

Über die Dissoziation als allgemeine Erscheinung bei Kohlenwasserstoffverbindungen

Von

Hans Meyer und Alice Hofmann

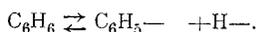
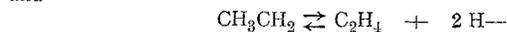
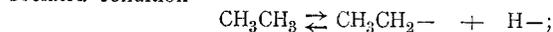
Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dezember 1917)

Die Beobachtungen, die von uns und anderen über die unter dem Einfluß der Hitze vor sich gehenden Veränderungen an organischen Substanzen, im besonderen Kohlenwasserstoffen, gemacht wurden, führen dazu, allgemein einen Zerfall dieser Substanzen unter Lösung von C—H-Bindungen anzunehmen.

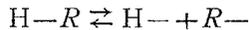
Ein solcher Zerfall¹ wird ebenso, wenn auch im allgemeinen nur mit unmerklicher Schnelligkeit, bei niedrigerer

¹ Dieser Gedanke ist naheliegend und auch bereits einmal von Nef, *Am. Soc.*, 26, 1566 (1904), ausgesprochen worden: »The fact that ethane and benzene... decompose into hydrogen and into ethylene and diphenyl at 800° and 600°, respectively, proves that an extremely small per cent. of these molecules must exist at ordinary temperatures in an active or dissociated condition



The same is true... of a great variety of other non-ionizable hydrogen compounds«. Den weiteren Gedankengängen von Nef über die Methylen-spaltung können wir uns freilich nicht anschließen.

Temperatur stattfinden und durch alle Momente gefördert werden, die eine Erhöhung des Bewegungszustandes im System



bedingen. So werden andere Energieformen: Licht, elektrische Schwingungen, Strahlen von radioaktiven Substanzen usf. in gleicher Weise wirken.

Aber auch Gleichgewichtsstörungen müssen diesen Zerfall beschleunigen, wie die Anwesenheit eines Acceptors für eines der beiden Zerfallsprodukte. Hierher gehören vor allem die Oxydationserscheinungen, von denen man erwarten muß, daß sie sich in gleicher Richtung geltend machen werden, wie Hitze oder andere Energieformen.

Freilich sind bisher einschlägige Versuche noch nicht von dem eben entwickelten Standpunkt aus gemacht worden, aber wenn man die vorhandenen zerstreuten Literaturangaben sammelt, findet man vollständige Übereinstimmung mit dem Erwarteten.

Was zunächst die Einwirkung anderer Energieformen anlangt, so hat Maquenne¹ verschiedene aliphatische Verbindungen der Wirkung von stillen elektrischen Entladungen unterworfen und dabei dieselben Zersetzungsprodukte erhalten, wie bei der Zerlegung derselben durch Rotglut. Dies entspricht auch späteren Versuchen von Berthelot.² Losanitsch und Jovitschitsch³ und Losanitsch⁴ haben ebenfalls Versuche in gleicher Richtung unternommen, aber man kann aus ihren, in wenig wissenschaftlicher Weise durchgeführten Versuchen ebensowenig etwas entnehmen, wie aus denen von Hemptinne.⁵ Bemerkenswert ist nur noch eine Arbeit von Collie⁶ über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Äthylen.

¹ Bull. 39, 306 (1883); 40, 60 (1883).

² C. r. 126, 567 (1898).

³ B. 30, 135 (1897).

⁴ B. 40, 4656 (1907); 41, 2683 (1908); 42, 4394 (1909); 43, 1871 (1910).

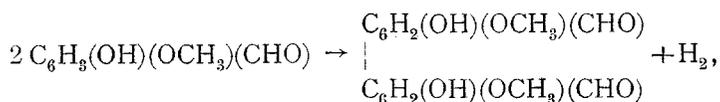
⁵ Bull. Ac. roy. Belg. (3), 34, 269 (1897). — Z. phys. 25, 284 (1898).

⁶ Proc. 21, 201 (1905). — Soc. 87, 1540 (1905).

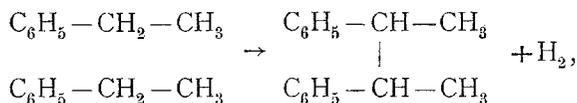
Wertvolle Resultate darf man auf diesem Gebiet erst erhoffen, wenn man die Versuchsbedingungen so wählt, daß man nicht die letzten (oder überhaupt sekundäre), sondern die ersten Zerfallsprodukte zu fassen vermag.

Was die chemischen Lichtwirkungen anbelangt, so seien als hierher gehörig angeführt:

Die Bildung von Dehydrodivanillin nach der Gleichung¹

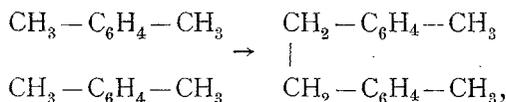


ferner die von Hans Meyer und seinen Schülern ausgeführten Ringschlüsse bei Zweikernchinonen, dann die photochemische Bildung von β - γ -Diphenyl-*n*-Butan aus Äthylbenzol:²



das freilich (wie wir seither gefunden haben) nicht hitzebeständig ist, sondern unter Methylenbildung zerfällt.³ Hierüber wird noch weiteres im Versuchsteil mitgeteilt.

Wie durch Überhitzen aus *p*-Xylol Dixylyl entsteht:⁴



so bildet sich diese Verbindung auch durch Einwirkung des Lichtes⁵ und in gleicher Weise entsteht durch Überhitzung⁶ wie durch photochemische Einwirkung Dibenzyl aus Toluol.⁷

¹ Ciamician und Silber, R. A. L. (5), 10, I, 101 (1901).

² Paternò und Chieffi, Gazz. 39, II, 426 (1909). — Ciamician und Silber, B. 43, 1539 (1910).

³ H. Meyer und A. Hofmann, M. 37, 695 (1916).

⁴ H. Meyer und A. Hofmann, a. a. O., 690.

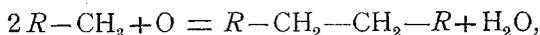
⁵ Ciamician und Silber, Paternò und Chieffi, a. a. O.

⁶ H. Meyer und A. Hofmann, a. a. O., 684.

