

Ziemlich löslich in Äther. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es leicht gespalten unter Rückbildung des ursprünglichen Menthensons, das als solches durch Oxydation zu *i*-Buttersäure und γ -Aceto-butter-säure identifiziert werden konnte.

Den Hrn. Dr. Rothlauf, Dr. Weuringh und A. Süsser, die mich bei den in dieser und der vorangehenden Mitteilung wiedergegebenen Versuchen mit großem Eifer und Geschick unterstützt haben, spreche ich herzlichen Dank aus.

853. Alfred Benrath und Alexander v. Meyer: Über die Autoxydation des Phenanthrenchinons in Gegenwart von Benzol-Kohlenwasserstoffen.

[Vorläuf. Mitteil. aus dem Chem. Laboratorium der Universität Königsberg.]

(Eingegangen am 19. Juli 1912.)

Als wir die Klingerschen Arbeiten¹⁾ über die Einwirkung von Benzol-Kohlenwasserstoffen auf Chinone und Diketone im Sonnenlicht fortsetzen, fanden wir, daß in manchen Fällen die Reaktionskomponenten sich aneinanderlagern und Äther der Hydrochinone bilden, während manchmal die Diketone reduziert werden zu Substanzen vom Typus des Hydrochinons, des Chinhydrons oder des Benzil-benzoin. Über diese Versuche werden wir bald im Zusammenhang berichten.

Als wir dann eine Aufschwemmung von 5 g Phenanthrenchinon in je 30 g Toluol, *o*-, *m*- und *p*-Xylol bei Luftzutritt in großen Kolben belichteten, ging die rote Farbe im Verlauf weniger Stunden in Weiß über, und die Kolbenwände bedeckten sich mit kleinen Krystallen.

Diese wurden abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Alle Eigenschaften der so gereinigten Substanz stimmten mit denen der Diphenäsäure (Schmp. 226°) überein.

0.2003 g Sbst.: 0.5083 g CO₂, 0.0800 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.42, H 4.13.

Gef. » 69.20, » 4.39.

Aus den Filtraten ließ sich durch Ligroin noch etwas Diphen-säure ausfällen. Die Gesamtausbeute betrug über 5 g, war also nahezu quantitativ.

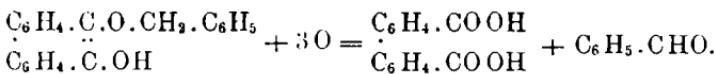
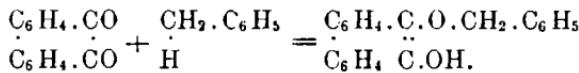
¹⁾ Sitzungsber. d. Niederrh. Ges. zu Bonn 31, [1888]. A. 382, 212 [1911].

Die Filtrate rochen aldehydartig. Die Aldehyde aber wurden nicht isoliert, da sie nur in geringer Menge vorhanden waren.

Um die aufgelösten Säuren zu identifizieren, wurden die Filtrate mit Sodalösung ausgeschüttelt, aus welcher Salzsäure die Säuren teilweise ausfielten. Der Rest wurde ausgeäthert. Aus Toluol war Benzoesäure, aus den Xylolen die ihnen entsprechenden Tolulylsäuren entstanden, während Phtalsäuren nicht nachzuweisen waren.

Die Geschwindigkeit der Oxydation ändert sich mit dem angewandten Kohlenwasserstoff. Am schnellsten reagieren die methylierten Benzol-Kohlenwasserstoffe, langsamer Äthylbenzol, bedeutend langsamer Cumol, während bei dem Benzol noch keine Einwirkung gefunden werden konnte.

Die nächstliegende Erklärung des Vorganges ist die, daß man annimmt, die Kohlenwasserstoffe würden zuerst zu den Aldehyden oxydiert¹⁾ und das dabei entstehende Wasser ernögliche die Oxydation des Chinons. Da aber eine Veränderung des Phenanthrenchinons in Gegenwart von Wasser und Luft noch nicht beobachtet werden konnte, so muß man vermuten, daß sich die Kohlenwasserstoffe zunächst an das Chinon anlagern, und daß dann der so entstandene Hydrochinon-äther oxydiert wird:



So erklärt sich ungezwungen, weshalb das Chinon in Gegenwart der Kohlenwasserstoffe der Autoxydation zugänglich wird, und die Kohlenwasserstoffe selbst bei Anwesenheit des Chinons bedeutend rascher oxydiert werden, als im reinen Zustande. Ähnliche Beobachtungen, die andere Forscher bei Autoxydationserscheinungen gemacht haben, dürften vielleicht eine analoge Erklärung finden.

¹⁾ Ciamician und Silber: B. 45, 38 [1912].