Einige Oxydationsversuche durch theilweise Verbrennung;

von

J. Walter.

Bis jetzt existirt in der Technik der organischen Verbindungen ein einziges Beispiel, wo durch das einfachste aller Oxydationsverfahren, durch eine theilweise, wirkliche Verbrennung, eine Substanz aus einer anderen hergestellt wird: der Formaldehyd aus Methylalkohol.

Nachdem Tollens¹⁾ die dafür zuerst von Hofmann²⁾ angegebene und dann von Loew³⁾ modificirte Darstellungsmethode so verbessert hatte, dass man nur die Apparate entsprechend zu vergrössern und aus Metall herzustellen brauchte, um sofort im Grossen damit arbeiten zu können, lag es nahe, diese Oxydationsweise auch für andere, ähnliche Zwecke auf ihre Anwendbarkeit zu untersuchen. Im Laufe der letzten Jahre habe ich mich öfters mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt; die dabei erhaltenen Produkte entsprechen theils einer wirklichen Oxydation, theils sind es nur solche, wie man sie beim Durchleiten derselben Substanzen durch glühende Röhren eben auch erhält, nie aber bin ich auf Ausbeuten gekommen, welche sich jener des Formaldehyds auch nur entfernt nähern.

Eine Reihe von Versuchen stellte ich mit Toluol an, nachdem mir der erste, unter Verwendung von Kupferspiralen, die Bildung von Benzaldehyd erwiesen hatte. Die durch Abkühlung aus dem Gasstrome abgeschiedene Flüssigkeit, in der sich stets sauer reagirende Wassertropfen am Boden vorfanden, wurde nach einander mit Lösungen von Soda, Bisulfit und kaustischem Natron ausgeschüttelt und schliesslich destillirt. Den Benzaldehyd schied ich aus der Bisulfitlösung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure am Rückfluss-

¹⁾ Ber. 19, 2133.

²⁾ Das. 2, 152; Ann. Chem. 145, 357.

³⁾ Dies. Journ. [2] 33, 321.

kühler ab, condensirte den Aetherverdampfungsrückstand unter Salzsäurezusatz mit Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidotriphenylmethan und krystallisirte dieses aus Ligoïn. Der erste Versuch hatte aus 200 Grm. überdestillirtem Toluol circa 1 Grm. Grünleucobase ergeben; später nahm ich verkupferten Asbest zwischen Kupferspiralen, bei einer solchen gingen in $4\frac{1}{2}$ Stunden aus dem auf 58° — 63° erwärmten Toluol 143 Grm. über, von welchen 123 Grm. zurückerhalten und 3 Grm. Grünleucobase — entsprechend etwa 1 Grm. Benzaldehyd — gewonnen wurden. Das verhältnissmässig günstigste Resultat erzielte ich mit Asbest, der mit vanadinsaurem Ammoniak getränkt, dann geglüht worden war und zwischen ungetränkten Asbestrollen zur Verwendung kam. Hierbei war das Toluol auf 61° — 64° erwärmt, es verflüchtigten sich in 3 Stunden 178 Grm., von denen 126 Grm. wiedergewonnen wurden; ich erhielt 9,5 Grm. Leucobase, welchen 3 Grm. Aldehyd entsprechen, das sind $1,6\%$ des angewandten oder $5,7\%$ des verbrauchten Toluols. Auch mit Asbest allein lässt sich ein regelmässiges, ohne äussere Erhitzung fortdauerndes Glühen unterhalten; bei einem solchen Versuch gingen innerhalb $3\frac{1}{2}$ Stunden bei einer Toluoltemperatur von meist 60° — 63° 140 Grm. über, woraus ich 4,5 Grm. Grünleucobase und 81 Grm. Retourtoluol erhielt, entsprechend $1,1\%$ des verflüchtigten und 3% des verbrauchten Toluols an Benzaldehyd. — Ein andermal benutzte ich Asbest, der durch Tränken mit Eisenchloridlösung, Behandeln mit Ammoniak und Glühen mit Eisenoxyd überzogen war, er kam zwischen Eisenspiralen zur Verwendung; die Toluoltemperatur hatte ich hierbei auf 70° — 74° gehalten, es gingen in 2 Stunden 474 Grm. über, welche 2 Grm. Tetramethyldiamidotriphenylmethan ergaben.

