

krystallisiert aus Benzol in großen Prismen, die beim Erwärmen oder durch Schlag verpuffen und bei 59° schmelzen. Dieser Ester entfärbt Indigo nur sehr langsam, scheidet aus KJ-Lösungen kein Jod ab und zerfällt beim langen Stehen in Gegenwart von angesäuertem Wasser in Aceton und Terephthalsäure; Spuren von Peroxydverbindungen ließen sich dabei nicht nachweisen.

0.1543 g Sbst.: 0.3386 g CO₂, 0.0914 g H₂O. — Gef. 59.81% C, 6.63% H, ber. 59.55% C, 6.43% H.

Der *n*-Propyl-hydroperoxyd-ester krystallisiert schwer und zerfällt so rasch, daß keine Analyse durchführbar war.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

30. S. S. Medwedew und E. N. Alexejewa: Organische Peroxyde, II. Mitteil.: Über die Reaktion zwischen Benzoyl-hydroperoxyd bzw. Benzoylperoxyd und Triphenyl-methyl.

(Eingegangen am 1. August 1931.)

Es wird fast allgemein angenommen, daß Acyl-hydroperoxyde eine größere Reaktionsfähigkeit aufweisen, als die entsprechenden Diacylperoxyde¹⁾, der Unterschied der beiden Typen der Peroxydverbindungen (ein- bzw. beiderseitig substituierte Wasserstoffperoxyde) liegt aber nicht nur in dem verschiedenen Grad ihrer Reaktionsfähigkeit, sondern auch in der verschiedenen Art und Richtung ihrer Oxydationswirkung. Sollten alle Oxydationsreaktionen der Acyl-hydroperoxyde auf die Abgabe eines Sauerstoffatoms der Peroxydgruppe, —O—O—, an die der Oxydation unterliegende Substanz hinauslaufen, so wären die Reaktionen der Diacylperoxyde mit der Spaltung der —O—O-Gruppe und der Anlagerung verschiedener Atome oder Radikale an symmetrische Teile des Peroxyd-Moleküls verbunden. Die Reaktionen der Diacylperoxyde, die bei relativ hohen Temperaturen verlaufen und sich ziemlich gut dem R-H-Schema²⁾ einordnen lassen, sind mit der Zersetzung des Kohlenstoffskeletts (Abspaltung von CO₂) verbunden.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen und des hohen Interesses für die Chemie der Peroxyde sind aber alle bisher bekannten Reaktionen wenig geeignet, die Unterschiede der Eigenschaften der —O—O-Gruppe in den Peroxyden und Hydroperoxyden erkennen zu lassen, denn diese Reaktionen wurden entweder unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt oder sind relativ kompliziert. Um ein vergleichendes Studium der Eigenschaften und des Verhaltens der Peroxydverbindungen beider Typen durchführen zu können, erschien es daher notwendig, eine Reaktion auszuwählen, die mit Peroxyden und Hydroperoxyden unter gleichen und (zwecks Eliminierung sekundärer Reaktionen, Umgruppierungen usw.) möglichst mäßigen Bedingungen vorgenommen werden konnte, und die zugleich einfach war.

Diesen Anforderungen schien die Reaktion der Peroxydverbindungen mit Hexaphenyl-äthan besonders gut zu entsprechen, und zwar aus folgenden Erwägungen: 1) Da das Hexaphenyl-äthan in Lösungen teilweise dissoziiert

¹⁾ Bacyer, Villiger, B. 33, 1574 [1900]; Freer, Novy, Journ. Amer. chem. Soc. 27, 161, 188 [1902].

²⁾ Gelissen, Hermans, B. 58, 285, 476, 479, 764, 765, 770, 984, 2396 [1925], 59, 63, 662 [1926].