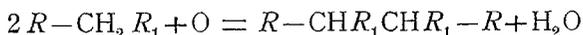
⁷ Ciamician und Silber, a. a. O.

Was nun die Beschleunigung der Reaktion durch Gleichgewichtsstörung anbelangt, so erfolgt dieselbe bei den Oxydationen, indem der abgespaltene Wasserstoff zu Wasser wird. Die zurückbleibenden Reste treten zusammen.

Beispiele. Die von Moritz und Wolffenstein¹ mit Toluol, Äthylbenzol, Xylolen, Mesitylen, Propylbenzol und *m*-Tertiärbutyltoluol ausgeführten Kondensationen mittels Kaliumpersulfat, die alle nach dem Schema



respektive



verlaufen; Nitrotoluole, wie auch andere stark negativ beladene Derivate unterliegen dieser Reaktion nicht.²

Ris und Simon³ sowie Green und Wahl⁴ haben aber *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure in alkalischer Lösung mit stärkeren Oxydationsmitteln zu *p*-Dinitrodibenzyl-, respektive -stilbensulfosäure oxydiert. *p*-Tolunitril liefert mit Kaliumpersulfat 1, 4-Dibenzylidinitril,⁵ *o*- und *p*-Toluylsäure die entsprechenden Dibenzylidicarbonsäuren.⁶

Hierher gehört auch die Bildung von α - und β -Binaphtol aus den entsprechenden Naphtolen mit Eisenchlorid⁷ oder von Bithymol und Bicarvakrol durch neutrale Eisenoxydalaunlösung,⁸ von Bipseudocumenol mit Chromsäure oder Salpetersäure,⁹ ebenso die Kondensation von Hydrochinonen.¹⁰

¹ B. 32, 432, 2531 (1899).

² Fischer, Diss. Berlin, 1904, p. 5.

³ B. 30, 2618 (1897).

⁴ B. 30, 3097 (1897). — D. R. P., 106961, 113514.

⁵ Kattwinkel und Wolffenstein, B. 34, 2423 (1901); B. 37, 3221 (1904).

⁶ K. Fischer, Diss. Berlin, 1904. — Fischer und Wolffenstein, B. 37, 3215 (1904).

⁷ Dianin, Russ. 6, 183, 187 (1874). — Walden, B. 15, 2166 (1882).

⁸ Dianin, Russ. 14, 135, 141 (1882).

⁹ Auwers, B. 17, 2982 (1884); 18, 2659 f. (1885).

¹⁰ Lit. V. M., 2 II, 16, Anm. 2.

Ähnlich verhalten sich bekanntlich gewisse aromatische Amine und Azoverbindungen¹ beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure usf.²

Vor allem aber sind hier noch die Resultate von Barth und Schreder³ bei der Kalischmelze der Benzoesäure anzuführen, wobei *m*- und *p*-Diphenylcarbonsäure entstehen, wie wir beim Überhitzen des Benzoesäuremethylesters die Ester der gleichen Säure beobachteten. (Auch die freie Benzoesäure lieferte uns als Nebenprodukte solche Säuren.)

Analog erhielten Barth und Schreder bei der Natronschmelze aus Gallussäure Hexaoxydiphenyl,⁴ aus Oxyhydrochinon ein isomeres (δ -) Hexaoxydiphenyl,⁵ aus Hydrochinon Dihydrochinon.⁶ So wird auch Biresorcin⁷ bei der Natronschmelze des Resorcins, werden Diphenole beim Schmelzen von Phenol mit Kali erhalten.⁸

Ebenso wie Sauerstoff kann Halogen als Acceptor dienen.

Wir können jetzt verstehen, warum die aromatischen Verbindungen im Sonnenlichte selbst bei 0° in der Seitenkette halogeniert werden, während sonst Kernsubstitution statthat und nur in der Hitze die Seitenkette in Reaktion tritt.⁹

Dabei ist wieder vollkommener Parallelismus mit den Erscheinungen, die man einerseits bei der Überhitzung, andererseits bei der Oxydation beobachtet.

So werden längere Seitenketten rascher als Toluol angegriffen. Die Einwirkung findet in α -Stellung statt. Wenn in α -Stellung kein Wasserstoff vorhanden ist, so tritt keine

¹ Beilstein, II, 993.

² V. M. 2 II, 16.

³ M. 3, 799 (1882).

⁴ M. 3, 649 (1882).

⁵ M. 5, 597 (1884).

⁶ A. a. O., 600.

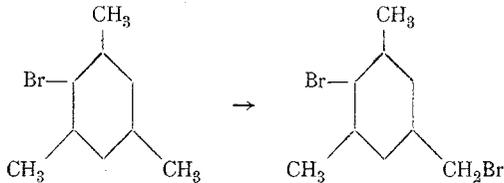
⁷ Barth und Schreder, B. 12, 503 (1879). — Benedikt, M. 1, 355 (1880); 5, 177 (1884).

⁸ Barth und Schreder, B. 11, 1332, 1336 (1878).

⁹ Schramm, B. 18, 350, 606, 1272 (1885); 19, 212 (1886). — M. 8, 101 (1887); 9, 842 (1888). — Schramm und Zakrzewski, M. 8, 299 (1887).

Halogenierung ein. Ebensovienig wie die tertiäre Butylgruppe vom Sauerstoff,¹ wird sie im Licht² von Halogen angegriffen.³

Eintritt von Halogen in den Kern schützt orthoständiges Methyl vor der Halogenierung. So wird⁴ Brommesitylen in *p*-Brommesitylbromid verwandelt:



Es ist eine vielfach bemerkte Tatsache, daß sich unter den Naturprodukten zahllose Methyl-derivate finden, aber nur vereinzelt Verbindungen mit längeren Seitenketten.

Ganz ebenso finden wir im Teer Verbindungen mit längeren Ketten fast gar nicht, was verständlich ist und notwendig so sein muß, da einerseits, wie eben angeführt, das Ausgangsmaterial — Holz, Kohlen, tierische Reste — in ihren Einzelbestandteilen wenig derartige Stoffe enthalten, andererseits, wie wir gezeigt haben, bei den pyrogenen Reaktionen die längeren Seitenketten abgebaut werden.

