

Für das erste Element wurde $E = 0.130$ Volt und für das zweite $E = 0.155$ Volt gefunden. Hieraus berechnet sich, daß die Triphenylmethyl-thioglykolsäure in dem verwendeten Alkohol 2.6-mal stärker als Essigsäure ist. Unter der Annahme, daß diese Relation zwischen den beiden Dissoziationskonstanten unabhängig von dem Lösungsmittel sei, würden wir, mit $K = 1.86 \times 10^{-5}$ für Essigsäure in Wasser, $K = 4.8 \times 10^{-5}$ für Triphenylmethyl-thioglykolsäure in Wasser erhalten.

Lund, Chem. Institut (Anorgan. Abteil.) d. Universität, März 1930.

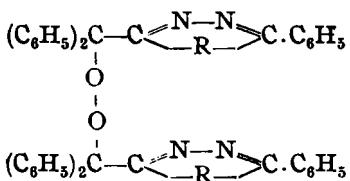
201. Helge Aspelund: Über die Bildung von Ketonen aus Diarylmethyl-peroxyden durch Einwirkung von Schwefelsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie Åbo, Finnland.]

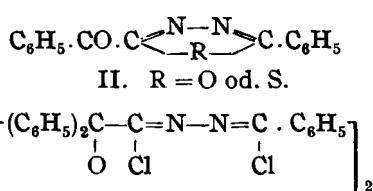
(Eingegangen am 14. April 1930.)

Gomberg hat gezeigt, daß man durch Auflösen des Triphenylmethyl-peroxyds in konz. Schwefelsäure, bzw. in einem Gemisch von dieser Säure und Eisessig, und durch nachheriges Verdünnen der Lösung mit Eiswasser das Triphenyl-carbinol in 80-proz. Ausbeute erhalten kann¹⁾. Bei dem Tritolylmethyl-peroxyd ist es sogar gelungen, das entsprechende Carbinol in einer Ausbeute von 95 % zu gewinnen²⁾. Da sich fast alle analogen Verbindungen aber ziemlich leicht sulfonieren lassen, so erklärt sich vielleicht dadurch die große Schwierigkeit, andere Peroxyde auf diese Weise in Carbinole umzuwandeln.

Bei meinen früheren Untersuchungen über Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff³⁾ habe ich u. a. zwei Peroxyde von der Zusammensetzung I dargestellt. Um ihre Konstitution zu ermitteln, versuchte ich, sie mit Hilfe der



I. R = O od. S.



III.

oben erwähnten Methode in die betreffenden Carbinole umzuwandeln. Dabei konnte ich gut krystallisierende, stickstoff-haltige Stoffe, neben amorphen, sauer reagierenden Substanzen, isolieren. Die so erhaltenen Verbindungen entsprachen jedoch nicht den erwarteten Carbinolen. Ihre Konstitution wurde nicht klargestellt; es schien aber in bezug auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften nicht ausgeschlossen, daß die krystallisierten Stoffe Ketone vom Typus II seien. Durch weitere Versuche ist es mir jetzt gelungen nachzuweisen, daß diese Verbindungen tatsächlich Ketone von der vermuteten Konstitution sind.

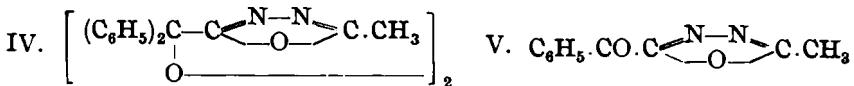
Überraschenderweise erhält man aus dem Peroxyd III, das aus dem Benzoyl-diphenyl-chlor-acethydrazidchlorid erhalten werden kann,

¹⁾ Gomberg, B. 89, 3157 [1900].

²⁾ Gomberg, B. 87, 1630 [1904].

³⁾ Aspelund, Acta Acad. Aboens. Math. et Phys. V 1, S. 65, 79 [1929].

das gleiche Keton, welches aus dem Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-methyl-peroxyd entsteht⁴⁾. Auch das Diphenyl-[methyl-furodiazyl]-



methyl-peroxyd (IV) gibt bei der Aufspaltung das entsprechende Phenyl-[methyl-furodiazyl]-keton (V), und es scheint somit, als ob dieser Zerfall für heterocyclische Diarylmethyl-peroxyde allgemein gültig sei.

