

Über Wasserstoffentziehung mittelst Benzoyl- superoxyd.¹

Von E. Lippmann.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium von E. Lippmann.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

Wenn eine Anlagerung von Sauerstoff an eine chemische Verbindung stattfindet, so nennen wir diesen Vorgang Oxydation. Aber auch Entziehung von Wasserstoff, Ersetzung desselben durch Sauerstoff und Bildung kohlenstoffärmerer Verbindungen, alle diese Veränderungen des Moleküls, welche oft von Abgabe von CO_2 begleitet sind, kennzeichnen Oxydationsvorgänge. So gehen z. B. die Alkohole der Fettreihe unter Verlust von 2H in die entsprechenden Aldehyde über und diese verbinden sich direkt mit Sauerstoff zu Fettsäuren. Bei den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe wird gewöhnlich die Alkylgruppe in eine Carboxylgruppe umgesetzt, so z. B. entsteht aus Toluol, mittelst verdünnter Salpetersäure und Chromsäuregemisch, Benzoesäure, die isomeren Xytole werden in die entsprechenden Phtalsäuren überführt. Die Wahl des Oxydationsmittels ist oft von ausschlaggebender Bedeutung, so wird Metaxylole von verdünntem NO_3H nicht angegriffen, dagegen von Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure oxydirt, während Paraxylole von ersterem Reagens in Paratoluylsäure und durch letzteres in Terephtalsäure umgewandelt wird.

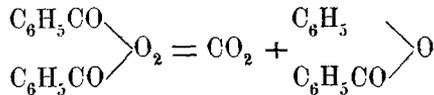
Directe Abspaltung von Wasserstoff ist bei Körpern der aromatischen Reihe auf nassem Wege bisher nicht gelungen, wohl aber auf trockenem. Leitet man Benzoldämpfe durch ein glühendes Rohr, so bildet sich unter Abspaltung von Wasserstoff Diphenyl². Werden Benzol-, Toluol-, Benzyltoluoldämpfe über

¹Nachfolgende Arbeit wurde mit Herrn A. Sonnenschein begonnen, mit Herrn F. Fleissner zu Ende geführt.

²Berthelot, Schultz, Ber. 9.

glühendes Bleioxyd geführt, so entstehen unter Wasserbildung Diphenyl, Stilben, Anthracen.¹ Ähnlich wird durch Überleiten eines Gemenges von Naphtalin mit SnCl_4 oder SbCl_3 -Dämpfen durch ein glühendes Rohr Dinaphtyl gebildet.² Auch auf indirectem Wege wird das angestrebte Ziel erreicht. Durch entsprechende Bromirung werden Benzol, Toluol etc. in Monobromsubstitutionsproducte überführt, wo dann durch Behandlung mit Natrium die wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe Diphenyl, Ditolyl resp. Dibenzyl etc. gewonnen werden können.

Da, wie aus dem Vorhergehenden folgt, eine Wasserstoffentziehung bei niedrigen Temperaturen meines Wissens nicht ausgeführt worden, so schien es interessant, das Verhalten von Benzol und seiner Homologen gegen Benzoylhyperoxyd³ kennen zu lernen. Benzol wird weder in der Kälte noch in der Siedhitze von dem Hyperoxyd angegriffen; dasselbe löst sich in dem Kohlenwasserstoff und krystallisirt unverändert aus. Erhitzt man jedoch eine Benzollösung des Superoxyds im zugeschmolzenen Rohr bei $100\text{--}140^\circ\text{C.}$, so färbt sich der Röhreninhalt nach 1—2 Stunden gelb. Beim Aufblasen des Rohres entweicht CO_2 , welche man durch ein Natronkalkrohr absorbiren liess. Sämmtliches Superoxyd wird umgesetzt, wenn man hinreichend lange und hoch (140°C.) erhitzt hat. 0.6615 Grm. gaben 0.115 Grm. $\text{CO}_2 = 17.4\%$ CO_2 , während die Gleichung



18.2% CO_2 verlangt. Diese Zahl befindet sich in Übereinstimmung mit der Angabe von Brodie⁴, der die Zersetzungsproducte des Benzoylhyperoxyds mit Sand gemengt, untersuchte. Indessen ist der Rückstand, wie auch Brodie bereits vermuthete, nicht einheitlicher Natur, wie Folgendes zeigt. Nachdem das Benzol abdestillirt,⁵

¹ Behr van Dorp., Ber. 6.

² Smith, Ber. 9.