Die anfängliche Vermutung, daß die Substanz, die in erhitztem Naphthalin keine Färbung hervorrief, vielleicht ein nach dem Typus: Hexaphenyl-äthan \rightarrow Benzhydryl-tetraphenyl-methan entstandenes Isomerisationsprodukt darstellte⁵⁾, mußte bald aufgegeben werden, da die neue Substanz ihrem chemischen Verhalten nach fast identisch mit Pentaphenyl-phenoxy-äthan war: bei der Acetylierung gab sie dieselbe Substanz $C_{26}H_{18}O$, und beim Erwärmen zersetzte sie sich unter Bildung von Tetraphenyl-methan. Außerdem mußte das tertiäre Wasserstoffatom in $(C_6H_5)(C_6H_5O)CH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_3$ oder $(C_6H_5)_2(C_6H_5O)C \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$ sich leicht durch Brom ersetzen lassen, was aber nicht zutraf⁶⁾.

Bei der analogen Reaktion zwischen Benzoylperoxyd und Hexaphenyl-äthan entstand kein Triphenylmethylperoxyd; ein Teil des Benzoylperoxyds blieb unverändert, obwohl äquivalente Mengen in Anwendung kamen, und als Reaktionsprodukte traten nur Tetraphenyl-methan und Benzophenon auf. Sehr charakteristisch ist auch, daß die Hauptmenge der Benzoesäure sich erst nach dem Kochen der Reaktionsprodukte mit alkohol. Kalilauge isolieren ließ; hiernach ist zu vermuten, daß durch die Reduktion des Benzoylperoxyds nicht Benzoesäure, sondern Benzoesäure-anhydrid entsteht.

Für das Verständnis des Mechanismus der Oxydationen durch Diacylperoxyde und Acyl-hydroperoxyde ist die Tatsache sehr wesentlich, daß bei der Oxydation von Hexaphenyl-äthan durch Benzoylperoxyd Tetraphenyl-methan und Benzophenon, d. h. die Produkte der thermischen Zersetzung von Pentaphenyl-phenoxy-äthan, gebildet werden; dies beweist die Identität der Umwandlungsformen der Peroxydgruppe in den Diacylperoxyden und Acyl-hydroperoxyden, denn in beiden Fällen läuft die Umwandlung auf die Abspaltung eines Sauerstoffatoms hinaus, läßt aber verschiedene Energie-Inhalte der Peroxydgruppe in beiden Verbindungsreihen vermuten.

Beschreibung der Versuche.

Die Apparatur bestand aus zwei runden Jenaer Kolben, von denen der eine über dem anderen angeordnet und mit ihm durch ein gebogenes Glasrohr verbunden war; durch dieses Rohr floß die Flüssigkeit (Hexaphenyl-äthan in Benzol) aus dem oberen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben unter geringem Druck von reinem Stickstoff in den unteren Kolben, der mit Eiswasser gekühlt wurde und eine Benzol-Lösung von Benzoylperoxyd bzw. -hydroperoxyd enthielt. In der Mitte des Rohres wurde ein Schottisches Glasfilter eingeschaltet. Der Apparat stand mit der Stickstoffquelle derart in Verbindung, daß das Durchleiten gleichzeitig von beiden Seiten des Apparates aus möglich war. Das Hexaphenyl-äthan wurde nach Schlenk⁷⁾ durch die Einwirkung von Kupferbronze auf Triphenyl-chlor-methan dargestellt. Das Benzoyl-hydroperoxyd wurde aus gereinigtem Benzoylperoxyd (de Haen) nach Levy und Lagrabe⁸⁾ durch Einwirkung von Natriumäthylat bereitet und mit Benzol extrahiert.

Vor dem Versuch wurde in den unteren Kolben eine gut getrocknete Benzol-Lösung von Benzoylperoxyd bzw. -hydroperoxyd und in den oberen Kolben Triphenyl-chlor-methan und Kupferbronze eingebracht und dann durch den ganzen Apparat während

⁵⁾ vergl. Wieland, l. c.

⁶⁾ Die Annahme, daß diese Substanz eine Molekülverbindung sei, mußte wegen ihrer großen Beständigkeit aufgegeben werden.

⁷⁾ Der Stickstoff wurde einem Stahlzylinder entnommen und zunächst durch eine mit alkalischer Pyrogallol-Lösung benetzte Kolonne, dann durch alkalische Hydrosulfid-Lösung und eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure geleitet.

⁸⁾ A. 372, 17 [1909].

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 37, 1597 [1925].

