

Herstellung und Eigenschaften reiner Benzopersäure

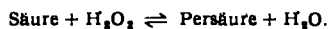
Von Prof. Dr. J. D'ANS, Dr. J. MATTNER und Dr. W. BUSSE, Berlin

Aus dem Technisch-chemischen Institut der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg

Die Herstellung von Dibenzoylperoxyd und von reiner kristallisierter Benzopersäure wurde verbessert. Andere Herstellungsverfahren werden diskutiert. Benzopersäure wurde durch Sublimation in 99,7proz. Form erhalten. Sie zeigt mikroskopisch ein Schmelzintervall von 27–35 °C. Benzopersäure ist stark doppelbrechend und wie die Benzoessäure monoklin; die Debye-Scherrer-Diagramme sind sehr ähnlich. Sie ätzt die Haut stark.

Im Verlauf unserer Untersuchung über das Wasserstoffperoxyd und seine Derivate sollten die alkalische Verseifung der Benzopersäure sowie katalytische Einflüsse auf Benzopersäure untersucht werden. Dazu benötigten wir reine Benzopersäure. Bei der Herstellung und Untersuchung der Eigenschaften dieser Verbindung stellten sich Widersprüche zu Angaben in der Literatur heraus. Wir halten es daher für notwendig, die Ergebnisse unserer Untersuchungen etwas ausführlicher wiederzugeben, als es sonst üblich ist.

Während die niederen aliphatischen Persäuren am bequemsten aus der entspr. Säure bzw. deren Anhydrid durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd hergestellt werden, läßt sich Benzopersäure am besten nach v. Baeyer und Villiger¹⁾ durch Spaltung des Dibenzoylperoxyds mit Natriumalkoholat gewinnen. Direkte Umsetzung von Benzoessäure mit Wasserstoffperoxyd ist offenbar wegen der Schwerlöslichkeit der Benzoessäure in Wasserstoffperoxyd und der wahrscheinlich ungünstigen Lage des Gleichgewichtes:



nicht gut möglich.

Die Benzopersäure fällt nach den üblichen Herstellungsmethoden als Lösung in Chloroform an und wird so zum Oxydieren verschiedener Stoffe benutzt. Daher ist die reine kristallisierte Benzopersäure kaum untersucht worden. Nur v. Baeyer und Villiger¹⁾ haben sich näher mit ihr befaßt.

Herstellung von Dibenzoylperoxyd

Dibenzoylperoxyd wird durch Benzoylierung von Wasserstoffperoxyd mit Benzoylchlorid in schwach alkalischem Medium erhalten. Dies Verfahren wurde zuerst von Pechmann und Vanino²⁾ angewandt, die eine Ausbeute von ca. 70 % erzielten. Eigene Erfahrungen zeigten, daß kräftiges Rühren von sehr wesentlichem Einfluß auf die Ausbeute ist. Bei Zugabe des Benzoylchlorids zur Wasserstoffperoxyd-Natronlauge-Mischung bilden sich Klümpchen, die viel Säurechlorid einschließen, das so der weiteren Reaktion mit Wasserstoffperoxyd entzogen wird. Diese Klümpchen müssen durch den Rührer zerschlagen werden. So wurden Ausbeuten von 98,5 % erzielt, wobei das Dibenzoylperoxyd in 98proz. Reinheit vorlag.

Analyse

Die quantitative Bestimmung des Dibenzoylperoxyds gelang jodometrisch in Äthanol als Lösungsmittel³⁾. Bei Verwendung von Aceton statt Äthanol nach Gelissen und Hermans⁴⁾ zeigte sich oft Nachlassen der Jodfärbung, das mit dem Auftreten eines Geruchs verbunden war, der an Jodaeton erinnert. Die erhaltenen Werte waren in diesen Fällen viel zu niedrig.

