

ALFRED RIECHE, ERNST SCHMITZ und PETER DIETRICH

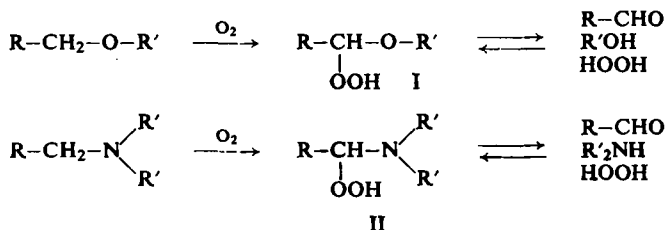
Stickstoffhaltige Peroxyde, III¹⁾**Peroxyde aus stickstoffhaltigen Pseudobasen. Eine Methode zur Identifizierung von Alkylhydroperoxyden**

Aus dem Institut für Organische Chemie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof
(Eingegangen am 29. Mai 1959)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Geeignete substituierte cyclische Immoniumsalze reagieren leicht mit Wasserstoffperoxyd oder Alkylhydroperoxyden, wobei Peroxydderivate der Pseudobasen entstehen. Auch die Pseudobasen selbst oder deren Äther lassen sich für die Reaktion einsetzen. Insbesondere bildet 1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin mit Alkylhydroperoxyden in guter Ausbeute gut kristallisierte Peroxydderivate, die zur Abscheidung und Charakterisierung der Alkylhydroperoxyde dienen können.

Die Untersuchung stickstoffhaltiger Peroxyde ergab sich als Fortsetzung unserer Untersuchungen über Ätherperoxyde. Der Verlauf der Ätherautoxydation ist heute völlig geklärt²⁾. Als erste Stufe der Autoxydation gesättigter Äther bilden sich immer Ätherhydroperoxyde (I). Diese können als Acetalisierungsprodukte einer Carbonylverbindung mit einem Alkohol und einem Molekül Wasserstoffperoxyd aufgefaßt werden. Es ist einerseits möglich, Ätherhydroperoxyde in die drei Komponenten zu spalten, andererseits ist die Synthese von Ätherhydroperoxyden aus Aldehyd, Alkohol und Wasserstoffperoxyd in mehreren Varianten beschrieben worden²⁾.



Überträgt man diese Betrachtungen von den Äthern auf Amine, so läßt sich als Analogon zu einem Ätherhydroperoxyd (I) ein Aminhydroperoxyd (II) formulieren. II sollte einerseits aus einem Amin durch Sauerstoffaufnahme hervorgehen, andererseits müßte es bei Gegenwart von Wasser mit den drei Komponenten Carbonyl-

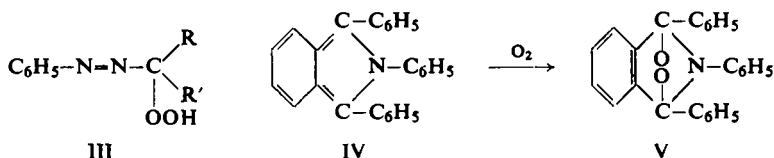
¹⁾ Zugleich XXIII. Mitteil. über Alkylperoxyde; Stickstoffhaltige Peroxyde, II (XXII. Mitteil. über Alkylperoxyde): A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Chem. Ber. **92**, 1212 [1959].

²⁾ Zusammenfassende Darstellung: A. RIECHE, Angew. Chem. **70**, 251 [1958].

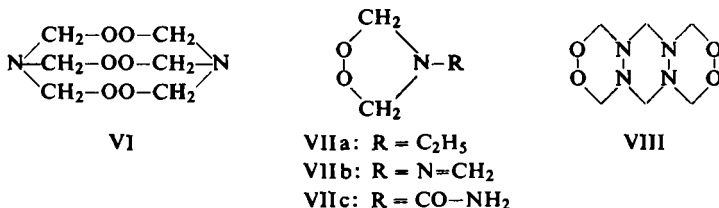
verbindung, Amin und Wasserstoffperoxyd im Gleichgewicht stehen und sich unter geeigneten Bedingungen aus diesen Komponenten aufbauen lassen, was im Prinzip einer Mannich-Reaktion entspräche.