2 Stdn. von beiden Seiten her reiner Stickstoff hindurchgeleitet. Danach wurde in den oberen Kolben Benzol durch den Kühler eingegossen, das Gemisch 40 Min. gekocht, abgekühlt und allmählich durch das Filter in die Benzoylperoxyd- bzw. -hydroperoxyd-Lösung hineingedrückt. Das Gemisch wurde hiernach $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. im Stickstoffstrom belassen und dann weiter verarbeitet.

Reaktion zwischen Hexaphenyl-äthan und Benzoyl-hydroperoxyd.

Die Versuche wurden gewöhnlich mit folgenden Mengen angestellt: 1) 11.2 g Triphenyl-chlor-methan (0.04 Mol.) und 17 g Kupferbronze in 90 ccm Benzol, 2) 1.9 g Benzoyl-hydroperoxyd (0.02 Mol.) in 320 ccm Benzol.

Nachdem die Triphenylmethyl-Lösung dem Benzoyl-hydroperoxyd zugesetzt ist, wird die Flüssigkeit, die zunächst eine intensiv orange Färbung zeigt, langsam immer blasser und nimmt, unter vorübergehender grüner Farbe, eine hellgelbe, bei längerem Stehen nicht verschwindende Färbung an. Mit HJ-Lösung konnten keine Peroxyd-Verbindungen mehr nachgewiesen werden. Nach 12 Stdn. schied sich aus der Reaktionslösung ein feinkrystallinischer Niederschlag (0.2—0.5 g) vom Schmp. 183° ab, der als Triphenylmethylperoxyd erkannt wurde (Mischprobe: keine Änderung des Schmp.).

Die Benzol-Lösung wurde 2-mal mit 5-proz. Kalilauge und daraufhin mit Wasser behandelt. Aus der wäßrigen Schicht wurden nach Ansäuern und Ausschütteln mit Äther etwa 2 g Benzoesäure abgeschieden. Nach dem Abdestillieren des Äthers ließen sich im Rückstand irgendwelche anderen Substanzen nicht nachweisen.

Die getrocknete Benzol-Lösung wurde bis zum Beginn der Niederschlags-Abscheidung bei $35-40^{\circ}$ unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Niederschlag (I) stellte eine gelbliche, dem äußeren Aussehen nach amorphe Substanz (2.1—2.5 g) vom Schmp. $205-215^{\circ}$ dar. Um ein farbloses, innerhalb $2-3^{\circ}$ schmelzendes Präparat zu erhalten, wurde das Rohprodukt 3—4-mal in Chloroform (20—30 ccm) gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. Die so gereinigte Substanz schmolz unscharf bei $232-234^{\circ}$; in geschmolzenem Naphthalin wies sie keine verschwindende Färbung auf.

0.1640 g Sbst.: 0.5452 g CO_2 , 0.0908 g H_2O . — 0.0329, 0.0769 g Sbst. in 0.3861, 0.3747 g Campher: $\Delta = 6.5$, 16.0° .

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}$. Ber. C 90.79, H 6.02, Molgew. 502. Gef. C 90.66, H 6.20, Molgew. 511, 513.

Nach der Fällung (I) wurde das Benzol-Filtrat wieder bis zu $\frac{1}{3}$ seines Volumens unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach der Abkühlung fiel aus der Lösung eine gelbliche, feinkrystallinische Substanz (4—4.5 g) (Niederschlag II) aus, die analog (I) durch Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol gereinigt wurde; nach 4-maliger Reinigung schmolz sie bei $236-238^{\circ}$ unter Zersetzung.

0.1480 g Sbst.: 0.4935 g CO_2 , 0.0831 g H_2O .

Pentaphenyl-phenoxy-äthan, $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}$. Ber. C 90.79, H 6.02. Gef. C 90.80, H 6.28.