Neben dem Benzaldehyd entstand bei allen diesen Versuchen Benzoësäure, bei jenem mit Vanadinasbest relativ am meisten, etwa $\frac{1}{4}$ Grm.; hier konnte sie genauer als solche identificirt werden, als in den anderen Fällen, wo sie nur in noch geringeren Mengen auftrat.

Benzylalkohol konnte ich nicht nachweisen, er müsste sich beim Fractioniren des Toluols finden; nur bei der Verwendung von Eisenasbest gingen zwischen 115° — 150° $\frac{1}{2}$ Ccm. über,

sonst fiel das Thermometer, nachdem es auf 112° — 115° gestiegen, sofort wieder, indem nur wenig, bedeutend höher siedender Rückstand im Kölbchen zurückblieb. Bei dem Versuche mit Vanadinasbest erstarrte dieser Fractionsrückstand rasch zu einem Gehäu feiner Nadelchen, die sich nach weiterer Reinigung als Anthrachinon mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erwiesen; neben diesen sind noch leichter lösliche Substanzen vorhanden, die ich aber bei ihrer geringen Menge weder hier, noch in den anderen Versuchen, wo ich kein Anthrachinon auffand, rein abscheiden konnte. Sie krystallisiren aus Alkohol, Ligroin oder Benzol wohl in langen breiten Nadeln oder Blättchen, aber ihr Schmelzpunkt variirt sehr, theils unter, theils etwas über 100° , es sind vielleicht Dibenzyl, Stilben, Ditolyl oder ähnliche Condensationsprodukte darin enthalten.

Beim Durchleiten von mit Phenoldämpfen beladener Luft durch das Kupferspiralen enthaltende Glühröhr entsteht ein in Alkali unlöslicher Körper, der nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol bei 77° — 78° schmolz und wohl Diphenylenoxyd ist, dessen Schmelzpunkt bei 80° — 81° liegt.

Aus dem Condensat des in gleicher Weise behandelten Diphenylamins konnte ich Carbazol, aus jenem des Methyl-diphenylamins Acridin abscheiden und sicher nachweisen, doch entstanden diese nur in geringer Menge; von dem auf 240° — 250° erhitzten Diphenylamin waren in $1\frac{1}{3}$ Stunde 70 Grm. übergegangen, von dem auf 220° — 240° erhitzten Methyl-diphenylamin in 3 Stunden 73 Grm.

Beim Monomethylorthotoluidin erstreckt sich die Zersetzung auf einen grösseren Theil der durch den Luftstrom bei 150° — 165° mitgeführten Substanzmenge — 311 Grm. in 3 Stunden — doch konnte ich nur o-Tolunitril abscheiden und dieses durch die Ueberführung in o-Toluylsäure, sowie weiter in Phtalsäure und dessen Anhydrid identificiren.

Der für diese Versuche benutzte Apparat war ungefähr der gleiche, wie ihn Tollens für den Formaldehyd angegeben hat, nur erfolgte das Erhitzen der zu verflüchtigenden Substanzen über freier Flamme in einem kleinen Kölbchen, das

mit Luftzuführungsröhre, Thermometer und Tropftrichter versehen ist; die Luft strömte unten aus mehreren kleinen Oeffnungen aus. Der mit den Dämpfen beladene Luftstrom ging durch ein möglichst kurzes, mit Asbestcarton eingehülltes Röhrchen zum Glührohr, das senkrecht auf dem Kühler stand; die Glühzone konnte durch eine verschiebbare Asbesthülse vor Abkühlung geschützt werden. Nach dem Kühler passirte der Gasstrom 3 grössere Flaschen, die bei manchen Versuchen mit Eis gekühlt wurden; bei festen Substanzen blieb der Kühler weg, das Glührohr führte direct in die erste Condensationsflasche. Zur Unterhaltung eines möglichst gleichmässigen, nach Wunsch schwächeren oder aber lebhafteren Glühens während der ganzen Dauer eines Versuches ist es nothwendig, ausser Regulirung des Luftstromes und der Temperatur der Substanz, besonders noch auf ein gleichmässiges Niveau derselben im Kölbchen zu achten und dasselbe, zur leichteren Einhaltung, auf letzterem zu markiren.