³ Durch Zufügen von Wasser zum Benzoylchlorid und nachherigem Zusatz von Baryumsuperoxydhydrat steigt die Ausbeute von Superoxyd von 50 auf 65% (Sonnenschein).

⁴ Poggend. Ann. 1864.

⁵ Wir beschickten zu diesem Zwecke 10 Röhren à 5 Grm. Superoxyd und Überschuss von Benzol, die auf 140°C. erhitzt wurden.

zeigte der Kolbeninhalt harzartige Beschaffenheit. Es bleibt ein braunes, zähes Harz mit Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid und etwas Diphenyl gemengt zurück. Man kochte einige Zeit mit verdünnter Natronlauge, bis die Lösung eine dauernde alkalische Reaction zeigt und destillirt das Diphenyl mit Wasserdampf. Es wurden leicht auf diese Weise blätterige Krystallmassen erhalten, die aus Alkohol umkrystallisirt, bei 71° C. schmolzen. Siedepunkt (i. D.) war 250° C.; mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung oxydirt erhielten wir Benzoësäure, womit Diphenyl wohl charakterisirt ist.

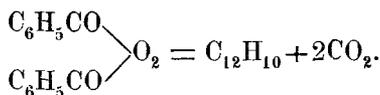
0·1398 Grm. gaben im Luftstrom verbrannt 0·4785 Grm. CO₂ und 0·0856 Grm. H₂O

Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₀
C . . . 93·34	93·5
H . . . 6·94	6·49

Die Dampfdichte des Diphenyls wurde nach der Verdrängungsmethode von V. Meyer im Diphenylamindampf ausgeführt.

Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₀
5·65	5·34

Die Ausbeute an Diphenyl betrug 5—6⁰/₁₀ der theoretischen. Schon aus diesem Umstande konnte man den Schluss ziehen, dass, wenn überhaupt eine Oxydation vor sich gegangen, nur ein geringer Theil des Benzols oxydirt worden ist. Nachfolgender Versuch zeigte das Irrige selbst dieser Annahme. Trockenes Benzoylsuperoxyd mit ausgeglühtem Quarzsand gemengt, wurde langsam in ein erhitztes Rohr eingetragen, wobei vollständige ruhige Zersetzung stattfindet. Der Röhreninhalt wird mit Äther extrahirt, der Rückstand mit verdünnter Lauge gekocht und schliesslich mit Wasserdampf destillirt. Wir erhielten auf diese Weise dieselben blätterigen, bei 71° C. schmelzenden, bei 250° C. siedenden Krystallaggregate des Diphenyls. Das Diphenyl ist also ein regelmässig entstehendes Zersetzungsproduct des Benzoylsuperoxyds in der Wärme. Ein kleiner Theil der Substanz zerfällt nach folgender Gleichung:



Das Benzol wird also nicht oxydirt, bei An- oder Abwesenheit dieser Verbindung entsteht immer Diphenyl. Da weder Brodie noch wir die Zusammensetzung des zurückbleibenden Harzes festgestellt haben, so bleibt die Gleichung, nach welcher die Zersetzung des Superoxyds in der Wärme vor sich geht unbestimmt.

Oxydation des Toluols.

Das zu diesen Versuchen dienende Toluol zeigte den constanten Siedepunkt von 110° C. und war ein reines Präparat. 250 Grm. wurden in einem Kolben auf dem Wasserbad erhitzt und zu dieser Flüssigkeit langsam 100 Grm. Hyperoxyd eingetragen. Hierbei entweicht CO₂, und zwar 9—9·5⁰/₁₀, also beträchtlich weniger, als beim Erhitzen des Superoxyds für sich.

Nach drei Stunden ist die Operation beendet, da sich beim Erkalten des Toluols nichts mehr ausscheidet. Man destillirt dieses ab, kocht den breiigen Rückstand mit Natronlauge bei aufsteigendem Kühler, schüttelt mit Äther aus, verdunstet diesen und destillirt den hierbei erhaltenen Rückstand mit Wasserdampf, bis keine ölige Tropfen übergehen, was zwei bis drei Tage währt, da der Kohlenwasserstoff von dem Harze hartnäckig zurückgehalten wird. Das Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt und destillirt. Hierbei steigt das Thermometer rasch auf 200° C., man fügt Natrium zum Kolbeninhalt und destillirt, wiederholt diese Operation viermal, bis der Kohlenwasserstoff keinen harzigen Rückstand hinterlässt. Zwischen 258—62° C. geht der grösste Theil der Flüssigkeit nach oftmaligen Fractioniren über. Dieselbe ist dann analysenrein, zeigt Lichtbrechungsvermögen, aromatischen Geruch und ein specifisches Gewicht von 1·0032 bei 18° C.