Beim Erhitzen der Substanz in Naphthalin tritt eine intensiv orangerote Färbung auf, die beim Abkühlen stark zurückgeht; führt man den Versuch in einer Stickstoff-Atmosphäre durch, so kann man das Auftreten und Verschwinden der Färbung viele Male beobachten; an der Luft verschwindet die rote Färbung rasch, und die Lösung nimmt eine grüne, nach dem Abkühlen nicht mehr verschwindende Färbung an. Beim 2 Monate langen Aufbewahren

an der Luft absorbiert die Substanz (II) Sauerstoff und schmilzt dann etwa 100° niedriger als ursprünglich.

0.1558 g Sbst.: 0.4267 g CO₂, 0.0636 g H₂O; gef. 74.85 % C, 4.57 % H, 20.58 % O. Die Ausgangssubstanz enthielt: 90.66 % C, 6.20 % H, 3.14 % O.

Bei langsamem Erwärmen zersetzten sich beide Substanzen (I und II) unter Bildung langer, nadelförmiger, bei 281° schmelzender Krystalle, die als Tetraphenyl-methan identifiziert wurden. Beide Substanzen sind Alkalien und Säuren gegenüber sehr beständig und ihren Eigenschaften nach vom Triphenylmethoxyd¹⁰⁾ und Diphenyl-[triphenylmethyl-4-phenyl]-carbinol, das nach Tschitschibabin¹¹⁾ durch Zerlegung des α -Biom-benzhydryl-tetraphenyl-methans hergestellt wurde, vollkommen verschieden.

Als das Produkt (I) mit Acetanhydrid in Gegenwart von wasser-freiem Natriumacetat erhitzt wurde, bildete sich eine krystallinische Substanz, die der Formel C₇₆H₅₈O entsprach und den Schmp. 255–260° zeigte; sie ist ziemlich gut in Benzol, Chloroform und Pyridin löslich. Die Acetylierung der Substanz II unter gleichen Bedingungen führt ebenfalls zur Formel C₇₆H₅₈O.

0.1122, 0.1337 g Sbst. (I): 0.3792, 0.4530 g CO₂, 0.0611, 0.0718 g H₂O; gef. C 92.20, 92.43, H 6.09, 6.00. — 0.1359 g Sbst. (II): 0.4594 g CO₂, 0.0741 g H₂O; gef. C 92.23, H 6.10. — Ber. für C₇₆H₅₈O: C 92.44, H 5.93.

Die Verbindung II und das Acetylierungsprodukt ließen sich (in Schwefelkohlenstoff + Brom am Licht) nicht bromieren.

Das Filtrat von dem Niederschlag (II) wurde unter vermindertem Druck abgedampft; der Rückstand (etwa 5 g) bildete eine blaßgelbe, harzartige Substanz. Beim Aufbewahren im mit Luft gefüllten Exsiccator wird das Harz fester, und seine Oberfläche bedeckt sich im Laufe der Zeit mit nadelförmigen Krystallen vom Tetraphenyl-methan.

4.8 g dieses Harzes wurden in Alkohol-Lösung mit Semicarbazid-Chlorhydrat und geschmolzenem Natriumacetat behandelt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 0.8 g Benzoesäure ausgeschieden. Die Bildung eines Semicarbazons (Benzophenon) konnte nicht nachgewiesen werden. Mit α -Naphthylisocyanat reagierte das Produkt (I) ebenfalls nicht.

Reaktion zwischen Triphenyl-methyl und Benzoylperoxyd.

In Anwendung kamen: 1) 11.14 g Triphenyl-chlor-methan (0.04 Mol.), 17.0 g frisch reduzierte Kupferbronze in 100 ccm Benzol und 2) 4.86 g Benzoylperoxyd (de Haen) (0.02 Mol.) in 160 ccm Benzol.

Das Verlassen der Triphenylmethyl-Färbung tritt etwas rascher ein als bei der Reaktion mit Benzoyl-hydroperoxyd; im Gemisch bleiben gewöhnlich 25–30 % unverändertes Benzoylperoxyd zurück. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Benzoyl-hydroperoxyd läßt sich keine Bildung von Triphenyl-methylperoxyd beobachten.