Beim Nachprüfen der wenigen Literaturangaben, die dem zu widersprechen scheinen, zeigt es sich, daß entweder ungenaue oder unrichtige Angaben vorliegen, oder daß besondere Verhältnisse die Erhaltung oder das Entstehen einer Substanz bedingen, etwa durch das Einsetzen einer sekundären Reaktion.

So haben Eckert und Loria⁵ auf unsere Veranlassung den Basenanteil des Teers auf eventuell vorhandene Pyridin-homologe mit längeren Seitenketten untersucht. Dabei haben sich nicht nur keine solchen Verbindungen auffinden lassen,

¹ Auch das Verhalten des tertiären Butyltoluols gegen Persulfat entspricht dieser Gesetzmäßigkeit, indem die Kondensation an der Methylgruppe stattfindet.

² Schramm, M. 9, 853 (1888).

³ Tertiäre Alkohole sind auch hitzebeständiger als sekundäre und primäre: Ipatiew, B. 34, 600 (1901).

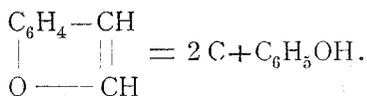
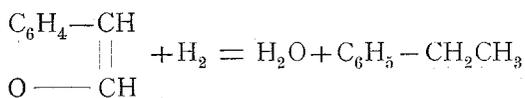
⁴ Schramm, B. 19, 213 (1886).

⁵ M. 38 (1917).

sondern auch die als Äthyl-derivate beschriebenen Collidine haben sich als nicht existent erwiesen, wie dies ja auch zum Teil schon durch Lunge und Rosenberg¹ für die Lutidinfraktion gezeigt worden war.

Über das Vorkommen äthylierter Kohlenwasserstoffe und Phenole im Kohlenteeer als solchem dürften kaum verlässliche Angaben vorliegen. Wir müssen vielmehr annehmen, daß diese Substanzen erst sekundär bei der Verarbeitung des Rohteers zumal mit Schwefelsäure usf. entstehen.

So wird das als primäres Destillationsprodukt erhaltene Cumaron, so das Methyl- und Dimethylcumaron durch Schwefelsäure polymerisiert. Die Polymerisationsprodukte geben dann bei nachfolgender Destillation Äthyl-, Methyläthyl-, 1, 2-Dimethyl-4-Äthylbenzol, respektive Phenol:²



Vielleicht auch entsteht das Äthylbenzol aus Metastyröl beim Erhitzen.³

Nach Lunge und Köhler⁴ findet sich Propylmethylbenzol im Steinkohlenteeröl. Allein Berthelot,⁵ von dem diese Angabe stammen soll, erklärt ausdrücklich sein »Cymen« als Tetramethylbenzol.

Spuren von Propyl-derivaten mögen immerhin gelegentlich die Teerdestillation überleben, wenigstens haben Schultz, Perl und Szekely⁶ verschiedene Cumole in der Solventnaphta gefunden, wahrscheinlicher ist aber auch hier eine

¹ B. 20, 136 (1887).

² Krämer und Spilker, B. 33, 2257 (1900).

³ Krämer, B. 36, 646 (1903). — Siehe auch Lunge-Köhler, Steinkohlenteer, I., 250 (1912).

⁴ A. a. O., 251.

⁵ Ann. Suppl. 5, 368, 370 (1867).

⁶ B. 42, 3616 (1909).

ähnliche sekundäre Bildungsweise anzunehmen, wie sie für die Äthylderivate vermutet werden darf.

Irreführend ist auch die Angabe, daß das Reten »von Krauß im Teer« gefunden worden sei.¹ Es wurde und wird vielmehr ausschließlich bei der Destillation von sehr harzreichem Nadelholz erhalten und entsteht aus dem Zersetzungsprodukt des Colophoniums, dem Harzöl, dessen Hauptbestandteil Tetrahydroreten ist. Siehe auch das D. R. P. 43802.

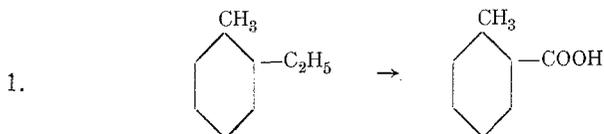
Sind die längeren Seitenketten gegen Hitze weniger beständig als die Methylgruppen, so müssen sie auch durch Oxydationsmittel leichter angreifbar sein, d. h. ein Benzolderivat, das neben Methyl Äthyl, Propyl o. dgl. enthält, muß bei der Oxydation in eine Toluylsäure übergehen.

Nur in zwei Fällen sind Ausnahmen von dieser Regel zu erwarten:

1. wenn die längere Seitenkette durch einen negativierenden Substituenten stabilisiert wird;

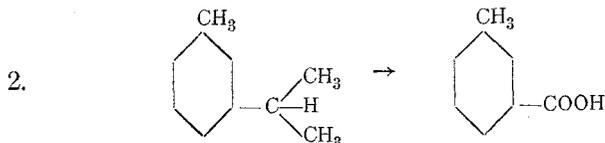
2. wenn sie keinen angreifbaren Wasserstoff am α -Kohlenstoffatom enthält.

Diese Annahmen erwiesen sich ausnahmslos als richtig. So wurde erhalten bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure² aus:



Claus und Mann, B. 18, 1121 (1885).

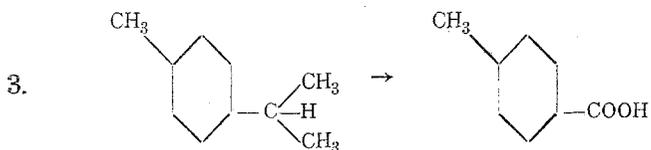
Claus und Pieszcek, B. 19, 3084 (1886).



Wallach, Ann. 275, 162 (1893).

¹ Lunge und Köhler, Steinkohlenteer, I., 269 (1912). — Es soll übrigens Knauß und nicht Krauß heißen. — Siehe Ann. 106, 391 (1858).

² In alkalischer Lösung kann die Oxydation einen anderen Verlauf nehmen. Wir kommen darauf bei anderer Gelegenheit zurück.

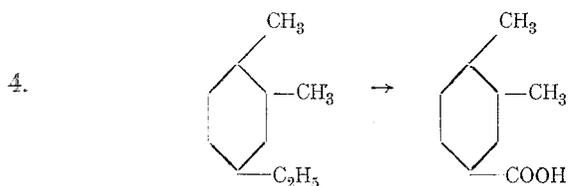


Noad, *Ann.* 63, 289 (1847).

