdc = 746 \text{ Mm.}$$

$$T = 13.5.$$

Gefunden			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{10}H_{20}O$
D 5.23	5.21	5.47.	5.40.

Es findet also selbst bei 107° C. über dem Siedepunkt dieser Verbindung keine Dissociation oder Zersetzung des Moleküls statt!

Das von A. Bauer<sup>1</sup> aus dem Diacetat des Diamylen glykols zuerst dargestellte Diamylenoxyd destillirte zwischen 170 bis 180° C. und reducirte ammoniakalische Silberlösung. Schneider<sup>2</sup> erhielt durch Oxydation des Diamylens mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ein Isomeres des Diamylenoxyds. Siedepunkt 180 bis 190° C. welches ammoniakalische Silberlösung leicht reducirt und weiter oxydirt eine eigenthümliche Säure  $C_7H_{14}O_2$  Amethensäure liefern soll.

<sup>1</sup> Jahresber. 1862, S. 450.

<sup>2</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 157.

Endlich erhielt Eltekoff<sup>1</sup> bei der Behandlung von Diamylenbromid mit Bleioxyd und H<sub>2</sub>O ein Diamylenoxyd, Siedepunkt 192—194° C., dessen übrige Eigenschaften er nicht beschreibt.

Ob die hier beschriebene Verbindung mit der zuletzt erwähnten, von Eltekoff entdeckten, identisch ist, diese Frage, sowie jene nach der Struktur dieses Diamylenoxyds, werden sich nach vollendetem Studium der Oxydation beantworten lassen.

Dass diese Methode auch zur Darstellung anderer sauerstoffhaltiger Derivate brauchbar erscheint, ist wahrscheinlich. Es sollen solche des Chinolin und Pyridinbasen zunächst in Betracht gezogen werden. Schliesslich spreche ich Herrn F. Fleissner, für die Unterstützung, welche er mir bei vorstehender Untersuchung leistete, meinen besten Dank aus.

---

<sup>1</sup> Jahresber. 1878.

---