Nach der Behandlung mit 5-proz. KOH-Lösung, dem Waschen mit Wasser und Trocknen wurde die Benzol-Lösung unter vermindertem Druck konzentriert. Hierbei krystallisierte eine farblose Substanz (3.8 g) vom Schmp. 275–278° aus, die nach dem Umlösen aus Benzol bei 280° schmolz und fast völlig in langen, glänzenden Nadeln mit violett-grünem Stich sublimierte, die bei 281.5° schmolzen, also Tetraphenyl-methan waren.

¹⁰⁾ Gomberg, B. 46, 225 [1913].

¹¹⁾ B. 37, 4708 [1904].

1) Umkrystallisiert. Stbst. (Schmp. 280°): 0.1244, 0.1140 g Stbst.: 0.4263, 0.3902 g CO₂, 0.0700, 0.0699 g H₂O; gef. C 93.50, 93.40, H 6.86, 6.85. — 2) Sublimiert. Stbst.: 0.1064, 0.1240 g Stbst.: 0.3648, 0.4245 g CO₂, 0.0654, 0.0748 g H₂O; gef. C 93.54, 93.42, H 6.30, 6.72; ber. für Tetraphenyl-methan: C 93.70, H 6.30.

Die Identität der erhaltenen Substanz mit Tetraphenyl-methan wurde ferner durch die Nitrierung mit rauchender Salpetersäure nach Gomberg^{1a)} geprüft. Hierbei wurden gelbe, nadelförmige, bei 330° schmelzende Krystalle von Trinitro-tetraphenylmethan erhalten.

Aus der Benzol-Mutterlauge wurden auf Zusatz von Alkohol noch 3.5 g Tetraphenyl-methan abgeschieden (Schmp. 279°); weitere Mengen Alkohol bewirkten die Ausfällung von Benzoylperoxyd (Schmp. 103°). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben etwa 5 g einer harzartigen, hellgelben Substanz zurück. Diese wurde mit wäßrig-alkohol. Kalilauge erwärmt und die Lösung nach dem Abkühlen mit Äther ausgeschüttelt; der Äther-Auszug wurde getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand, ein hellgelbes, durchsichtiges Harz, in Alkohol aufgelöst; dieser Lösung wurden salzsaures Semicarbazid, Wasser und Natriumacetat hinzugegeben und das Gemisch 6 Stdn. bis zum schwachen Sieden erhitzt. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz das Reaktionsprodukt bei 166° und erwies sich mit dem Semicarbazon des Benzophenons identisch. Durch Ansäuern der wäßrig-alkohol. Lösung wurden 1.75 g Benzoesäure vom Schmp. 121° erhalten.

Nach der Abscheidung des Benzophenon-Semicarbazons wurde der Rückstand mit α -Naphthylisocyanat behandelt; irgendwelche bestimmten Produkte ließen sich aber nicht nachweisen.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

31. N. N. Woroshtzow und J. M. Kogan: Über die Einwirkung der schwefligen Säure und ihrer Salze auf Chinolinderivate (II. Mittel.).

[Aus d. Technologischen Institut zu Moskau.]

(Eingegangen am 9. November 1931.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir darauf hingewiesen, daß bezüglich der Reaktion mit schwefligsauren Salzen die Derivate des 8-Oxy-chinolins sich ähnlich verhalten wie die des α -Naphthols. Es ist nun interessant, zu verfolgen, wie weit diese Ähnlichkeit bei den besonders für die Naphthalin-Derivate charakteristischen Übergängen ihrer Oxyverbindungen in Aminoverbindungen mittels Ammoniumsulfits besteht. Solches Verhalten der Oxyderivate des Naphthalins ist besonders von Bucherer²⁾ experimentell untersucht und von Woroshtzow³⁾ durch die Annahme der Anlagerung des Bisulfit- bzw. Sulfit-Restes an die Ketoform der Naphthole begründet worden. Völlige Analogie zeigen, wie wir nun festgestellt haben, 8- bzw. 6-Oxy-chinolin und 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5). Ebenso wie bei der Naphthalin-Reihe nehmen wir an, daß bei der Aminierung intermediär ein Anlagerungsprodukt entsteht, und zwar lagert sich die

^{1a)} B. 46, 225 [1913].

¹⁾ B. 63, 2354 [1930].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 69, 88 [1904].

³⁾ B. 62, 57 [1929].