Dittmar und Kekulé, *Ann.* 162, 339 (1872).

Brückner, *Ann.* 205, 113 (1880).

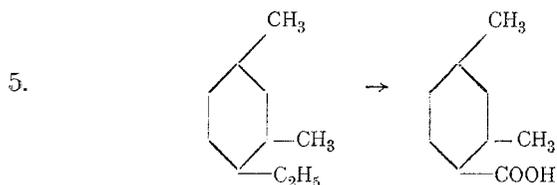
Leeds, *B.* 14, 484 (1881).



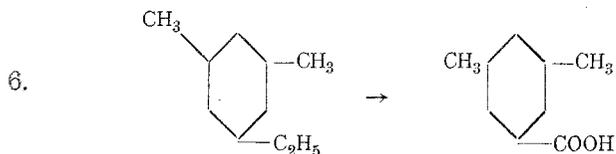
Armstrong und Miller, *B.* 16, 2258 (1883).

Widman und Bladin, *B.* 19, 583 (1886).

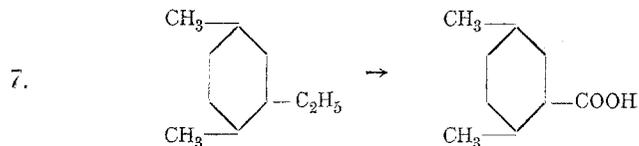
Uhlhorn, *B.* 23, 2348 (1890).



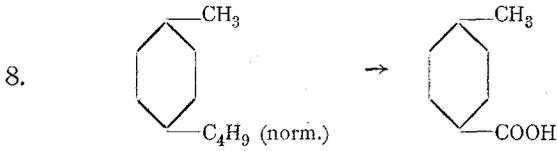
Stahl, *B.* 23, 992 (1890).



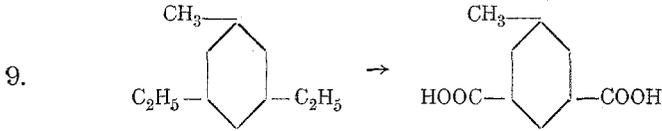
Jacobsen, *B.* 7, 1433 (1874).



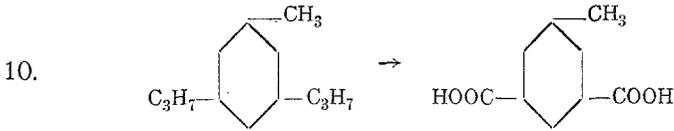
Uhlhorn, *B.* 23, 2348 (1890).



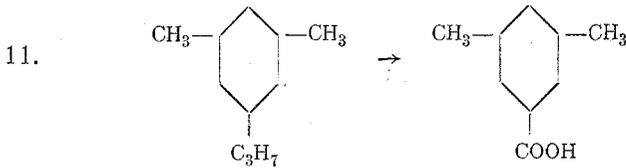
Kelbe und Baur, B. 16, 2563 (1883).



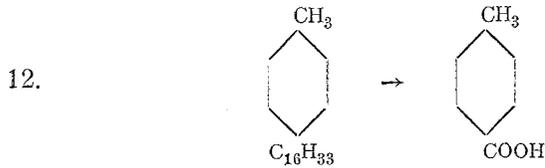
Jacobsen, B. 7, 1434 (1874).



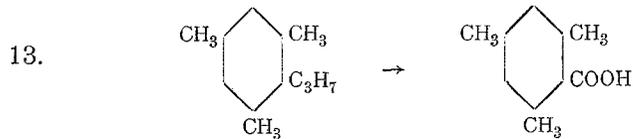
Jacobsen, B. 8, 1259 (1875).



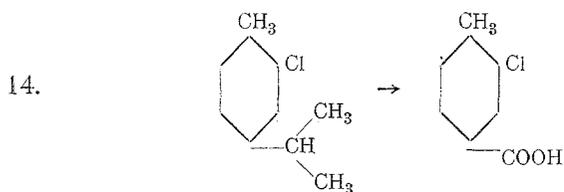
Jacobsen, B. 8, 1259 (1875).



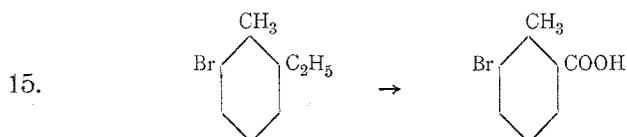
Kraft und Göttig, B. 21, 3183 (1898).



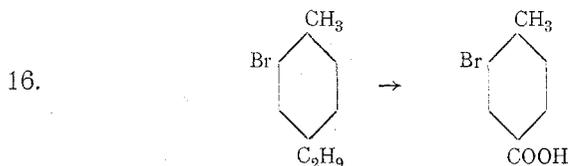
Thöl und Tripke, B. 28, 2459 (1895).



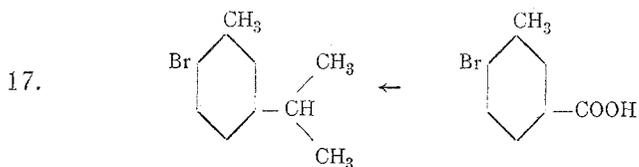
v. Gerichten, B. 10, 1249 (1877); 11, 365 (1878).



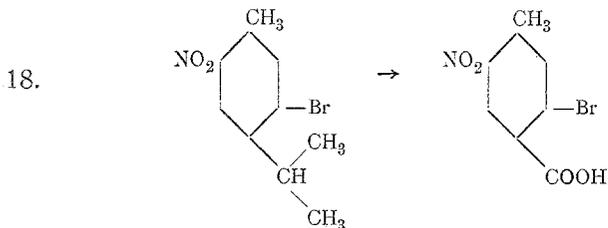
Claus und Pieszcek, B. 19, 3088 (1886).