I. 0·144 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt
0·4912 Grm. CO₂ und 0·0854 Grm. H₂O.

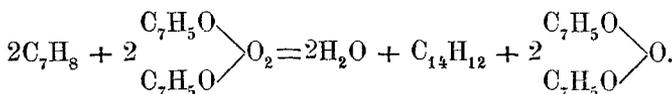
II. 0·1398 Grm. gaben 0·478 Grm. CO₂ und 0·0834 Grm.
H₂O.

	Gefunden		Berechnet für	Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_{12}$	$C_{14}H_{14}$
C	93·03	93·24	93·33	92·3
H	6·65	6·63	6·67	7·7

Dampfdichte. 0·128 Grm. Substanz verdrängten bei 10° C. und 752 Mm. Barometerstand 17·5 CC. Luft. Hieraus berechnet sich die Dampfdichte:

$$D 6·0 \qquad \text{Theorie für } C_{14}H_{12} \qquad 6·2$$

Das Toluol wird also nach folgender Gleichung oxydirt:



Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{14}H_{12}$ sind mehrere bekannt. z. B. $\begin{array}{c} C_6H_5-CH \\ || \\ C_6H_5-CH \end{array}$ Stilben und $(C_6H_5)_2C=CH_2$ Diphenyl-

äthylen; mit beiden Substanzen ist unsere Verbindung nur isomer. Da unser Kohlenwasserstoff sich weder mit Brom noch mit Chlor verbindet, so ist es unstatthaft, in seiner Formel eine doppelte Bindung anzunehmen, wesshalb auch die Formel $\begin{array}{c} C_6H_5-C=C_6H_4 \\ | \\ CH_3 \end{array}$

hier nicht weiter in Betracht kommt.

Wie wir später sehen werden, gibt die Substanz mit Chromsäuregemisch gekocht Benzoësäure, in Folge dessen entfällt

auch die Formel eines Ditolylens $\begin{array}{c} C_6H_4-CH_2 \\ | \qquad | \\ C_6H_4-CH_2 \end{array}$ und es bleibt nur als wahrscheinlichste Formel die eines Benzylidentolylens oder Benzylidenphenylenmethans eines Homologen des

Fluorens, $\begin{array}{c} C_7H_6 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \rangle CH_2$ übrig. Hiernach wären 2H aus einem

Methylrest, die anderen 2H theils aus dem Benzolkern, theils aus der zweiten Methylgruppe ausgetreten.

Oxydation. 10 Theile Kohlenwasserstoff wurden nach einer Vorschrift von Beilstein¹ mit 40 $Ka_2Cr_2O_7$ und 55 Theilen SO_4H_2 ,

¹Beilstein, Ann. 133.

mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nach zwei Tagen war noch eine erhebliche Menge des Kohlenwasserstoffes unverändert zurückgeblieben, es wurden noch 20 Theile Kaliumbichromat und 27 Theile Schwefelsäure zugefügt und noch 12 Stunden gekocht, bis die Menge unveränderter Substanz geringfügig war. Der Kolbeninhalt hatte schön grüne Farbe angenommen, während grosse Mengen von CO_2 entwichen. Schliesslich wurde der unverändert gebliebene Kohlenwasserstoff durch Destillation mit Wasserdampf wieder gewonnen. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit hatten sich grüne, bröcklige, amorphe Massen abgeschieden, deren Menge jedoch gering war. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wurde das Chromoxyd gefällt und die Säure an Natron gebunden. Als die alkalische Lösung angesäuert, erhielt man die Säure in kleinen Nadelchen, welche in kochendem Wasser schwer löslich waren, und auf diese Weise durch Anskochen von der sie begleitenden Benzoësäure leicht getrennt werden konnten. Sie schmolzen nicht, sondern verkohlten gegen 250°C . Ihr Silbersalz war weiss, käsig, lichtbeständig, in Wasser schwer löslich. Die Analyse dieser Säure, sowie ihres Silbersalzes erwiesen, dass die Substanz noch nicht in reinem Zustand erhalten worden war, leider war die Menge der so erhaltenen Säure so geringfügig, dass an weitere Reinigung nicht zu denken war. In der Mutterlauge konnten nun leicht grosse Mengen Benzoësäure durch den Schmelzpunkt $120\text{—}21^\circ \text{C}$., sowie durch die Elementaranalyse nachgewiesen werden.

