

Die Darstellung von *o*-Nitrophenyl-thioharnstoff, der den analogen Ringschluß geben müßte, ist mir bisher nicht gelungen; auch nicht rückwärts aus *o*-Nitrophenyl-cyanamid.

Breslau, Chemisches Universitätslaboratorium.

449. H. Staudinger: Über die Autoxydation organischer Verbindungen¹⁾.

I. Über die Autoxydation aromatischer Aldehyde.

(Bearbeitet von Hrn. E. Hene und J. Prodrom.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 16. August 1913.)

Wie an anderer Stelle mitgeteilt wurde, reagiert Diphenylketen mit methoxy-, hauptsächlich aber mit dimethylamino-substituierten, aromatischen Verbindungen viel leichter als mit den nicht substituierten²⁾, und die gleichen Erfahrungen wurden auch bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf carbonyl-haltige Körper gemacht^{3), 4)}. Diese Beobachtungen wurden dadurch erklärt, daß durch die Methoxy- resp. die Dimethylamino-Gruppe die ungesättigte Natur des Carbonyls verstärkt wird, daß, um einen bildlichen Ausdruck zu wählen, die Partialvalenzen am Carbonyl bei den substituierten Verbindungen stärker hervortreten⁵⁾. Ist diese Auffassung richtig, so sollten die so substituierten Verbindungen auch in andern Fällen reaktionsfähiger sein; das Carbonyl sollte sich z. B. leichter reduzieren lassen, — darüber liegen noch keine vergleichbaren Versuche vor.

Die Einwirkung von Sauerstoff auf Aldehyde wird von Engler und Weißberg^{6), 7)} so aufgefaßt, daß sich dabei ein Sauerstoffmolekül

¹⁾ Anregung zur Beschäftigung mit Autoxydationsvorgängen verdanke ich Exzellenz Engler, der mir nahelegte, mich speziell mit der Autoxydation der Ketene näher zu befassen. Dabei eröffnete sich noch eine Reihe anderer Fragen, und ich bin Exzellenz Engler zu größtem Dank verpflichtet, daß er mir in der entgegenkommendsten Weise diese Teile seines Arbeitsgebietes zu Untersuchungen überlassen hat.

²⁾ Staudinger und N. Kon, A. 384, 38.

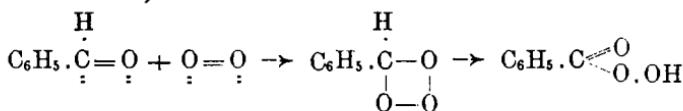
³⁾ Staudinger, B. 42, 3966 [1909]. Weitere Untersuchungen darüber sollen demnächst mit Hrn. Dr. M. Schöller publiziert werden.

⁴⁾ Zu ähnlichen Resultaten kam Pfeiffer bei der Untersuchung der Einwirkung von Zinnchlorid auf carbonyl-haltige Verbindungen, A. 383, 92.

⁵⁾ Vergl. Staudinger u. Kon, A. 384, 67.

⁶⁾ Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation (Braunschweig 1904), S. 89. ⁷⁾ Vergl. ferner Bach, Monit. Scientif. 1897, 485.

an die ungesättigte Carbonylgruppe unter Bildung eines unbeständigen Moloxydes anlagert, das sich erst sekundär umlagert, z. B. beim Benzaldehyd, in das Benzoyl-wasserstoffsperoxyd, welche letzteres durch Überführung in das Benzoyl-acetylperoxyd als Autoxydationsprodukt nachzuweisen ist¹⁾:



Auf Grund dieser Formulierung sollte man erwarten, daß auch bei der Autoxydation der methoxy- und besonders der dimethylamino-substituierte Aldehyd viel reaktionsfähiger ist als der Benzaldehyd.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen ergaben zur Entscheidung darüber kein klares Bild²⁾, und so wurde die Untersuchung der Autoxydation der Aldehyde unter diesem Gesichtspunkt von neuem aufgenommen. Einmal wurden bei 131° abgewogene Mengen der verschiedenen Aldehyde mit überschüssigem Sauerstoff in zugeschmolzenen Glaskolben reagieren gelassen und danach die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs bestimmt. Die genauere Arbeitsweise wird gelegentlich anderer Versuche ausführlicher mitgeteilt³⁾; in nachstehender Tabelle seien nur die Resultate angeführt:

	Aufgenommener Sauerstoff bei 131° während 15 Std. in % ⁴⁾		Anlagerung von Diphenylketen bei 131° während 1 Std. in % ⁵⁾	Anlagerung von Oxalylchlorid bei 64° während 1 Std. in % ⁶⁾
	I	II		
Benzaldehyd	81.3	81.0	3.8	3.7
p-Methoxy-benzaldehyd . . .	53.4	53.0	17.8	41.0
p-Oxy-benzaldehyd ⁵⁾ . . .	6.4	4.8	—	—
p-Dimethylamino-benzaldehyd ⁵⁾	30.9	31.9	53.0	100.0

¹⁾ Nef, A. 298, 280. Erlenmeyer, B. 27, 1959.

²⁾ Vergl. R. Speithel, Über die Vorgänge der Autoxydation bei Aldehyden. Dissertation, Karlsruhe 1911.

³⁾ Die genaueren Angaben befinden sich in der Dissertation von J. Prodrom, Untersuchungen über Autoxydation. Dissertation, Zürich 1913.

⁴⁾ Bezogen auf 1 Atom Sauerstoff; in der Dissertation von Hrn. Dr. Prodrom sind Werte angegeben, die auf ein Sauerstoffmolekül bezogen sind.

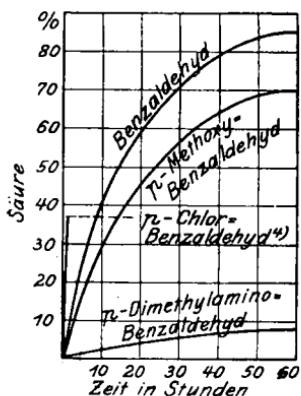
⁵⁾ Die noch relativ starke Autoxydation des Dimethylamino-benzaldehyds dürfte zum Teil auch noch auf Nebenreaktionen zurückzuführen sein, denn das Reaktionsprodukt ist stark verschmiert und grün gefärbt. Sicherer sind deshalb die Versuche bei 80° in der nächsten Reihe.

Auffallend ist die geringe Sauerstoff-Aufnahme des p-Oxy-benzaldehyds; seine Carbonylgruppe sollte nach den oben folgenden Ausführungen sehr stark

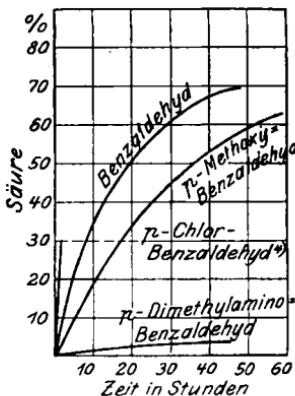
In einer zweiten Versuchsreihe¹⁾ wurde Sauerstoff durch die flüssigen Aldehyde in regelmäßigem Strom durchgeleitet und die Menge der durch die Autoxydation gebildeten Säure in herausgenommenen Proben von Zeit zu Zeit durch Titration bestimmt. Die Versuche wurden einmal bei 131° vorgenommen²⁾; bei dieser Temperatur spaltet aber z. B. die Dimethylamino-benzoësäure schon reichlich Kohlensäure ab³⁾, deswegen wurden die Versuche ein zweites Mal auch bei 80° ausgeführt.

Vergleichende Zusammenstellung der Autoxydations-Geschwindigkeiten einiger *para*-substituierter Benzaldehyde

1. bei 131°



2. bei 80°.



ungesättigt sein; mit Diphenylketen und Oxalylchlorid ist dieser Aldehyd wegen der freien Hydroxylgruppe nicht in analoger Weise zur Reaktion zu bringen.

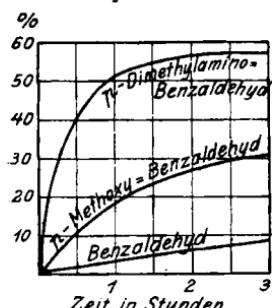
9) Vergl. Staudinger u. Kon, l. c.

10) E. Hene, Diplomarbeit, Karlsruhe 1911.

11) Die hier bei 130° erhaltenen Resultate sind nicht direkt mit den ersten vergleichbar, weil im ersten Fall der Sauerstoff unter viel höherem Druck einwirkt und demgemäß in allen Fällen die Aldehyde viel weiter oxydiert werden. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Aldehyden liegen aber in derselben Richtung.