Bei den hier mitgetheilten Untersuchungen habe ich nur jene Substanzen isolirt, die in den Produkten der theilweisen Verbrennung am leichtesten aufzufinden und zu identificiren waren, einige andere Versuche ergaben mir keine solchen. Ich habe diese Resultate hier mitgetheilt, welche eigentlich mehr eine orientirende Voruntersuchung bilden, da ich nur mit oft langen Unterbrechungen dieselben vervollständigen kann; vielleicht ist einer meiner Herren Collegen in der Lage, die Sache aufzunehmen und hat, was die Hauptsache ist, eine gute Idee und eine glückliche Hand, um die Ausbeuten zu erhöhen, möglicher Weise fehlt ja nur eine Kleinigkeit — wie seiner Zeit beim Formaldehyd — um eine technische Verwerthung zu ermöglichen. Die Vorbedingungen sind wohl bei den Kohlenwasserstoffen nicht so günstig wie beim Methylalkohol, dessen Molekül durch die OH-Gruppe schon leichter angreifbar gemacht ist, doch Aussicht auf Erfolg ist immerhin vorhanden; die Versuchsbedingungen lassen sich noch in mannigfachster Weise variiren, der Asbest mit anderen Sauerstoffüberträgern tränken u. s. w. An eine praktische Anwendbarkeit einer solchen Oxydation kann in den Fällen nicht gedacht werden, wo es sich um werthvollere Rohmaterialien handelt und ein kleiner Materialverlust, durch gänzliche Verbrennung, schon

die ganzen Oxydationsspesen aufwiegt; ganz anders liegt die Sache da, wo eine grössere Marktwerthsdifferenz zwischen Rohmaterial und Oxydationsprodukt zu Gunsten des letzteren vorhanden ist, also z. B. bei einer Verarbeitung von Toluol, Naphtalin, natürlichem Methan, niedrig siedenden Petroleumdestillaten und dergleichen.

Basel, November 1894.

Bemerkung zu der Arbeit der Herren Curtius und Dedichen: „Synthesen von Benzolhydrazinen mittelst Hydrazinhydrat“;

von

A. Purgotti.

In der oben genannten, am 25. Juli bei der Redaction dieser Zeitschrift eingegangenen und den 15. September veröffentlichten Arbeit theilen die Verff. nebst anderen Untersuchungen ihre Beobachtungen über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol und 1, 2, 4, 6-Chlortrinitrobenzol mit, und beschreiben das 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin, sowie das 1,2,4,6-Trinitrophenylhydrazin, nebst einigen Derivaten.

Den genannten Verfassern ist ohne Zweifel meine erste vorläufige Mittheilung „*Sull'azione dell' idrato d'idrazina sul cloruro di picrile*“ unbekannt geblieben, welche der Redaction der Gazzetta Chimica Italiana am 29. December 1893 eingesandt und den 15. März 1894 publicirt wurde. In jener Mittheilung gab ich schon die Beschreibung des 1, 2, 4, 6-Trinitrophenylhydrazins und behielt mir vor, Weiteres über dieselbe Frage und über die Chlordinitrobenzole zu veröffentlichen. Ebenso entging den Herren Curtius und Dedichen meine Mittheilung „*Sulla 2, 4-dinitrofenil-idrazina e sulla picril-idrazina e loro derivati*“, die bei der Redaction der Gazzetta Chimica Italiana am 9. Mai eingegangen, im Hefte desselben Monats angemeldet und am 4. Juli d. J. veröffentlicht wurde.