Reindarstellung

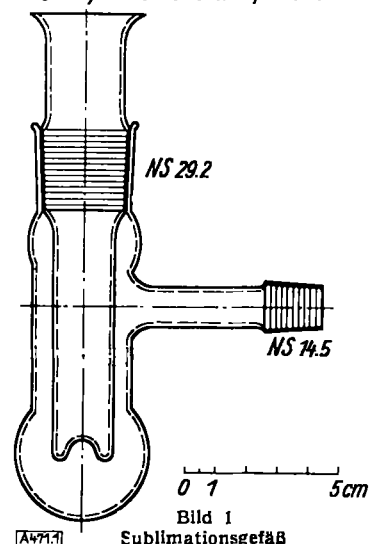
Die Reindarstellung von Dibenzoylperoxyd durch Lösen in wenig Chloroform und Fällen des Peroxyds aus der filtrierten Lösung mit Methanol führt bekanntlich zu schön ausgebildeten Kristallen vorzüglicher Reinheit, hat jedoch in jüngster Zeit zu Unglücks-

fällen geführt⁵⁾. Wir haben aus Äthanol umkristallisiert, wobei ebenfalls ein praktisch 100proz. Produkt erhalten werden kann. Außerdem ist dies Verfahren billiger.

Herstellung reiner kristallisierter Benzopersäure

Zunächst wurde eine Lösung von Benzopersäure in Chloroform nach v. Baeyer und Villiger¹⁾ hergestellt, wobei aber statt absoluten Alkohols für die Natriumäthylatlösung 96proz. Alkohol und an Stelle von Äther als Lösungsmittel für das Dibenzoylperoxyd Toluol verwendet wurde (Lévi und Lagrave^{6,7)}). Die angegebene Menge Toluol ist jedoch zu klein, da sie zum Lösen der angegebenen Menge des Dibenzoylperoxyds bei –5 °C nicht ausreicht. Die so erhaltene Lösung von Benzopersäure in Chloroform wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, was von Wichtigkeit für die Reinheit der später anfallenden rohen Benzopersäure ist. Dann wurde das Chloroform durch einen sorgfältig getrockneten Luftstrom bei 30 Torr und 25 bis 30 °C verjagt. v. Baeyer und Villiger¹⁾ benutzten für diesen Zweck Kohlendioxyd. Die so von uns erhaltene Masse war 85–90proz. an Persäure. Zur Reindarstellung wurde diese rohe Benzopersäure im Vakuum sublimiert, ein Verfahren, mit dem v. Baeyer und Villiger¹⁾ unter anderen Bedingungen keinen Erfolg hatten. Die Sublimation wurde von uns bei etwa 4 Torr aus einem Wasserbad bei etwa 40 °C in einer in Bild 1 abgebildeten Apparatur ausgeführt, die durch ihren Kühlfinger, der mit Eis-Kochsalzmischung (Temp. 0 bis –10 °C) beschickt war, einen sehr kurz gehaltenen Sublimationsweg hat.

Beschickung des Kühlfingers mit festem Kohlendioxyd und Methanol bewährte sich nicht, da die Benzopersäure dann in viel zu kleinen Kristallen anfällt, die an der Luft zerfließen, was bei größeren Kristallen nicht beobachtet wurde. Die erhaltene Menge Benzopersäure ist ferner bei Verwendung von festem Kohlendioxyd sehr klein, weil das meiste der sublimierenden Persäure den Kühlfinger infolge seiner starken Kälteausstrahlung gar nicht erreicht, sondern vorher kondensiert wird und zurückfällt.



Die Benzopersäure setzt sich am Kühlfinger in einem Kranz von etwa 1 cm Höhe an und kann nach beendeter Sublimation abgekratzt werden. Die so erhaltene Benzopersäure war meist etwa 98proz. Bei dreimaliger Sublimation wurde ein 99,7proz. Produkt erhalten, welches zu den meisten weiteren Versuchen benutzt wurde.

¹⁾ v. Baeyer u. Villiger, Ber. 33, 1569 [1900].

²⁾ Pechmann u. Vanino, Ber. 27, 1510 [1894].

³⁾ J. Mattner u. R. Mattner, Z. analyt. Chemie 134, 1 [1951].

⁴⁾ Gelissen u. Hermans, Ber. 59, 63–69 [1926].

⁵⁾ S. diese Ztschr. 63, 522 [1951].

⁶⁾ Lévi u. Lagrave, Bull. Soc. Chim. France 37, 1598 [1925].