Betrachtet man nicht nur Aminhydroperoxyde der speziellen Formulierung II, sondern allgemein α -Amino-peroxyde mit der Gruppierung $\text{>N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OO}-$, so ist damit ein Gebiet umrissen, dessen Bearbeitung mit einer Untersuchung ADOLF VON BAEYERS³⁾ begann (siehe unten), dessen systematische Bearbeitung aber erst in den letzten Jahren eingesetzt hat⁴⁻⁶⁾.

Durch Autoxydation erhielten erstmals M. BUSCH und W. DIETZ⁷⁾ stickstoffhaltige Peroxyde. Die Konstitution dieser aus Phenylhydrazonen gebildeten Peroxyde klärten erst sehr viel später R. CRIEGEE und G. LOHAUS⁸⁾ im Sinne der Formel III auf. Durch 1,4-Anlagerung von Sauerstoff entsteht aus Triphenyl-isoindol (IV) das Endoperoxyd V⁹⁾.



Über die Photooxydation einfacher Amine berichtete kürzlich G. O. SCHENCK⁵⁾. Danach bildet sich aus Isobutylamin ein Aminhydroperoxyd der Formulierung II mit R = Isopropyl und R' = H. Weitere Untersuchungen wurden mit Pyrrolidin, Atropin, Ephedrin und Nicotin angestellt. Nähere Angaben über die erhaltenen Peroxyde stehen noch aus.



Das zweite Syntheseprinzip von α -Amino-peroxyden, die Kondensation von Carbonylverbindung, Amin und Hydroperoxyd, findet sich erstmalig in der schon zitierten Arbeit von A. v. BAEYER und V. VILLIGER³⁾. Aus Ammoniumsulfat, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd wurde das Hexamethylen-triperoxy-diamin (VI) erhalten. Später stellten C. v. GIRSEWALD und H. SIEGENS¹⁰⁾ aus Äthylamin, Hydrazin beziehungsweise Harnstoff mit Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd Peroxyde her, die sie gemäß VII formulierten. Eine Nacharbeitung der Versuche ergab jedoch, daß diese Peroxyde zwar die Gruppierung $\text{N}-\text{CH}_2-\text{OO}-$ enthalten, daß die Formulierung mit einem peroxydischen Fünfring aber

³⁾ A. v. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 2479 [1900].

⁴⁾ L. HORNER und H. JUNKERMANN, Liebigs Ann. Chem. 591, 53 [1955].

⁵⁾ G. O. SCHENCK, Angew. Chem. 69, 579 [1957].

⁶⁾ A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BAYER, Chem. Ber. 92, 1206 [1959].

⁷⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 3277 [1914].

⁸⁾ Chem. Ber. 84, 219 [1951]; vgl. auch K. H. PAUSACKER, J. chem. Soc. [London] 1950, 3478.

⁹⁾ W. THEILACKER und W. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 605, 43 [1957].

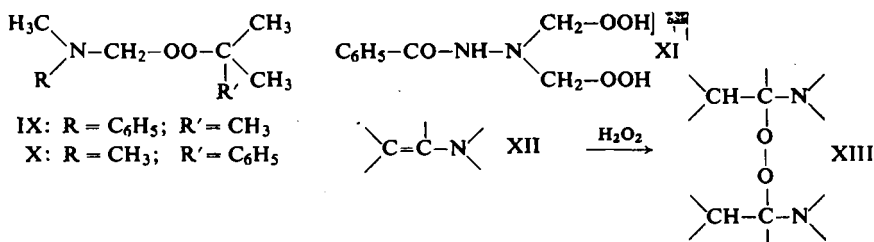
¹⁰⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 492 [1921].

in keinem Falle zutrifft, da die Verbindungen höhere Molekulargewichte haben. Beispielsweise ist die Formel VIIb durch die Konstitution VIII mit dem doppelten Molekulargewicht zu ersetzen¹¹⁾.