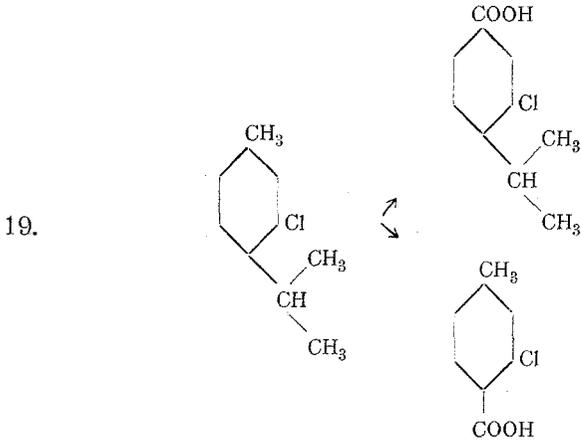
Remsen und Morse, B. 11, 225 (1878) (Chromsäuregemisch).



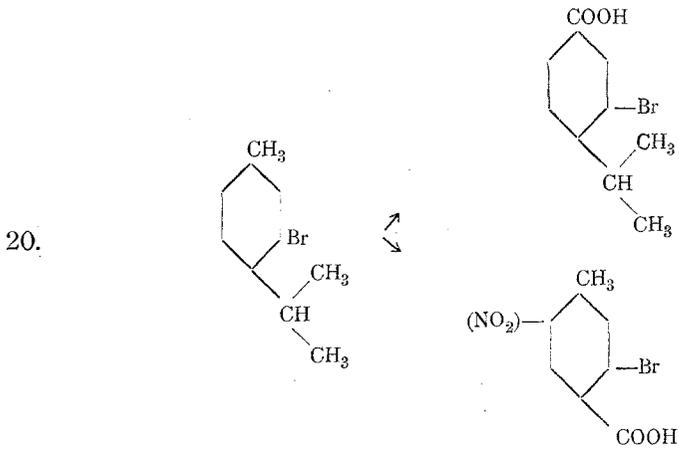
Kelbe, B. 15, 41 (1882).



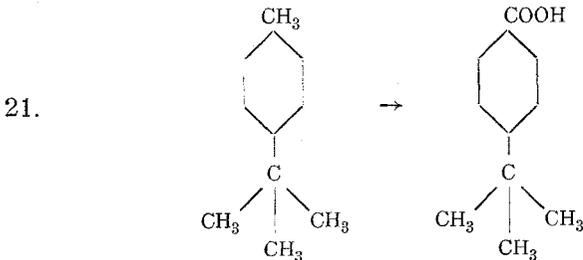
Fileti und Crosa, Gazz. 18, 300 (1888).



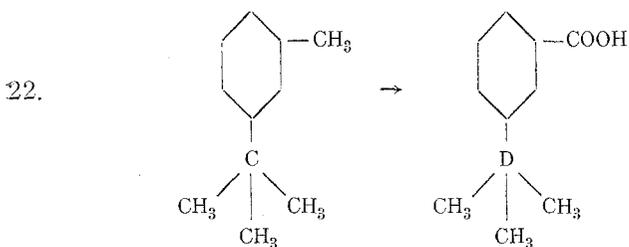
Fileti und Crosa, Gazz. 16, 289 (1886).



Fileti und Crosa, Gazz. 16, 292 (1886).

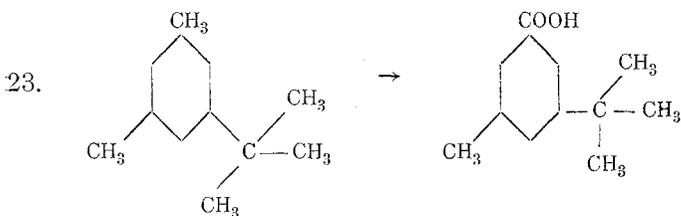


Kelbe und Pfeiffer, B. 19, 1724 (1886), mit Chromsäure
Konowalow, Russ. 30, 1036 (1898).



Kelbe, B. 16, 620 (1883).

Kelbe und Pfeiffer, B. 19, 1726 (1886).



Baur-Thurgau, B. 31, 1345 (1898).

Beispiele 1 bis 16 zeigen also übereinstimmend, daß bei der Oxydation in saurer Lösung die längere Seitenkette zuerst angegriffen wird. Tritt aber ein negativierender Substituent in Nachbarstellung (Cl, Br), so kann die längere Kette derart stabilisiert werden, daß die Reaktion teilweise unter Oxydation des Methyls verläuft (Beispiele 19, 20).

Aus größerer Entfernung vermag das Halogen seine Schutzwirkung nicht auszuüben, weder aus der Metastellung (Beispiele 14, 15, 16) noch aus der Parastellung (Beispiel 17).

Es kann auch durch den Einfluß eines geeigneten Substituenten in Nachbarstellung zum Methyl (NO_2) die Wirkung des zur längeren Seitenkette orthoständigen Halogens kompensiert werden; dann ist das Resultat der Oxydation wieder eine Toluylsäure (Beispiel 18).

Enthält endlich die längere Seitenkette kein Wasserstoffatom in α -Stellung (tertiäres Butyl), so erweist sich diese Gruppe als unangreifbar (Beispiele 21, 22, 23).

Dieses Verhalten erinnert an die Resistenz des tertiären Butylalkohols, der bei der Oxydation nicht, der allgemeinen

Regel entsprechend, zerfällt, sondern — wenigstens zum Teil — unter Umlagerung in die Carbonsäure mit gleicher Kohlenstoffzahl verwandelt wird.

Wir haben auch schon weiter oben angeführt, daß negativierende Substituenten die Kondensierbarkeit von Toluol zu Dibenzyl-, respektive Stilbenderivaten beeinträchtigen.

Andrerseits sei darauf hingewiesen, daß Farbstoffe durch den Eintritt von Äthylgruppen an ihrer Lichtechtheit sehr zu leiden pflegen, wie das den Praktikern wohl bekannt ist.¹

Die im Vorstehenden gemachten Angaben und Erwägungen regen nach verschiedener Richtung zu weiteren Untersuchungen an.

So haben wir uns gedrängt gefühlt, die

Untersuchung des Anthracenöls

wieder aufzunehmen, da zu vermuten stand, daß sich darin als Kondensationsprodukte von Benzol und seinen Homologen Diphenyl, Dibenzyl usf. finden dürften.