⁷⁾ S. a. Weygand: Org. Chem. Experimentierkunst, Leipzig [1948].

v. Baeyer und Villiger¹⁾ haben zur Reindarstellung der Benzopersäure deren Bariumsalz benutzt. Zur wäßrig alkalischen Lösung der rohen Persäure gaben sie eine Lösung von Bariumchlorid, wodurch schwerlösliches Bariumperbenzoat ausfällt. Das abfiltrierte Bariumsalz wurde gewaschen und mit gefrorener verdünnter Schwefelsäure daraus die Benzopersäure in Freiheit gesetzt, in Chloroform aufgenommen und das Chloroform im Kohlendioxyd-Strom verjagt. Die hergestellte kristallisierte Benzopersäure war nach den Analysenergebnissen 97,5proz. Es gelang uns aber niemals, nach dieser Methode Benzopersäure der oben genannten Reinheit zu erhalten. Das Bariumsalz der Benzopersäure, das in schlecht filtrierbarer Form ausfiel, zeigte trotz sorgfältiger Kühlung bei der weiteren Verarbeitung stets mehr oder weniger starke Zersetzung unter Sauerstoff-Entwicklung.

Andere Verfahren zur Herstellung von Benzopersäure

Eine direkte Herstellung von Benzopersäure durch halbseitige Benzoylierung von Wasserstoffperoxyd scheint nicht möglich zu sein; wahrscheinlich deshalb, weil das Benzoylchlorid die zunächst gebildete Benzopersäure schneller zu Dibenzoylperoxyd umsetzt, als das Benzoylchlorid das Wasserstoffperoxyd benzoylieren kann.

Die Spaltung von Dibenzoylperoxyd mit Natronlauge unter Bildung von Benzopersäure bzw. deren Natriumsalz in wäßrig alkoholischer Lösung ist von Gelissen und Hermans⁴⁾ beschrieben worden.

B. T. Brooks und W. B. Brooks⁵⁾ geben ein Herstellungsverfahren für Benzopersäure an, welches durch Spaltung von Dibenzoylperoxyd in wäßriger Natriumperoxyd-Lösung unter 6-stündigem Rühren durchgeführt werden soll. Beim Ansäuern der von nicht umgesetztem Dibenzoylperoxyd abfiltrierten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure soll kristallisierte Benzopersäure ausfallen. Sie geben für dies Verfahren eine Ausbeute von 91% „einschließlich des nicht umgesetzten Dibenzoylperoxyds“ an. Nach dieser Vorschrift konnten von uns jedoch nur sehr schlechte Ausbeuten erzielt werden; die Kristalle, die sich beim Ansäuern mit Schwefelsäure abschieden, waren Benzoessäure. Gebildete Benzopersäure bzw. deren Natriumsalz oder Anion dürfte durch Alkali viel schneller zu Benzoat und Wasserstoffperoxyd hydrolysiert werden, als Benzopersäure im Verlauf der heterogenen Reaktion zwischen dem in Wasser praktisch unlöslichen Dibenzoylperoxyd und der Natronlauge bzw. Natriumperoxyd entstehen kann.

Über die Hydrolyse der Benzopersäure wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Nach unseren Erfahrungen bewährt sich das Verfahren von v. Baeyer und Villiger¹⁾, unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel für das Dibenzoylperoxyd, am besten zur Herstellung einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform.

Quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs der Benzopersäure

Ca. 200 mg der Substanz werden in Eisessig (puriss. Merck) gelöst, mit etwa 1 g Natriumjodid versetzt und nach Verdünnen mit Wasser mit 0,1 n Thiosulfat-Lösung titriert. Der Eisessig verbrauchte weder Jod, noch schied er aus Natriumjodid Jod aus.

Ätzwirkung

Benzopersäure hat den typischen, die Schleimhäute reizenden Geruch der Persäuren, der entfernt an Chlorkalk erinnert und auch in großer Verdünnung noch wahrnehmbar ist. Die Haut wird stark angegriffen, wobei nach einiger Zeit Rötung und brandstellenartige Verätzungen auftreten, die nur langsam heilen. Auch Textilien werden zerstört.