Weitere Kondensationsprodukte von Harnstoff mit Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd beschrieb H. KADOWAKI¹²⁾. Auch eine Kondensation von Harnstoff mit Methylglyoxal und Wasserstoffperoxyd ist beobachtet worden¹³⁾.

Im Rahmen von Untersuchungen über radikalischen Angriff auf organische Verbindungen versuchten L. HORNER und H. JUNKERMANN⁴⁾, einerseits Amine in Gegenwart von Radikalbildnern mit Sauerstoff umzusetzen, andererseits die bei dieser Reaktion zu erwartenden Peroxyde synthetisch aus Aminen, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd zu gewinnen. Die weitere Verfolgung beider Bildungswege hat inzwischen zu definierten stickstoffhaltigen Peroxyden geführt¹⁴⁾.

Schließlich führt auch eine kürzlich von M. S. KHARASCH und A. FONO¹⁵⁾ angegebene Peroxydsynthese durch radikalische Verknüpfung von Dimethylanilin und tert.-Butylhydroperoxyd zu einem α -Amino-peroxyd (IX).



Zu ganz ähnlichen Peroxyden führt nun das in der I. Mitteil. dieser Reihe mitgeteilte Verfahren der Umsetzung von Alkylhydroperoxyden mit Formaldehyd und Aminen⁶⁾. Beispielsweise entstand aus Cumol-hydroperoxyd mit Formaldehyd und Dimethylamin das Peroxyd X. Aus geeigneten Komponenten sind auch Amin-hydroperoxyde zu erhalten. So bildet sich aus Benzhydrazid, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd das Bis-hydroperoxyd XI vom Schmp. 110°¹⁶⁾.

Zur Deutung des Reaktionsablaufes der Aminoalkylierung von Alkyl-hydroperoxyden nahmen wir das intermediäre Auftreten des mesomeriestabilisierten Carbenium-Immonium-Kations XIV an. Die weitere Verfolgung dieses Gedankenganges führte zur Auffindung der überraschend glatt erfolgenden Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an α,β -ungesättigte Amine (XII \rightarrow XIII)¹⁾.

REAKTION VON ALKYLHYDROPEROXYDEN MIT PSEUDOBASEN

Es war auf Grund der Allgemeingültigkeit der Reaktion von mesomeriestabilisierten Carbenium-Ionen mit Wasserstoffperoxyd oder Alkylhydroperoxyden⁶⁾ zu erwarten, daß auch die den Pseudobasen zugrunde liegenden mesomeren Kationen in gleicher

11) E. SCHMITZ, Vortrag auf der Südwestdeutschen Chemiedozententagung in Tübingen am 24. 4. 1959. Referat: Angew. Chem. 71, 384 [1959].

12) Bull. chem. Soc. Japan 11, 248 [1936].

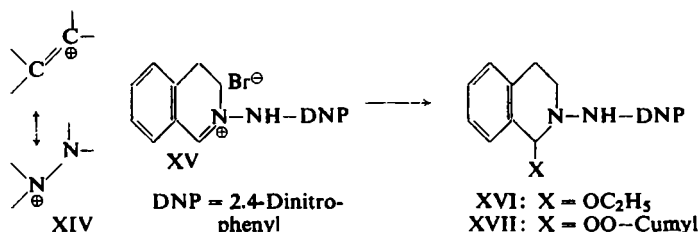
13) L. SEEKLES, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 77 [1927].

14) L. HORNER und K. H. KNAPP, Liebigs Ann. Chem. 622, 79 [1959].

15) J. org. Chemistry 24, 72 [1959].

16) E. SCHMITZ, unveröffentlichte Versuche.