Die strenge Kälte des Winters 1916/17 erleichterte unsere Versuche. Gegen 10 kg der Fraktion 200 bis 330° des durch Ausfrieren und Abpressen bereits vorgereinigten Anthracenöls wurden durch oftmaliges Ausschütteln mit verdünnter Lauge und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure möglichst von den phenolischen, sauren und basischen Verunreinigungen befreit, getrocknet und destilliert. Die von 5 zu 5° aufgefangenen Destillate wurden durch Ausfrieren bei -10 bis -15° von auskrystallisierenden Kohlenwasserstoffen getrennt. Letztere wurden durch Umkrystallisieren gereinigt und in den Mutterlaugen wurde nach den eventuellen Begleitern: Diphenyl in der Naphtalinfraktion, Dibenzyl in der Acenaphthenfraktion etc. gefahndet, indes vergeblich.

Die flüssig gebliebenen Anteile wurden wieder fraktioniert, ausfrieren gelassen usf. Als schließlich auch bei -25° keine Ausscheidungen mehr erfolgten, wurden die nunmehr auf wenige Kubikzentimeter eingeschrumpften Anteile vom Siedepunkte 244 bis 250° und 250 bis 258° in der Kälte andauernd

¹ Siehe auch Kehrman, B., 50, 561 (1917).

mit 75 Volumprozenten Schwefelsäure von 60 Bé bei zirka 40° an der Maschine geschüttelt. Es ging die Hauptmenge in Lösung. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther ausgeschüttelt und der angenehm riechende, dunkle, ölige Rückstand, da er auch bei starker Abkühlung nur teilweise fest wurde, in Methylalkohol gelöst und energisch mit Tierkohle behandelt. Der Rückstand ließ sich nunmehr unschwer zum Krystallisieren bringen und erreichte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Alkohol den konstanten Schmelzpunkt 70°. Mischungsschmelzpunkt, Schmelzpunkt des Bromderivats (163°) und Analyse stellen es außer Zweifel, daß hier tatsächlich Diphenyl vorlag. Seine Menge war allerdings außerordentlich gering.

Das Vorkommen von Diphenyl im Teer ist ebenso energisch behauptet,¹ wie bestritten² worden.

Als in gleicher Weise die Fraktionen 258 bis 263° und 263 bis 270° untersucht wurden, konnte zwar auch eine geringe Menge eines Öls erhalten werden, dessen Hauptmenge von 265 bis 268° überging und das angenehm an Benzonnitril erinnernden Geruch zeigte, aber weder konnte durch Abkühlen Krystallisation erzielt werden (bei -80° erstarrte das Öl zu einem Glase, das schon weit unter der herrschenden Temperatur [-8°] wieder flüssig wurde), noch ließ sich bei der Oxydation Benzoessäure nachweisen. Auch Impfen mit Dibenzyl war ergebnislos. Diese Substanz lag also keinesfalls vor, wahrscheinlich aber ein Gemisch von Ditolylen.

Mit den vereinten Fraktionen 270 bis 285° wurde, da sie sich als durch Schwefelsäure sehr leicht angreifbar erwiesen, ein Dehydrierungsversuch durch Erhitzen an der rotglühenden Platinspirale ausgeführt. Der Siedepunkt lag nunmehr zwischen 260 und 300°. Die Fraktion 260 bis 270° erstarrte beim Abkühlen zum allergrößten Teil unter Abscheidung von Acenaphthen. Auch Fraktion 270 bis 275° ergab noch ein wenig dieses Körpers, aber kein Fluoren. Diese Fraktion bestand also im wesentlichen aus Hydroacenaphthenen.

¹ Büchner, B., 8, 22 (1875). — Schulze, B., 17, 1203 (1884).

² Reingruber, Ann., 206, 368, 380 (1880).

Aus der höchstsiedenden Fraktion konnte eine ganz kleine Menge Anthracen erhalten werden, das als Dichloranthracen und Anthrachinon identifiziert wurde.

Oxydationsversuche mit den ölig gebliebenen Anteilen ergaben keine verwertbaren Resultate.

Endlich wurden noch die von 300 bis 330° siedenden Öle der Überhitzungsreaktion unterworfen. Es wurden kleine Mengen Anthracen, das offenbar noch Methylanthracene enthielt, und Phenanthren erhalten, entsprechend den Angaben von Lehmann,¹ wonach sich Anthracen- und Phenanthrenhydrüre im Anthracenöl finden.

Es mag hier an zwei alte englische Patente² erinnert werden, wonach der zwischen 260 bis 360° übergehende Anteil des filtrierten Anthracenöls durch rotglühende, mit Ziegeln gefüllte Röhren geschickt wird. Dabei soll reichlich Anthracen gebildet werden.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß wir die Anwesenheit von Diphenyl im Teer feststellen konnten, Dibenzyl und dessen Isomere und Homologen indes nicht isoliert werden konnten. Ihre Anwesenheit ist freilich sehr wahrscheinlich. Die Ditolylyle bilden wohl den Hauptbestandteil der Fraktion 265 bis 268°; das Dibenzyl und seine Homologen werden offenbar zum größten Teil in Anthracene und Stilbene weiter verwandelt, von denen letztere entweder verharzen oder durch die Reinigungsoperationen für die Auffindung verloren gehen.

Verhalten des Isopropylbenzols.

Da es interessant erschien, auch ein Benzolderivat mit komplizierterer Kette zu untersuchen, wurde die Überhitzung des Isopropylbenzols ausgeführt.

Nach zweistündigem schwachen Glühen war die Substanz bereits teilweise verändert. Es machte sich Formaldehydgeruch bemerkbar und am oberen Kolbenhals waren weiße,

¹ Diss. München, 1911.

² Von C. F. R. Lucas, 24. Jänner 1874, und Hardman und Wischio Nr. 4517 vom 7. November 1878.

amorphe Abscheidungen entstanden. Diese Substanz schmolz unter Zersetzung bei 164 bis 170°, wobei starker Formaldehydgeruch auftrat. Sie wurde nur durch andauerndes Kochen mit Wasser teilweise in Lösung gebracht, löste sich aber in kalter Lauge. Die alkalische Lösung entfärbt Permanganat und reduziert ammoniakalische Silberlösung. Es liegt sonach das gewöhnliche Trioxymethylen vor.