Kristallform

Die Debye-Scherrer-Diagramme der Benzoessäure und der Benzopersäure sind einander sehr ähnlich. Beide zeigen viele Linien, die teilweise zu breiten Bändern zusammenfallen. Die Linien der Benzoessäure scheinen etwas

weiter auseinander zu liegen als die der Benzopersäure, was auf größere Gitterabstände bei der Benzopersäure hindeutet; ein Ergebnis, das wegen des Einbaues der OO-Gruppe statt eines O-Atoms nicht überraschen kann.

Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß die nadelartigen Kristalle der Benzopersäure stark doppelbrechend sind. In der Längsachse der Kristallnadeln ist eine sehr schwach schiefe (3–4°) Auslöschung zu beobachten. Das Kristallsystem ist wie bei der Benzoessäure monoklin⁹⁾.

Schmelzen der Benzopersäure

Der Schmelzpunkt wurde von v. Baeyer und Villiger¹⁾ mit 41–43 °C angegeben. Van der Beek¹⁰⁾, der die Autoxydation von Benzaldehyd z. B. in Aceton untersuchte, erhielt durch Destillation bei 110 °C und vermindertem Druck ziemlich reine Benzopersäure (98,15proz.), deren Fp er mit 39 °C und nach dem Trocknen im Vakuum über Calciumchlorid mit 41 °C angibt. Der Wert von v. Baeyer und Villiger¹⁾ ist in allen Tabellen zu finden. Eine nähere Angabe, wie der Schmelzpunkt bestimmt wurde, findet sich nicht.

Frisch sublimierte Benzopersäure (99,7proz.) unter dem Mikroskop auf einem Heitzisch begann an der Oberfläche der Kristalle bereits bei 27 °C zu schmelzen. Aber erst bei 35° C war alle Substanz geschmolzen. (Im Schmelzpunktsröhrchen wurde mit der Lupe ein Schmelzintervall von 29 bis 34° C gefunden.) Bei der dazwischenliegenden Temperatur war der äußere Teil des beobachteten Kristalls flüssig geworden, während der Kern noch fest blieb. Mit steigender Temperatur wurde der Kern kleiner, mit fallender wuchs er wieder. Der Vorgang des Auflörens des Kristalls in der Schmelze ist also reversibel. Blasenbildung, Zersetzung unter Sauerstoff-Abspaltung, wurde nicht beobachtet. Bei dieser Beobachtungsart können Verunreinigungen, die sich an der Oberfläche der Kristalle befinden, eine mikroskopisch feststellbare Schmelzpunktserniedrigung an der Oberfläche hervorrufen. Wir denken hier z. B. an eine Wasserhaut oder eine oberflächliche Zersetzung der Benzopersäure.

Wir haben versucht, diese unbefriedigenden Ergebnisse durch eine theoretische Berechnung der Schmelzpunktserniedrigung nach van't Hoff aufzuklären. Nimmt man die Schmelzwärme der Benzopersäure gleich der der Benzoessäure an, so müßte das Eutektikum eine Schmelztemperatur von etwa 30 °C aufweisen und über 10% Benzoessäure enthalten, so daß nach der analytischen Zusammensetzung die Menge an Eutektikum nur sehr klein sein könnte. Eine kleinere Schmelzwärme der Benzopersäure würde die Diskrepanz noch erhöhen. Auf Grund von über einem Dutzend Bestimmungen können wir den Schmelzpunkt der Benzopersäure nur zu 34–35 °C angeben, den hohen Schmelzpunkt von v. Baeyer und Villiger¹⁾ und van der Beek⁸⁾ konnten wir trotz aller Sorgfalt nicht verifizieren. Es soll versucht werden, die eutektische Temperatur der Benzopersäure-Benzoessäure-Mischungen zu bestimmen; bisher ist uns dies nicht genau genug gelungen.

Über die Löslichkeit der Benzopersäure findet man im „Handbook for Chemistry and Physics“¹¹⁾ die Angabe, daß sie in Wasser leicht, in Alkoholen löslich sei; nach unseren Erfahrungen wäre die gegenteilige Angabe richtiger.

⁹⁾ Die mikroskopischen Untersuchungen danken wir Dipl.-Ing. H. Eick.

¹⁰⁾ van der Beek, Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas 47, 286 [1928].

¹¹⁾ Handbook for Chemistry and Physics; Chem. Rubber Publishing Co. Cleveland (USA).