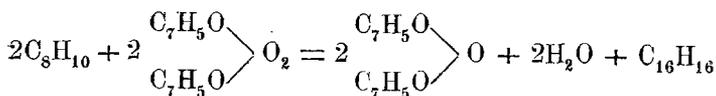
Oxydation des Xylols.

Das zu unseren Versuchen dienende Metaxylol war von Kahlbaum bezogen und zeigte den constanten Siedepunkt $140\text{—}41^\circ \text{C}$. (uncorr.). Es wurde am Wasserbade erwärmt und die entsprechende Menge Hyperoxyd langsam eingetragen und dafür gesorgt, dass stets ein grosser Überschuss Xylol vorhanden war. Die Zersetzung erfolgt lebhaft ebenfalls unter CO_2 -Entwicklung. Arbeitet man mit 200 Grm. Superoxyd, so ist die Einwirkung nach fünf Stunden vollendet. Die Flüssigkeit hat sich mittlerweile gelblich gefärbt und lässt beim Erkalten kein Superoxyd ausscheiden. Das Xylol wird abdestillirt, bei dieser

Destillation gehen auch grössere Wassermengen über, die, da die verwendeten Producte in vollkommen getrocknetem Zustande verwendet wurden, bei der Einwirkung selbst entstehen mussten. Schliesslich scheidet sich im Kolbenrückstand Harz, gemengt mit Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid und Kohlenwasserstoff, aus. Dieses Gemenge wird genau wie oben angegeben, mit verdünnter Lauge gekocht und schliesslich mit Wasserdampf destillirt. Die Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff ist eine bei weitem geringere, als jene bei der Oxydation des Tolnols. Das noch Wasser, überschüssiges Xylol und den neuen Kohlenwasserstoff enthaltende Destillat wird mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und der ätherische Auszug gut getrocknet. Bei der Destillation steigt das Thermometer rasch über 200° C., der Kolbeninhalt wird vier- bis fünfmal über Natrium rectificirt. Trotz dieser Vorsichtsmassregel enthält der so erhaltene Kohlenwasserstoff, wie die Analyse zeigte, noch 2⁰/₀ Sauerstoff. Um diesen zu entfernen, wurde der Kohlenwasserstoff wiederholt stundenlang über Natrium bei aufsteigenden Kühlen digerirt. Hierbei schieden sich schwarze, harzartige Massen aus, die das geschmolzene Natrium umhüllten. Schliesslich wurde der bei 260—70° C. siedende Antheil isolirt und als analysenrein gefunden.

- I. 0·1131 Grm. gaben 0·3819 Grm. CO₂ und 0·0782 Grm. H₂O.
- II. 0·1051 Grm. gaben 0·3540 Grm. CO₂ und 0·0732 Grm. H₂O.
- III. 0·1383 Grm.¹ gaben 0·4665 Grm. CO₂ und 0·0951 Grm. H₂O.

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	C ₁₆ H ₁₆	C ₁₆ H ₁₈
C	92·09	91·9	91·98	92·3	91·43
H	7·68	7·75	7·64	7·7	8·57



¹Diese Analyse rührt von Material anderer Darstellung her.

528 Lippmann, Wasserstoffentziehung mittelst Benzoylsuperoxyd.

Diese Formel wurde auch durch die Dampfdichte bestätigt. Dieselbe wurde nach dem Verdrängungsverfahren von V. Meyer im Diphenylamindampf ausgeführt.

0.1439 Grm. Substanz verdrängten bei 18° C. und 750.5 Mm. Barometerstand 17.4 CC. Luft.

Daraus berechnet sich die Dampfschichte:

$$D \dots 7 \cdot 1 \qquad \underbrace{\text{Theorie für } C_{16}H_{16}}_{7 \cdot 2}$$

Da dieser Kohlenwasserstoff 4H ärmer als Dixylyl, isomer mit den bekannten Ditolyläthylen und Dimethylstilben ist, so schlagen wir vor, ihn Dixylylen zu nennen. Er bildet ein lichtbrechendes Liquidum, leichter denn Wasser, seine Dichte war bei 22° C. 0.9984.

Da die Ausbeute dieser Substanz bei weitem spärlicher war, als jene des Benzylidenphenylenmethans, so konnten wir wegen Mangel an Kohlenwasserstoff weder seine Oxydation ausführen, noch weitere Derivate darstellen und in Folge dessen auch keinen Einblick in seine Struktur gewinnen.
