

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
 vom 22. Februar 1899.

Anwesend die Herren Vorstands-Mitglieder H. Landolt, E. Fischer, S. Gabriel, J. H. van't Hoff, J. F. Holtz, G. Kraemer, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, C. Schotten, F. Tiemann, H. Wichelhaus, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

Auszug aus No. 15. Einer in der vorigen Vorstands-Sitzung an ihn ergangenen Aufforderung entsprechend, entwickelt Hr. Wichelhaus für die Betheiligung der Deutschen chemischen Gesellschaft an der auf der Pariser Weltausstellung 1900 zu veranstaltenden, zur Gruppe der chemischen Industrie gehörigen, retrospectiven Ausstellung einen Plan, welcher die Zustimmung des Vorstandes findet.

Der Vorsitzende:
 H. Landolt.

Der Schriftführer:
 F. Tiemann.

Mittheilungen.

61. C. Moritz und R. Wolfenstein:
Ueber die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 25. Januar von R. Wolfenstein; eingegangen am 3. Februar.)

Die Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Alkylseitenketten geht gewöhnlich in der Weise vor sich, dass die Alkyle in Carboxyle übergeführt werden.

Das Kaliumpersulfat wirkt auf aromatische Kohlenwasserstoffe aber, wie wir gefunden haben, nicht nur in dieser Richtung ein, also Sauerstoff zuführend, sondern auch in einer zweiten Weise, indem es bloss Wasserstoff aus den Alkylgruppen entnimmt und hierdurch eine Condensation zweier Moleküle des Kohlenwasserstoffes herbeiführt.

So erhielten wir aus dem Toluol das Dibenzyl, welche Reaction in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet.



Zur Ausführung des Versuchs wird Toluol (30 g) mit einer der obigen Gleichung entsprechenden Menge Kaliumpersulfat (44 g in 550 g Wasser gelöst) versetzt. Das Gemenge wird in einem Kolben mit Rückflusskühler im kochenden Wasserbad erwärmt und continuirlich gerührt. Nach 3—4 Stunden ist alles Kaliumpersulfat verbraucht, wie sich durch Titration mit Eisenoxydul-Lösung ergibt. Dann wird die auf der wässrigen Lösung schwimmende, gelblich gefärbte Oelschicht abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt. Zuerst geht dabei unverändertes Toluol über, dann, unter Steigen des Siedepunktes, Benzaldehyd und schliesslich von 270—280° das Dibenzyl.

Der Benzaldehyd wurde durch sein Hydrazon, vom Schmp. 152—153°, abgeschieden und analysirt:

0.2076 g Sbst.: 26.5 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{13}H_{12}N_2$. Ber. N 14.3. Gef. N 14.5.

Das obige, krystallinisch erstarrte Dibenzyl wurde in Aether aufgenommen, zur Entfernung von gebildeter Benzoëssäure mit Sodalösung geschüttelt und nach Abdestillirung des Aethers aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So wurde eine glänzend weisse Krystallmasse von blätterartiger Structur erhalten (4.6 g).

0.1740 g Sbst.: 0.5876 g CO_2 , 0.1199 g H_2O .

$C_{14}H_{14}$. Ber. C 92.3, H 7.7.

Gef. » 92.1, » 7.7.

Das reine Dibenzyl sott von 276—278° (756 mm) unc. und zeigte sich in seinem gesammten Verhalten mit auf anderem Wege dargestelltem Dibenzyl identisch. Zur scharfen Unterscheidung von dem isomeren Ditolylen wurde ausserdem ein Oxydationsversuch damit vorgenommen.

Von dem aus Toluol erhaltenen Dibenzyl wurden 0.9 g in Eisessig gelöst (15 ccm), mit concentrirter Schwefelsäure (5 g) versetzt und die zur Benzoëssäurebildung nöthige Menge Chromsäure (2.25 g) eingetragen. Das Gemisch blieb 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wurde schliesslich eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die entstandene Benzoëssäure (0.4 g) wurde daraus in gewöhnlicher Weise isolirt. Schmp. 121°.

0.1380 g Sbst.: 0.3503 g CO_2 , 0.0637 g H_2O .

$C_7H_6O_2$. Ber. C 68.85, H 4.9.

Gef. » 69.1, » 5.1.

Die Bildung des Dibenzyls aus Toluol erinnert an ältere Versuche von Behr und van Dorp¹⁾ und von Lorenz²⁾, die durch

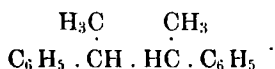
¹⁾ Diese Berichte 6, 753.

²⁾ Diese Berichte 7, 1096.

Leiten von Toluoldämpfen über schwach rothglühendes Bleioxyd zum Stilben gelangten. Doch bildeten sich hierbei neben diesem Kohlenwasserstoff auch noch Phenanthren und Anthracen, sodass wohl ebenfalls die Entstehung des Stilbens eher einem pyrogenetischen Vorgang zu verdanken ist.

Ferner sind hier die neuen Versuche von Ris und Simon¹⁾ und Green und Wahl²⁾ zu erwähnen, die durch Oxydation von *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure in alkalischer Lösung zur *p*-Dinitrodibenzylsulfosäure respective zur Dinitrodistilbensulfosäure gelangten.

Das Aethylbenzol, auch der Behandlung mit Kaliumpersulfat in genau derselben Weise wie das Toluol unterworfen, liefert die analogen Producte, das Dimethyldibenzyl (Schmp. 123.5°):



0.1369 g Subst.: 0.4575 g CO₂, 0.1054 g H₂O.

C₁₆H₁₈. Ber. C 91.43, H 8.57.

Gef. » 91.14, » 8.55,

und den Phenylacetaldehyd, der durch sein Hydrazon isolirt wurde, Schmp. 99°:

0.1728 g Subst.: 0.5044 g CO₂, 0.1085 g H₂O.

0.1880 g Subst.: 22.2 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₁H₁₄N₂. Ber. C 80.0, H 6.7, N 13.3.

Gef. » 79.6, » 6.9, » 13.4.

Mit der Untersuchung der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Nitrotoluole, Xylole und andere aromatische Kohlenwasserstoffe sind wir zur Zeit beschäftigt und bitten, uns dieses Gebiet auf einige Zeit reserviren zu wollen.

Organ. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2618.

²⁾ Diese Berichte 30, 3097.