Durch Umsetzung mit Hydroxylamin oder Semicarbazid konnte die Carbonylgruppe nachgewiesen werden. Die Konstitution der beiden Furodiazylketone geht ferner aus dem Abbau dieser Verbindungen hervor. Da der Furodiazol-Ring von Chlorwasserstoff in der Wärme unter Hydrolyse leicht aufgespalten wird, und da die so entstandenen sekundären und primären Säure-hydrazide weiter hydrolysiert werden, muß sich bei der vollständigen Hydrolyse der betreffenden Ketone die Benzoylameisensäure, neben anderen Carbonsäuren, bilden. Da die Benzoylameisensäure jedoch in kochender konz. Salzsäure nicht beständig ist, wurde die Hydrolyse in Gegenwart von amalgamiertem Zink als Reduktionsmittel vorgenommen. Nach Steinkopf und Wolfram⁵⁾ entsteht aus der Benzoylameisensäure bei dieser Reduktion Mandelsäure. Diese Säure wurde tatsächlich in ziemlich guter Ausbeute isoliert. Aus dem Phenyl-[phenyl-furodiazyl]-keton wurde außerdem Benzoesäure, aus dem Phenyl-[methyl-furodiazyl]-keton Essigsäure erhalten.

Da der Thiodiazol-Ring gegen Säuren sehr beständig ist, konnte der entsprechende hydrolytische Abbau mit dem Thiodiazylketon nicht vorgenommen werden; dieses Keton ist aber allem Anschein nach ganz analog wie die Furodiazylketone konstituiert.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-[phenyl-furodiazyl]-keton (II, R = O).

2.5 g Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-methyl-peroxyd (I, R = O) wurden mit Eisessig angefeuchtet und in 35 ccm konz. Schwefelsäure unter Kühlung gelöst. Nach etwa 10 Stdn. wurde die rote Lösung auf Eis gegossen. Das ausgeschiedene Produkt wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit etwas Kalilauge versetzt, wobei ein gelbbrauner Niederschlag entstand, der bei Zusatz von mehr Lauge mit gelbbrauner Farbe in Lösung ging. Die ätherische Lösung wurde gewaschen und mit Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieben 0.9 g eines weißen, schön krystallisierten Stoffes. Nach dem Umlösen aus Alkohol schmolz diese Substanz bei 139°. Ausbeute 0.75 g.

0.1320 g Sbst.: 0.3475 g CO₂, 0.0473 g H₂O. — 0.0994 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1097 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 766 mm).

C₁₈H₁₀O₂N₂. Ber. C 72.00, H 4.00, N 11.2. Gef. C 71.80, H 4.01, N 11.53, 11.36.

Der Stoff löst sich leicht in Äther, Eisessig und warmem Alkohol, schwerer in Ligroin.

Aus der obenerwähnten alkalischen Lösung, die mit Äther ausgeschüttelt worden war, fiel beim Ansäuern ein amorphes, gelatinöses Produkt aus.

⁴⁾ Aspelund, B. 63, 1191 [1930].

⁵⁾ A. 430, 113 [1923].

Als das Peroxyd in einer Mischung von gleichen Teilen konz. Schwefelsäure und Eisessig gelöst wurde, verlief die Zersetzung viel langsamer; denn als die Lösung nach 20 Stdn. mit Eis versetzt wurde, konnte noch die Hälfte des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden. Der Rest hatte sich wie oben umgewandelt; Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-carbinol konnte nicht nachgewiesen werden.

Mit Semicarbazid wird ein Semicarbazon, Schmp. 198°, und mit Hydroxylamin ein Oxim, Schmp. 197—198°, erhalten.

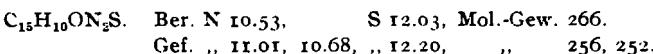
Wenn das aus Benzoyl-diphenyl-chlor-acethydrazidchlorid darstellbare Peroxyd (III) mit Eisessig angefeuchtet und in konz. Schwefelsäure gelöst wird, erhält man eine tiefrote Lösung; zerlegt man diese Lösung nach 3 Stdn. mit Eis, so kann man in der oben erwähnten Weise das Phenyl-[phenyl-furodiazyl]-keton (II, R = O) als Zersetzungsprodukt auch aus diesem Peroxyd isolieren. Schmp. 139°.

Zerfall des Ketons: 0.5 g Phenyl-[phenyl-furodiazyl]-keton wurden nach dem Verfahren von Steinkopf und Wolfram⁶⁾ zur Reduktion von Benzoyl-ameisensäure-ester in der Wärme reduziert. Hierbei wurden über 0.05 g umkristallisierter Mandelsäure erhalten. Schmp. 119°; keine Depression bei der Mischprobe. Außerdem konnte ich 0.06 g reine Benzoësäure isolieren.

Phenyl-[phenyl-thiodiazyl]-keton (II, R = S).