Der Vorlauf bis 145° ging bei nochmaligem Fraktionieren zum allergrößten Teil bei 111° über. Da die Vermutung vorlag, daß die Flüssigkeit als Toluol anzusprechen sei, wurde sie in Di- und weiterhin in Trinitrotoluol verwandelt, die nach ihren Eigenschaften, Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt identifiziert wurden.¹

Nach dem Vorlauf wurde eine Fraktion bis 250° und eine weitere bis 300° aufgefangen. Nach dem Abtrennen des unveränderten Isopropylbenzols schieden sich in der Fraktion bis 250° geringe Mengen farbloser Krystalle ab, die auf Ton abgepreßt und umkrystallisiert wurden. Die durch Waschen mit Pentan gereinigte Substanz schmolz bei 117 bis 118°, war in Kalilauge löslich, sublimierbar und gab mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol den charakteristischen Geruch des Benzoessäureesters.

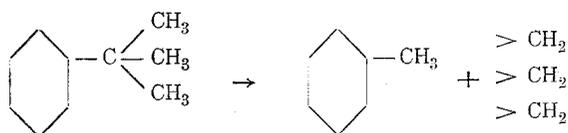
Welchem Umstand die so (in allerdings sehr kleiner Menge) erhaltene Benzoessäure ihre Entstehung verdankt, läßt sich

¹ Di- und Trinitrotoluol geben nach dem Lösen in Methyl- oder Äthylalkohol auf Zusatz eines Tropfens Lauge eine rote bis violettrote Färbung, die einige Zeit bestehen bleibt. Als derselbe Versuch mit einem schön krystallisierten Sammlungspräparat von Dinitrotoluol, das den richtigen Schmelzpunkt besaß, wiederholt wurde, trat zunächst eine prächtige Blaufärbung ein, die aber nach wenigen Augenblicken verblaßte und über oliv und gelblich der bleibenden Rotfärbung platzmachte. Wiederholtes Umkrystallisieren änderte nichts an dieser Erscheinung. Sie wurde in gleicher Weise an dem Dinitrotoluol beobachtet, das wir aus Isopropylbenzol erhalten, nicht aber an einem Dinitrotoluol, das wir aus vollkommen reinem Toluol dargestellt hatten.

Unser Isopropylbenzol war aus thiophenhaltigem Benzol bereitet worden und ebenso enthielt offenbar das Toluol, aus dem das Sammlungspräparat hervorgegangen war, Thiotolen. Man wird nicht fehlgehen, wenn man diesen schwefelhaltigen Verunreinigungen die abnormale Farbenreaktion zuschreibt.

vorläufig nicht mit Sicherheit sagen. Es soll dieser Erscheinung noch nachgegangen werden.

Die Beobachtung, daß das Isopropylbenzol bei seinem Zerfall reichliche Mengen Toluol und daneben Trioxymethylen liefert, läßt sich durch das Schema



ausdrücken.

Natürlich werden durch den weiteren Zerfall des Toluols dann dessen Überhitzungsprodukte (Stilben, Dibenzyl, Ditolyle) gebildet, die in dem höher siedenden Anteil, der im wesentlichen bei 270 bis 310° übergang, vorliegen müssen. Das Öl wurde mit Methylalkohol ausgekocht und der nach dem Erkalten in Lösung bleibende Anteil zum Eindunsten hingestellt. Es hinterblieb wieder ein Anteil in öliger Form, daneben aber eine weiße, krystalline Masse. Diese wurde abgepreßt und sublimiert. Die erhaltenen Krystalle konnten als Stilben erkannt werden.

Wiederholung des Versuches mit Äthylbenzol.

Da bei der Überhitzung des Isopropylbenzols zunächst neben Methylenabspaltung Bildung von Toluol erfolgt, war zu untersuchen, ob sich nicht auch bei der Spaltung des Äthylbenzols dieser Kohlenwasserstoff werde fassen lassen. Es wurde deshalb der bereits beschriebene¹ Versuch mit Äthylbenzol wiederholt und dabei Sorge getragen, daß die Platinspirale gerade nur so hoch erhitzt wurde, daß Zersetzung stattfand. Diese Temperatur liegt für Äthylbenzol merklich höher als für Isopropylbenzol. Wir konnten, worauf wir bei der erstmaligen Anstellung des Versuches nicht geachtet hatten, die Bildung von Formaldehyd deutlich beobachten. Der Vorlauf nach Beendigung des Versuches wurde sorgfältig fraktioniert, es konnte aber keine Spur von Toluol aufgefunden

¹ M. 37, 461 (1916).

werden. Außer unverändertem Äthylbenzol war nur Stilben vorhanden. Die Reaktion dürfte also wohl nicht über Toluol als Zwischenprodukt, sondern über das $\alpha\alpha'$ -Dimethyldibenzyl verlaufen, wie wir dies auch seinerzeit als wahrscheinlich hingestellt haben.

Verhalten des Phtalsäuredimethylesters.

Diese Substanz wurde als leicht zugänglicher Vertreter der Dicarbonsäureester gewählt, nachdem sich bei dem Äthylester die gleiche Unbeständigkeit gegen Hitze gezeigt hatte, wie bei dem Benzoesäureäthylester.

Nach andauerndem starken Glühen wurde beim Fraktionieren eine Spur Vorlauf, dann unveränderter Ester bis gegen 300° und schließlich eine Fraktion bis über 360° aufgefangen. Durch mühseliges Fraktionieren und Behandeln mit Wasserdampf wurde eine kleine Menge Benzoesäuremethylester abgetrennt und durch die Verseifung zu Benzoesäure identifiziert. Auf das Vorhandensein dieses Esters hatte schon der charakteristische intensive Geruch hingewiesen. Der Vorlauf enthielt etwas Wasser und Formaldehyd. Auch am Kolbenhals waren kleine Mengen Trioxymethylen abgeschieden. Die Fraktionen bis 300° wurden in heißem Eisessig gelöst. Beim längeren Stehen in der Kälte schieden sie eine voluminöse, gelblichweiße Krystallmasse aus, die durch Fraktionieren in zwei Anteile zerlegt werden konnte. Der eine bildete nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig schwach grünlichgelbe Nadelchen, deren Schmelzpunkt auch nach dem Sublimieren (wobei glänzende, fast farblose Blättchen erhalten wurden) konstant bei 210° lag. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und dessen Homologen, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol. Die Methoxylbestimmung lieferte den für einen Diphenyltricarbonsäuretrimethylester berechneten Wert.

