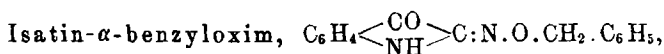


aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, sich in alkoholischem Kali nicht mehr blau, sondern rotviolett löst und auch in alkoholischer Lösung durch Silberacetat als violettes Silbersalz gefällt wird.



bisher noch nicht bekannt, wurde zur Nachprüfung der Angabe G. Hellers dargestellt, daß die Äther des α -Isatoxims mit alkoholischem Kali eine blaue Halochromie zeigen; was wegen des schwer zugänglichen Isatin- α -äthyloxims an dem leichter aus α -Benzylhydroxylamin und Isatin-lactimäther durch Erwärmen auf dem Wasserbad in Benzol-Lösung entstehenden Benzyl-Derivat bestätigt werden konnte. Es wird aus Alkohol in gut ausgebildeten gelben Krystallen vom Schmp. 128° erhalten, und bildet in der Tat, im Unterschied zum Isatin-dianil, blaue Alkalisalze.

350. Stefan Goldschmidt: Über einwertigen Sauerstoff, I. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 22. Juli 1922.)

Mit der Frage, ob auch der Sauerstoff wie der Kohlenstoff in den Triaryl-methylen oder der Stickstoff in den Diarylstickstoffen¹⁾ und in den Hydrazylen²⁾ in abnormaler Wertigkeitsstufe als freies Radikal aufzutreten vermag, hat sich bis jetzt hauptsächlich Pummerer³⁾ beschäftigt, der die Dehydro-phenole untersuchte. Außerdem hat man nach Wieland⁴⁾ bei der Zersetzung des Triphenylmethyl-peroxyds in siedendem Xylol das Radikal $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C.O}\dots$ als Zwischenprodukt anzunehmen. Dagegen führt die Oxydation des Mesityls nicht, wie Porter und Thurber⁵⁾ annehmen, zu Radikalen mit einwertigem Sauerstoff, worüber an anderer Stelle zu berichten sein wird.

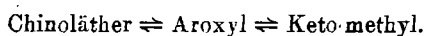
In Analogie zu den Radikalen anderer Elemente sollte man hier erwarten, daß es sich um eine Dissoziation substituierter Peroxyde handelt, entsprechend dem Gleichgewicht: $\text{R.O} - \text{O.R} \rightleftharpoons 2 \text{R.O}\dots$; aber in den von Pummerer untersuchten Fällen muß man für den bimolekularen Körper eine unsymmetrische Chinoläther-Formel, für das freie Radikal (Aroxyl) eine Tautomerie mit dreiwertigem Kohlenstoff

¹⁾ Wieland, A. 381, 200. ²⁾ B. 53, 44 [1920], 55, 61 628 [1922].

³⁾ B. 47, 1472, 2957 [1914], 52, 1403, 1414, 1416 [1919].

⁴⁾ B. 44, 2550 [1911]. ⁵⁾ Am. Soc. 43, 1194 [1921]; C. 1921, III 626.

(Keto-methyl), beim Dehydro-binaphthylenoxyd¹⁾ ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen annehmen:



Um in dieser Frage ebenso klare und übersichtliche Verhältnisse zu schaffen wie bei anderen Radikalen, wäre es notwendig, einen Körper aufzubauen, bei dem für die bimolekulare Form die Chinoläther-Formel, für die monomolekulare eine Tautomerie mit dreiwertigem Kohlenstoff auszuschließen wäre.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über Hydrazyle legte ich mir eine Fragestellung vor, wie sie sich ähnlich²⁾ beim Ausbau der Hydrazyle schon bewährt hat: Die Hydrochinone sind Verbindungen, die sich durch eine große Beweglichkeit der Hydroxyl-Wasserstoffatome unter Übergang zu den Chinonen auszeichnen. Wie vermindert sich diese Beweglichkeit, wenn wir eines dieser Wasserstoffatome durch verschiedene Gruppen R ersetzen? Sind die Oxydationsprodukte Peroxyde, die Neigung zur Dissoziation in Radikale zeigen?

Ein geeignetes und leicht zugängliches Ausgangsmaterial für die Untersuchung schien das Guajacol zu sein. Oxydiert man eine ätherische Lösung desselben mit einem großen Überschuß von Bleisuperoxyd bei niedriger Temperatur einige Minuten, so erhält man eine sehr zersetzliche, grüne bis blaugrüne Lösung, die Eigenschaften aufweist, wie man sie von einem darin enthaltenen Radikal mit einwertigem Sauerstoff³⁾ erwarten muß: Gegen Sauerstoff ist die Lösung völlig unempfindlich, mit Hydrochinon oder Phenylhydrazin tritt sofort Entfärbung ein, ebenso wenn man sie in eine benzolische Lösung von Triphenylmethyl einlaufen läßt. Dagegen wird sie durch Einleiten von Stickoxyd nicht verändert. Beim Abkühlen auf -80° beobachtet man starke Farbaufhellung.

Die weitere Untersuchung der Lösung, insbesondere die Isolierung des darin vorhandenen Radikals, ist äußerst erschwert wegen ihrer großen Zersetzlichkeit. Durch quantitative Umsetzung mit Phenylhydrazin habe ich aber feststellen können, daß nur ein kleiner Teil des vorhandenen Guajacols der Oxydation in der angegebenen Richtung anheimfällt.

Die gleichen Erscheinungen wie beim Guajacol zeigen sich bei der Oxydation des Hydrochinon-monomethyläthers: Die rein blauen Lösungen sind äußerst zersetzlich; die starke Farbaufhellung durch Abkühlung kann man hier bereits durch Eintauchen in eine

¹⁾ B. 47, 1479 [1914]. ²⁾ B. 55, 617 [1922].

