

Die Menge der Säuren, ermittelt durch Titration und berechnet als Essigsäure, beträgt wie bei der Silber-Destillation etwa 1% vom Ausgangsmaterial.

Zum Nachweis des Oxymethyl-furfurols wurde, wie bereits beschrieben, verfahren; ebenso zur quantitativen Bestimmung nach der colorimetrischen Methode. Hierbei wurden bei mehreren Versuchen übereinstimmend 7.0% Oxymethyl-furfurol gefunden. Weiter wurden 25 ccm Stammlösung mit überschüssiger salzsaurer Phloroglucin-Lösung gefällt, das ausgefallene braune Phloroglucid über Nacht stehen gelassen, filtriert und gewogen. Es resultierten 93.5 mg Phloroglucid, entsprechend 9.2% Oxymethyl-furfurol⁴⁾. Das braune Phloroglucid ist in Alkohol völlig löslich.

Die ursprüngliche, hellgrüne Destillationsflüssigkeit wird beim Versetzen mit Bicarbonat tief dunkel und scheidet huminsäure-ähnliche Stoffe ab. Beim Versetzen mit Salzsäure fallen allmählich nach vorhergehender Grünfärbung dunkle Flocken aus. Auch beim Versetzen mit Salzsäure und Resorcin trübt sich die Flüssigkeit und setzt über Nacht einen hellbraunen Niederschlag ab.

Der Rückstand: 0.2011 g Substanz: 0.4578 g CO₂, 0.0993 g H₂O, 0.0137 g Asche. (In der aschen-freien Substanz: 66.3% C, 5.9% H.) Die Menge des Rückstandes betrug 2.5—3.3 g pro Versuch. Erwärmst man die tiefdunkle Substanz mit Alkali und Kaliumpermanganat in einer geräumigen Schale, saugt ab und zersetzt den Braunstein-Schlamm mit verd. Schwefelsäure, so erweist sich die Hauptmenge als ungelöst. Jedoch enthält das alkalische Filtrat wasser-lösliche organische Säuren, darunter Oxalsäure, sowie wasser-unlösliche Säuren von Huminsäure-Charakter.

Bei der Silber-Destillation liefert der Rückstand nur Spuren flüchtiger Produkte: Oxymethyl-furfurol, Spuren melen-haltigen Teeres, sowie Spuren einer krystallisierten Substanz, vielleicht Vanillinsäure.

Durch Aceton werden 10% vom Gewicht des Rückstandes herausgelöst. Diese hinterbleiben beim Verdunsten des Lösungsmittels als sirupdicke Masse, die in Essigsäure-anhydrid unter Bildung acetylierter Substanzen löslich ist.

Die Untersuchung dauert an.

Brünn, Deutsch. Techn. Hochschule.

207. G. Pyl: Über den Mechanismus der Biphenyl-Bildung aus Benzol.

(Eingegangen am 5. April 1927.)

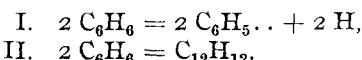
Bei seinen Arbeiten über das intermediäre Auftreten von Radikalen bei chemischen Reaktionen weist Wieland¹⁾ darauf hin, daß selbst in einem so einfachen Fall wie der Biphenyl-Bildung aus Benzol auf pyrogenem Wege nicht ohne weiteres entschieden werden kann, ob das Biphenyl durch Absättigung von Phenylradikalen entsteht, oder ob sich primär ein Dihydrobiphenyl bildet, das unter Abspaltung von Wasserstoff den neuen Kohlenwasserstoff liefert. In einem anderen Fall, bei der thermischen Zersetzung des Phenylazo-triphenyl-methans²⁾ konnte der Beweis erbracht werden, daß

¹⁾ vergl. E. Troje, Dissertat., S. 33, Halle [1926].

²⁾ B. 48, 1899 [1915]. ²⁾ B. 55, 1816 [1912].

intermediär auftretende Phenylradikale — man muß ihre Existenz nach dem Reaktionsverlauf annehmen — sich nicht zu Biphenyl absättigen, sondern auf Kosten anderer Verbindungen Wasserstoff aufnehmen und in Benzol übergehen.

Bei der Betrachtung der Gleichungen, für den möglichen Reaktionsverlauf bei der Biphenyl-Bildung auf pyrogenem Wege:



ergibt sich, daß die Reaktion im ersten Fall unter Volumen-Vermehrung, im zweiten unter Volumen-Abnahme verläuft. Ist also die Biphenyl-Bildung an ein primäres Entstehen von Dihydro-biphenyl gebunden, so sollte die Reaktion durch Druckerhöhung erleichtert werden. Gelang es, durch Druckerhöhung beim Erhitzen von Benzol eine Kondensation bei einer Temperatur zu erreichen, bei der sich unter gewöhnlichem Druck kein Biphenyl bildet, so konnte für den Reaktionsverlauf im Sinne der Formel II entschieden werden.

Es wurde gefunden, daß bei einer Temperatur von 300° im Bombenrohr — also bei stark erhöhtem Druck — aus Benzol Biphenyl gebildet wird, während bei einem Kontrollversuch unter gewöhnlichem Druck bei derselben Temperatur keine Spur dieses Kohlenwasserstoffs nachgewiesen werden konnte. Es ist somit erwiesen, daß sich die Biphenyl-Bildung über das Dihydro-biphenyl im Sinne Kekulés vollzieht.

Beschreibung der Versuche.

In einem Bombenrohr wurden 10 ccm frisch destilliertes Benzol 3 Tage auf 300° erhitzt. Nach dem vorsichtigen Abdestillieren des überschüssigen Benzols hinterblieben farblose Krystalle, die durch Umlösen aus Alkohol und Zugabe von Wasser 4 mg Biphenyl vom Schmp. 68° lieferten. Durch 2-malige Wiederholung dieser Operation stieg der Schmp. auf 70.5°. Misch-Schmp. 70.5°.

Der Kontrollversuch wurde in der Weise angestellt, daß in einer verblasenen Apparatur mit aufgesetztem langem Rückflußkühler 100 ccm Benzol durch ein auf 300° geheiztes Rohr zirkulierten. Die Durchströmungsgeschwindigkeit betrug durchschnittlich 10 ccm in der Minute. Nach einer Versuchsdauer von 120 Stdn. konnte in dem Benzol kein Biphenyl nachgewiesen werden.