4·618 mg Substanz gaben 9·835 mg AgJ.

$C_{18}H_{18}O_6$ (330)	Ber. CH_3O	28·2.
	Gef. »	28·1.

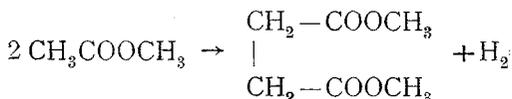
Neben dieser Substanz wurde in kleiner Menge eine weit-
aus schwerer lösliche Substanz erhalten, die auch aus den
höheren Fraktionen in geringer Menge direkt auskristallisierte.
Sie schmolz bei 309° und bildete gelbe Blättchen. Die Methoxyl-
bestimmung führt zur Formel des Diphenyldicarbonsäure-
dimethylesters, da aber diese Substanz wesentlich niedriger
schmilzt, wagen wir es nicht, das gefundene Produkt, von
dem wir übrigens nur einige Milligramm erhalten haben, als
diesen Ester anzusprechen.

3·211 *mg* Substanz gaben 5·422 *mg* AgJ.

$C_{16}H_{14}O_4$ (270)	Ber. CH_3O	22·9.
	Gef. >	22·3.

Essigsäuremethylester.

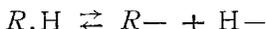
Die außerordentliche Beständigkeit des Benzoesäure-
methylesters ließ an die Möglichkeit denken, daß bei der Über-
hitzung des Essigsäuremethylesters nach dem Schema



Bernsteinsäuremethylester entstehen könne.

Der Versuch hat indes diese Erwartung nicht erfüllt. Es
wurde reichlich Formaldehydentwicklung beobachtet. Bei der
Destillation ging unverändertes Ausgangsmaterial und nachher
zwischen 100 und 150° eine farblose Flüssigkeit, die schon
im Kühlrohr zu einer krystallinen Masse erstarrte. Die Sub-
stanz schmolz nicht sehr scharf bei 88° und erwies sich als
 α -Trioxymethylen. Es ist bemerkenswert, daß dieses Poly-
merisationsprodukt und nicht wie sonst das gewöhnliche Tri-
oxymethylen erhalten wurde.

Die weiter oben entwickelte Theorie, nach der sich die
Kohlenwasserstoffverbindungen in stetem Zerfall und Wieder-
aufbau nach dem Schema



befinden, läßt erwarten, daß man nach bisher noch nicht ver-
suchten Methoden zu den Zerfallsprodukten — falls diese sich

durch Bindungswechsel in stabile Moleküle umlagern können — oder zu deren Verdoppelungsprodukten kommen müsse.

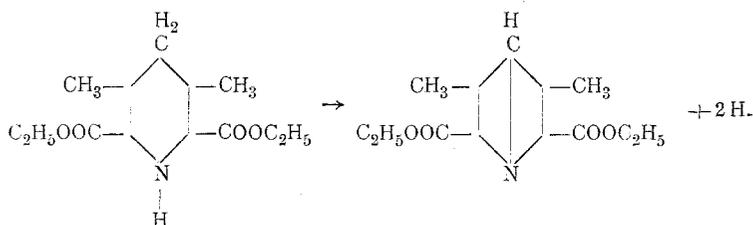
Einige einschlägige Versuche, die mit Licht als Energiequelle arbeiteten, lieferten denn auch das erwartete Ergebnis.

Einwirkung von Sonnenlicht auf Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylester.

Der reine Ester wurde in Benzol, dem einige Tropfen Eisessig zugesetzt worden waren, suspendiert, in einem Glaskolben dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Schon nach wenigen Stunden war die Menge des Ungelösten merklich geringer geworden. Nach 2 Tagen war klare Lösung eingetreten und die ursprünglich gelbe Flüssigkeit nahezu farblos geworden. Es wurde noch einige Stunden weiter belichtet. Die Flüssigkeit begann nun wieder sich etwas mehr, schwach orange gelb, zu färben.

Nunmehr wurde das Lösungsmittel abgedampft. Der sofort strahlig-krySTALLINISCH erstarrende Rückstand wurde aus wenig Alkohol umkrySTALLISIERT. Es wurden fast farblose, lange Nadeln erhalten, die bei 65 bis 68° schmolzen. Es wurde wieder in Alkohol aufgenommen, durch Schütteln mit Tierkohle entfärbt und vorsichtig mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Die Substanz fiel in silberglänzenden Nadeln aus, die bei 71 bis 73° schmolzen. Der Mischungsschmelzpunkt und die charakteristischen Reaktionen ließen die Substanz leicht identifizieren.

Es ist somit durch die Einwirkung des Lichtes Dehydrierung erfolgt und Lutidindicarbonsäureester entstanden:



Bekanntlich haben Knoevenagel und Fuchs¹ unter dem Einflusse von Palladiummoor bei 120 bis 200° ebenfalls

¹ B., 35, 1788 (1902).

Dehydrierung erzielt: sie verläuft aber in diesem Falle unter gleichzeitiger Hydrierung eines Teiles des Esters zum Hexahydroderivat, so daß aus 3 Teilen Dihydroester 2 Teile Lutidin- und 1 Teil Hexahydrolutidindicarbonsäureester entstehen. Mit zunehmender Temperatur tritt die Bildung des Hexahydroproduktes immer mehr zurück und bei 200 bis 265° verläuft die Reaktion fast vollständig nach der weiter oben gegebenen Gleichung, die der Zersetzung ohne Katalysator im Sonnenlicht bei Zimmertemperatur entspricht.

Auch ohne Zusatz von Eisessig, sowie im trockenen Zustand erleidet der Dihydrolutidindicarbonsäureester die gleiche Zersetzung. Ein Präparat, das im Schranke zeitweise dem direkten Sonnenlicht, zumeist dem diffusen Tageslicht ausgesetzt gewesen war, erwies sich nach Jahresfrist an der der Gefäßwand anliegenden Schicht als in Lutidindicarbonsäureester verwandelt.

Weitere Versuche über Wasserstoffabspaltungen durch das Licht, die wieder in das Gebiet der Zweikernchinone führten, sollen nächstens mitgeteilt werden.