⁴⁾ B. T. Brooks u. W. B. Brooks, J. Amer. Chem. Soc. 55, 4309 [1933].

Versuchsteil

Versuche zur Herstellung von Benzopersäure aus Wasserstoffperoxyd und Benzoesäure.

20 ml 30proz. Wasserstoffperoxyd (p. A. Merck unstabilisiert) wurden mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure und 5 g Benzoesäure gemischt und in einer Stöpselflasche 1 Woche bei Zimmertemp. stehengelassen; es wurde häufig umgeschüttelt. Dann wurde eine Probe entnommen und mit Kaliumpermanganat das Wasserstoffperoxyd wegtitriert; bei Zusatz von etwas Kaliumjodid war keine Jodausscheidung zu beobachten.

Herstellung von Dibenzoylperoxyd.

Es wurden 37,5 ml 4n Natronlauge (6 g NaOH) mit 47 ml 10proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung (4,7 g H_2O_2) gemischt, auf $-3^\circ C$ bis $0^\circ C$ abgekühlt und dann im Laufe von 2 h 20 g Benzoylchlorid in die kräftig gerührte Mischung getropft. Die Rohausbeute betrug 98 % (berechnet auf Benzoylchlorid). Das Produkt wurde in 98–99,5proz. Reinheit erhalten.

Herstellung kristallisierter Benzopersäure.

Zur Herstellung der reinen Benzopersäure wurden 10 g Dibenzoylperoxyd in 200 ml Toluol gelöst und unter Rühren auf $-5^\circ C$ abgekühlt. Im Laufe von 5 min wurde dann eine vorgekühlte Lösung (ca. $-2^\circ C$) von 2 g Natrium in 50 ml 96proz. Äthanol hinzugegeben. Es scheidet sich sofort das Natriumperbenzoat aus. Zu dieser Mischung wurden 200 ml Eiswasser gegeben, worin sich das Natriumperbenzoat auflöst. Die im Scheidetrichter vom Toluol getrennte wäßrige Natriumperbenzoat-Lösung wurde zweimal mit Äther gewaschen, um Reste von Toluol und Benzoesäure-äthylester zu entfernen. In die gereinigte kalte, wäßrige Lösung gibt man eine Mischung von 5 g Schwefelsäure (konz.) mit 60 g Eiswasser. Die durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Benzopersäure wurde mit 60 ml Chloroform in zwei Fraktionen ausgeschüttelt. Die beiden Chloroform-Fractionen wurden vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet.

Zur Gewinnung der kristallisierten Benzopersäure wurde das Chloroform unter Durchsaugen eines getrockneten Luftstromes bei ca. 30 Torr und $25-30^\circ C$ abgedampft. Das zurückbleibende Produkt war 85–90proz. an Benzopersäure. Sublimiert wurde wie schon oben beschrieben.

Eingeg. am 11. September 1952 [A 471]

Zur Kenntnis der Phosphate VIII

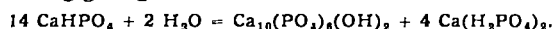
Von Dr. S. GERICHKE, Essen-Bredeney

Landwirtschaftliche Versuchsanstalt der Thomasphosphat-Erzeuger, Essen-Bredeney

Bei der Bildung von Dicalciumphosphat entsteht in einer Nebenreaktion stets Hydroxylapatit. Das Ausmaß der Hydroxylapatit-Bildung ist abhängig von der Verdünnung und der Temperatur. Reines Dicalciumphosphat kann nur unter ganz bestimmten Bedingungen erhalten werden.

Die bisherigen Untersuchungen¹⁾ an Phosphaten für Düngezwecke, in denen Hydroxylapatit und Fluorapatit als Ursache mangelhafter pflanzenphysiologischer Wirkung festgestellt wurde, lassen eine grundsätzliche Klärung über die Bildung von reinen Phosphaten als notwendig erscheinen. In erster Linie interessiert dabei Dicalciumphosphat als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen über die Bildung von Hydroxylapatit. Im folgenden wird eine kurze Übersicht über das Verhalten von Dicalciumphosphat in wäßrigen Lösungen gegeben.