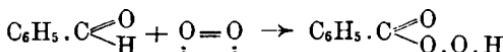
12) Bei diesen Autoxydationsversuchen wurde nicht nur die Säure titriert, sondern der Gasstrom passiert nach dem Durchleiten durch den Aldehyd eine Spiralwaschflasche mit abgemessener Menge Barytwasser zur Aufnahme der Kohlensäure, und es wurde von Zeit zu Zeit auch diese durch Rücktitration des Barytwassers mit Bernsteinsäure gemessen. Die beiden Werte addiert geben dann ein Maß für die Menge des jeweils oxydierten Aldehyds, und in die obigen Tabellen sind nur diese Resultate eingetragen.

Einwirkung von Diphenylketen auf *para*-substituierte Aldehyde bei 131°.

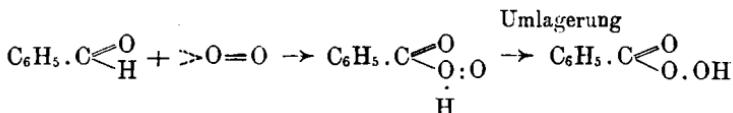


Wie die vorstehenden Kurven zeigen, so ergibt sich auch hier, daß der Dimethylamino-benzaldehyd viel weniger autoxydabel ist als der Anisaldehyd und dieser wieder weniger als der Benzaldehyd¹). Die Resultate sind also gerade umgekehrt als erwartet; sie lassen sich aber leicht mit den eingangs erwähnten Vorstellungen über die ungesättigte Natur des Carbonyls und ihre Beeinflussung durch auxochrome Gruppen in Zusammenhang bringen, wenn man die Autoxydation der Aldehyde nicht nach der von Engler und Weißberg vorgeschlagenen Reaktionsweise erklärt, sondern

sich der Auffassung anschließt, die Baeyer und Villiger vertreten haben²). Danach lagert sich der Sauerstoff nicht an die Carbonylgruppe an, sondern die Aldehydgruppe addiert sich unter Abdissoziation des Wasserstoffs in folgender Weise an das Sauerstoffmolekül:



oder, da Beobachtungen bei der Autoxydation der Ketene zu der Annahme führten³), daß das Sauerstoffmolekül primär nicht symmetrisch, sondern asymmetrisch angelagert wird, so wäre die Formulierung von Baeyer und Villiger in folgender Weise zu modifizieren⁴:



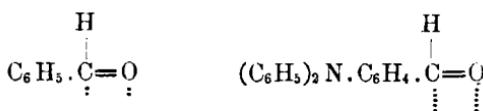
¹) Chlor-benzaldehyd ist nach einigen vorläufigen Untersuchungen sehr stark autoxydabel; er sollte danach ein relativ gesättigtes Carbonyl haben. Dies stimmt mit den Untersuchungen von Staudinger und Kon, A. 384, 65, nicht überein, da dort gefunden wurde, daß durch Chlorsubstitution in Benzaldehyd dessen Carbonylgruppe eher etwas ungesättigter gegen Diphenylketen wird. Die Frage muß daher noch einmal geprüft werden.

²) Vergl. v. Baeyer und Villiger, B. 33, 1569 [1900].

³) Staudinger, »Die Ketene« (Stuttgart 1912), S. 49. (Chemie in Einzeldarstellungen, I. Band.)

⁴) Dadurch wird auch die frühere Beobachtung von Engler und Weißberg erklärt (vergl. Kritische Studien, S. 91), die neuerdings wieder bestätigt wurde (vergl. Z. El. Ch. 18, 948), daß das Moloxyd, das bei der Autoxydation des Benzaldehyds entsteht, Indigolösung schneller oxydiert als Benzoyl-superoxydhydrat.

Auf Grund dieser Vorstellung ist es geradezu zu erwarten, daß der gegen Diphenylketen und Oxalylchlorid sehr reaktionsfähige Dimethylamino-benzaldehyd viel weniger autoxydabel ist als der sonst reaktionsträge Benzaldehyd: an der stark ungesättigten Carbonylgruppe des Dimethylamino-benzaldehyds wird das Wasserstoffatom sehr viel fester gebunden sein als an der gesättigteren Carbonylgruppe des Benzaldehyds; also wird im letzteren Fall der Wasserstoff viel leichter zur Anlagerung an das Sauerstoffmolekül befähigt sein als im ersteren.