³⁾ vergl. die auf S. 3197 folgende Abhandlung.

Kältemischung und rasches Erwärmen des Äthers bis zum Sieden veranschaulichen. Diese Beobachtungen haben mich natürlich veranlaßt, auch andere einfache Phenole auf die Bildung gefärbter Lösungen durch Bleisuperoxyd zu untersuchen. Bis jetzt habe ich qualitativ feststellen können, daß *o*-Kresol eine blutrote, α -Naphthol eine blaurote, β -Naphthol eine hellgrüne Lösung gibt.

Die Vermutung, daß die blauen Oxydationsprodukte des Guajacols und des Hydrochinon-monomethyläthers durch Aboxydation eines Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe entstanden sind, entsprechend Formel $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \dots$, lag außerordentlich nahe; ich habe mich zunächst dieser Auffassung angeschlossen, aber auf Grund der Beobachtung, daß die Reduktionsprodukte der Guajacol-Oxydation sich nach Entfernung des Guajacols wieder blau oxydieren lassen, ist sie wohl nicht mehr haltbar. Ich hoffe, über die Konstitution der Radikale weitere Mitteilungen machen zu können, wenn die aus äußeren Gründen unterbrochenen Versuche weiter fortgeschritten sind.

Beschreibung der Versuche.

0.2 g Guajacol werden in 100 ccm Äther, der durch kräftiges Schütteln mit Wasser feucht gemacht ist, gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 30 g Bleisuperoxyd bei gleicher Temperatur 5 Min. geschüttelt; tiefer gefärbte Lösungen erhält man, wenn man das Bleisuperoxyd durch Wismutsäure (7 g) ersetzt. Diese wurde nach Weinland (Anorganische Präparate) hergestellt, mit Aceton und dann mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die tiefblauen Lösungen filtriert man unter Abkühlung mit einer Kältemischung. Sie halten sich dann einige Zeit; allmählich zersetzen sie sich aber unter Trübung und Abscheidung weißer Flocken, gleichzeitig entfärben sie sich dabei. Beim Abkühlen auf -80° hellen sich die Lösungen stark auf, beim Erwärmen kehrt die tiefere Farbe zurück.

Beim Zufügen von ätherischer Jod-Lösung tritt innerhalb einiger Sekunden unter Zerstörung der blauen Farbe Umschlag nach gelb ein, beim Schütteln mit Thiosulfat entfärbt sich die nunmehr gelbe Lösung. Gegen Säuren sind die Lösungen außerordentlich empfindlich, sie werden dadurch sofort entfärbt, ebenso durch Schütteln mit wäßrigem Ammoniumsulfid. Hydrochinon, Brenzcatechin, Phenyl-hydrazin entfärben ebenfalls augenblicklich; aus dem Hydrochinon wird, soweit sich dies qualitativ feststellen ließ, kein Chinon gebildet. Durch Ligroin-Zusatz färbt sich die Flüssigkeit mehr rötlich unter Ausscheidung von Eis. Dadurch wird eine gelbe Beimengung entfernt, die sich der Lösung auch durch rasches Ausschütteln mit Wasser entziehen läßt. Wenn man die blaue Lösung unter Kohlensäure-Atmo-

sphäre in eine Lösung von Triphenylmethyl einlaufen läßt, so verschwindet die blaue Farbe. Beim Durchschütteln mit wäßriger Jodwasserstoffsäure wird Jod in Freiheit gesetzt, das man mit Thiosulfat bestimmen kann. So ließ sich ermitteln, daß von der angewandten Guajacolmenge nur ein kleiner Teil oxydiert wird. Reduziert man eine blaue Lösung mit Phenyl-hydrazin, schüttelt dann zur Entfernung des Phenyl-hydrazins mit verd. Schwefelsäure, so läßt sich der nach dem Eindampfen des Äthers erhaltene Rückstand, aus dem das Guajacol mit Wasserdampf entfernt war, wieder zu einer blauen Lösung zurückoxydieren.

Oxydation des Hydrochinon-monomethyläthers.

0.2 g des Äthers werden, wie beim Guajacol beschrieben, 1 Min. bei 0° mit einem sehr großen Überschuß von Bleisuperoxyd geschüttelt. Die rein kornblumenblaue Lösung wird beim Abkühlen in Kältemischung bedeutend heller, beim raschen Erwärmen bis zum Siedepunkt des Äthers kehrt die Farbe zurück. Auch bei -20° zersetzt sich die Lösung innerhalb einer Viertelstunde. Von einer Prüfung des Beerschen Gesetzes wurde wegen der Unbeständigkeit der Lösung abgesehen. In allen übrigen Eigenschaften gleicht die Lösung völlig der aus Guajacol erhaltenen.

351. Stefan Goldschmidt und Walter Schmidt: Einwertiger Sauerstoff, II.: Über Phenanthroxyle.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 22. Juli 1922.)

Die allgemeinen Überlegungen, die für die Inangriffnahme der Arbeit maßgebend waren, sind in der voranstehenden Abhandlung angegeben. Diese, im Zusammenhang mit den Erfahrungen, die bei den Äthern der einfachsten Hydrochinone gemacht wurden, ließen es besonders wünschenswert erscheinen, ein Hydrochinon zum Ausgangspunkt zu wählen, das möglichst weitgehend substituiert war und große Neigung zur Oxydation zeigte. Diese Bedingungen erfüllten besonders die mehrkernigen Chinone, das Anthrahydrochinon und das Phenanthrenhydrochinon. Das erstere schied wegen der Desmotropie mit Oxanthranol aus, auch hatte K. H. Meyer bereits gezeigt, daß die Oxydation seines Methyläthers zum Dimethoxy-dianthron¹⁾ führt. Unsere Aufgabe bestand also zunächst

¹⁾ A. 379, 67 [1911].