2 g Diphenyl-[phenyl-thiodiazyl]-methyl-peroxyd wurden mit 10 ccm Eisessig versetzt und unter Umrühren allmählich 40 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt. Das Peroxyd löste sich hierbei bedeutend langsamer als das oben erwähnte Furodiazylperoxyd bei gleicher Arbeitsweise. Die braunrote Lösung wurde nach 48 Stdn. auf Eis gegossen; dabei fiel ein gelblicher Stoff aus, der in Äther aufgenommen wurde. Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Kalilauge entstand eine rosafarbige Fällung, die auf Zusatz von Wasser mit brauner Farbe in Lösung ging. Beim Verdampfen der gewaschenen und getrockneten, ätherischen Lösung schied sich ein kristallisierter Stoff (0.550 g) in sehr feinen, verfilzten Nadeln aus; aus Alkohol umkristallisiert, schmolz er bei 129°.

0.1253 g Sbst.: 12.4 ccm N (24°, 758 mm). — 0.1380 g Sbst.: 12.55 ccm N (16°, 769 mm). — 0.1046 g Sbst.: 0.0929 g BaSO₄. — 0.0492, 0.3580 g Sbst. in 18.5 g Benzol: Δ = 0.052°, 0.384°.



Der Stoff löst sich leicht in Äther, Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, schwerer in Ligroin. Aus der mit Äther ausgezogenen, alkalischen Lösung fiel beim Ansäuern ein farbloses, amorphes und gelatinöses Produkt aus.

0.95 g Peroxyd wurden in 5 ccm Alkohol aufgeschlämmt und dann 14 ccm konz. Schwefelsäure unter Kühlung zugefügt. Nach 24 Stdn. wurde die Mischung wie oben aufgearbeitet und dabei 0.3 g Keton (II, R = S) erhalten. Falls das Peroxyd in einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Schwefelsäure gelöst wurde, konnte man nach 2 Stdn. den größten Teil des Peroxyds zurückgewinnen.

⁶⁾ A. 430, 150 [1923].

Phenyl-[phenyl-thiodiazyl]-ketoxim: 0.4 g Keton wurden in Alkohol gelöst und mit einer konz. Lösung von 1.5 Mol. Hydroxylamin-Chlorhydrat in Wasser unter Zugabe von etwas mehr als der berechneten Menge Bicarbonat versetzt. Nach 3-stdg. Kochen wurde die Flüssigkeit abdestilliert und der Rückstand mit Äther versetzt, in welchem sich das unveränderte Keton löste. Der in Äther unlösliche Anteil wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 238° unter Gasentwicklung.

0.0842 g Sbst.: 10.9 ccm N (16°, 769 mm).

$C_{15}H_{11}ON_3S$. Ber. N 14.95. Gef. N 15.20.

Phenyl-[methyl-furodiazyl]-keton (V).

2 g Diphenyl-[methyl-furodiazyl]-methyl-peroxyd (IV)⁷⁾ wurden in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, was 1 Stde. dauerte. Nachdem die Lösung noch 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur gestanden hatte, wurde sie mit wenig Eis zerlegt. Der Niederschlag wurde in Äther aufgenommen und mit Soda geschüttelt. Nachdem die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet war, wurde der Äther verdampft, wobei 0.45 g auskristallisierten. Die Substanz wurde aus verd. Alkohol umgelöst: Schmp. 115—116°. Das Umkristallisieren gelingt auch aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin.

0.1128 g Sbst.: 14.3 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{10}H_8O_2N_2$. Ber. N 14.89. Gef. N 14.74.

Das Keton löst sich leicht in Benzol, Äther und Alkohol, schwerer in Wasser. Es bildet mit Semicarbazid ein Semicarbazon.

Aus der Sodalösung fiel beim Ansäuern eine amorphe Substanz aus. Aus der schwefelsauren Lösung schieden sich nach einiger Zeit durchsichtige, erstarrende Tröpfchen ab, und die Lösung roch nach Essigsäure.

0.2 g Phenyl-[methyl-furodiazyl]-keton wurden nach dem Verfahren von Steinkopf und Wolfram⁸⁾ zur Reduktion von Benzoyl-ameisensäure reduziert. Es wurden dabei Mandelsäure und Essigsäure erhalten.

⁷⁾ Dieses Peroxyd, dessen Darstellung bis jetzt nicht veröffentlicht worden ist, wurde von Prof. K. F. Schmidt und mir bei unseren gemeinsamen Untersuchungen über einige Furodiazol-Verbindungen schon früher dargestellt. Aus *symm.* Acetyl-diphenyl-acethydrazid wurde mit Phosphorpentoxyd das Diphenyl-[methyl-furodiazyl]-methan erhalten. In diesem war der Methan-Wasserstoff durch Brom leicht ersetzbar, und als das Diphenyl-[methyl-furodiazyl]-brom-methan mit Quecksilber in Gegenwart von Sauerstoff enthalogeniert wurde, entstand das erwähnte Peroxyd.

⁸⁾ A. 430, 151 [1923].