Bei der Richtigkeit dieser Annahme sollten sich noch folgende weitere Konsequenzen ergeben: *o*-, *m*-, *p*-Methoxy-benzaldehyd müßten sich derart in bezug auf ihre Autoxydationsfähigkeit unterscheiden, daß der *o*-Methoxy-benzaldehyd, der von diesen drei das ungesättigste Carbonyl enthält, am wenigsten autoxydiert wird, die *m*-Verbindung mit dem relativ gesättigten Carbonyl dagegen am stärksten; und wie die nachstehende Tabelle zeigt, ist dies in der Tat der Fall.

	Sauerstoff-Aufnahme bei 130° während 15 Stdn. in %		Anlagerung von Diphenylketen ¹⁾ bei 131° während 1 Std. in %
	I	II	
<i>o</i> -CH ₃ O.C ₆ H ₄ .CHO	41.2	47.6	24.9
<i>p</i> - "	53.4	58.0	17.8
<i>m</i> - "	73.6	70.8	3.4
C ₆ H ₅ .CHO	81.3	81.0	3.8

Anti-auxochrome Gruppen schwächen den ungesättigten Charakter der Carbonylgruppe und sollten danach die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms erhöhen und deshalb die Autoxydationsfähigkeit steigern. *p*-Nitro-benzaldehyd, der danach sehr oxydabel sein sollte, nimmt wenig Sauerstoff auf, da er sehr rasch verharzt. Anti-auxochrom wirkt aber auch die Einführung eines Säurerestes in eine Hydroxyl- oder Aminogruppe. In der Tat ist auch der Acetoxy-benzaldehyd, der eine gesättigte Carbonylgruppe enthält, stark autoxydabel im Gegensatz zum Oxy- und Methoxy-benzaldehyd und gleicht ungefähr in der Autoxydationsfähigkeit dem Benzaldehyd.

¹⁾ Vergl. Staudinger und Kon, A. 384, 65—66.

	Sauerstoff-Aufnahme bei 130° während 15 Stdn. in %		Anlagerung von Diphenylketen ¹⁾ bei 131° während 1 Std. in %
	I	II	
C ₆ H ₅ .CHO	81.3	81.0	3.8
p-CH ₃ O.C ₆ H ₄ .CHO	53.4	53.0	17.8
p-CH ₃ O.CO.C ₆ H ₄ .CHO	82.2	80.0	5.7

Weitere Arbeiten in dieser Richtung sollen in Parallel mit den Untersuchungen der Einwirkung von Diphenylketen auf Carbonylverbindungen noch unternommen werden.

Zürich, 14. August 1913.

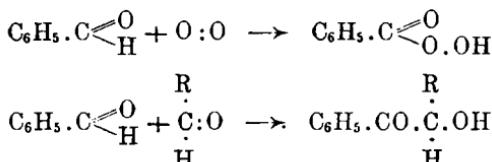
450. H. Staudinger: Über die Autoxydation organischer Verbindungen. II. Beziehungen zwischen Autoxydation und Benzoin-Bildung.

(Bearbeitet von Hrn. E. Hene²).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 16. August 1913.)

Eine Bestätigung für die in der vorigen Mitteilung ausgesprochene Anschauung über den Autoxydationsverlauf bei aromatischen Aldehyden gibt das Verhalten dieser Aldehyde bei der Benzoin-Bildung. Sieht man bei der Formulierung von der Bildung eventueller Zwischenprodukte vorläufig ab, so kann man die Benzoin-Bildung mit der Autoxydation in Parallel setzen. Wir haben hier die Anlagerung der Aldehydgruppe an das Carbonyl und dort an das Sauerstoffmolekül:



Damit sich aus einem aromatischen Aldehyd ein Benzoin bilden kann, muß er nicht nur ein relativ ungesättigtes Carbonyl haben, sondern auch ein relativ bewegliches Wasserstoffatom. Dimethylamino-benzaldehyd gibt kein Benzoin, obwohl das Carbonyl stark un-

¹⁾ Vergl. Staudinger u. Kon, A. 384, 65-66.

²⁾ E. Hene, Diplomarbeit, Karlsruhe 1911.