Wenn man Dicalciumphosphat in der Hitze mit Wasser behandelt, tritt Hydrolyse ein, bei der sich als Bodenkörper Hydroxylapatit bildet und Monocalciumphosphat in Lösung geht gemäß:



Diese Reaktion verläuft sehr langsam. Sie ist ferner abhängig von der Wassermenge und der Temperatur: je größer die Konzentration und je tiefer die Temperatur, desto weniger Hydroxylapatit bildet sich. Aus diesem Vorgang läßt sich ableiten, daß auch bei der Reaktion von HPO_4^{2-} - und Ca^{2+} -Ionen in wäßriger Lösung nicht reines Dicalciumphosphat entsteht, sondern daß sich daneben Hydroxylapatit bildet. Die oft genannte Gleichung



für die Entstehung von Dicalciumphosphat kann daher nicht ohne weiteres zutreffen. Dies zeigt auch folgender Versuch: 0,10 g Mol Na_2HPO_4 + 0,10 g Mol $CaCl_2$ in 1000 cm³ Wasser bei Raumtemperatur ergaben einen Bodenkörper, der neben den glasig erscheinenden Kristallblättchen von Dicalciumphosphat noch amorphe Teile von schleimiger Beschaffenheit enthielt. Die Lösung reagierte sauer. Die abgetrennten kristallinen Anteile des Bodenkörpers besaßen einen Gehalt von 32,69% CaO und 41,42% P_2O_5 mit einem CaO/ P_2O_5 -Verhältnis von 2,00 : 1. Es handelt sich also um reines Dicalciumphosphat. Der

amorphe Teil enthielt dagegen 43,86% CaO und 43,23% P_2O_5 mit einem CaO/ P_2O_5 -Verhältnis von 2,57 : 1. Es war somit neben reinem Dicalciumphosphat noch ein Ca-reicheres Phosphat aufgetreten. Die für den Hydroxylapatit zutreffenden CaO- und P_2O_5 -Gehalte sowie das CaO/ P_2O_5 -Verhältnis von 3,33 : 1 konnten deshalb nicht festgestellt werden, weil es nicht gelang, die amorphe Substanz vom Dicalciumphosphat vollständig zu befreien. In der Lösung wurde Monocalciumphosphat gefunden, das die saure Reaktion verursacht.

Die beschriebene Reaktion ist abhängig von den Konzentrationsverhältnissen, wie Bild 1 zeigt. Als Grundlage dienten bei dieser Versuchsreihe I und den folgenden Versuchsreihen stets 0,06 g Mol Na_2HPO_4 und

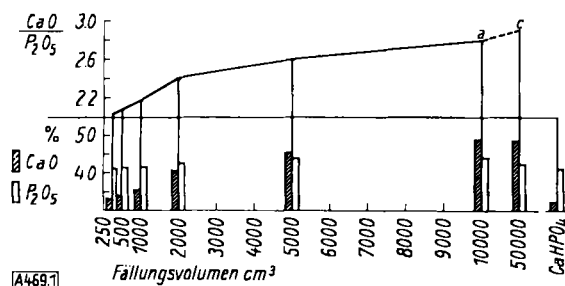


Bild 1. Reaktion von Na_2HPO_4 + $CaCl_2$ bei zunehmender Verdünnung

0,06 g Mol $CaCl_2$. Je verdünnter die Lösung ist, desto stärker tritt die Hydrolyse des bei der Fällung entstandenen $CaHPO_4$ hervor; der für Dicalciumphosphat zutreffende Gehalt an CaO und P_2O_5 sowie das CaO/ P_2O_5 -Verhältnis von 2,00 : 1 wird in keinem Fall erreicht. Es konnte beobachtet werden, daß bei Zunahme der Verdünnung der kristalline Anteil im Bodenkörper zurückblieb, während die amorphe Substanz zunahm. Gleichzeitig damit stieg der CaO-Gehalt des Niederschlages. Die Hydrolyse des Dicalciumphosphates nahm also zu, und es bildete sich ein Ca-reicherer Bodenkörper, während gleichzeitig in der Lösung Monocalciumphosphat auftrat.

¹⁾ Zur Kenntnis der Phosphate I–VII, diese Ztschr. 1943–1952; Teil VII vgl. diese Ztschr. 64, 164 [1952].