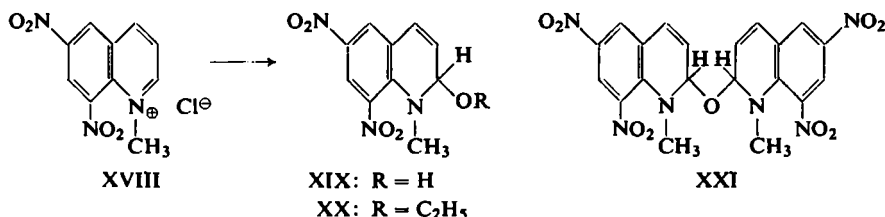
Weise reagieren würden. Die folgende Beobachtung ermutigte uns zur Untersuchung dieser Reaktion.



Bei Untersuchungen in der Isochinolinreihe¹⁷⁾ hatte sich gezeigt, daß das Immoniumsalz XV in alkoholischer Lösung mit größter Leichtigkeit Äther der Pseudobase (XVI) bildete. Gab man nun das Salz XV zu einer Mischung von Äthanol und Cumolhydroperoxyd, so fiel bei Gegenwart von etwas Pyridin innerhalb einer Minute in guter Ausbeute ein kristallines Peroxyd (XVII) aus.

Die überaus glatte Bildung des Peroxydes XVII veranlaßte uns, die Untersuchung auf weitere Pseudobasen auszudehnen. Die Neigung verschiedener stickstoffhaltiger Heterocyclen zur Ausbildung von Pseudobasen ist gründlich untersucht worden¹⁸⁾. Die Neigung, Pseudobasen oder deren Derivate zu bilden, nimmt zu, wenn der aromatische Charakter des Ringsystems abnimmt, da in der Pseudobase das aromatische System aufgehoben ist; beispielsweise beim Übergang von XVIII in XIX. Während in der Pyridinreihe keine beständigen Pseudobasen auftreten, nimmt deren Beständigkeit zu, wenn man zur Chinolin-, Isochinolin- und schließlich zur Acridinreihe übergeht.

Über den Einfluß von Substituenten auf die Beständigkeit von Pseudobasen liegen noch keine systematischen Untersuchungen vor. Dagegen fanden wir bei der Durchsicht der Literatur Einzelbeobachtungen über beständige Pseudobasen, vorzugsweise bei hochnitrierten Verbindungen. Wir gingen von der Arbeitshypothese aus, daß Pseudobasen, die sich leicht mit Alkoholen veräthern, auch mit Alkylhydroperoxyden glatt Kondensationsreaktionen eingehen müßten.



Eine Verbindung, die die angeführten Kriterien mit einer guten Kristallisationstendenz aller Derivate verband, fanden wir im *N*-Methyl-6,8-dinitro-chinoliniumchlorid (XVIII). XVIII ist durch Skraupsche Synthese aus 2,4-Dinitranilin leicht zu-

¹⁷⁾ E. SCHMITZ, Chem. Ber. 91, 1495 [1958].

¹⁸⁾ Ausführliche Darstellung und Literaturzusammenstellung: F. KRÖHNKE und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 600, 176 [1956].

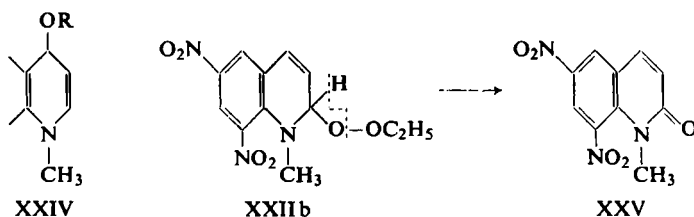
Diese Reaktion verlief über Erwarten glatt. Beim Vereinigen einer wäßrigen Lösung von XVIII mit tert.-Butylhydroperoxyd bildete sich innerhalb kürzester Zeit in 98-proz. Ausbeute ein kristallines Peroxyd (XXIIi).

Die Umsetzung mit dem Alkylhydroperoxyd erfolgte derartig schnell, daß wir zunächst an einer homöopolaren Bindung zweifelten und eine salzartige Struktur des Reaktionsproduktes in Betracht zogen. Die Frage ließ sich mit Hilfe der UV-Spektren entscheiden.

In der Abbildung sind die UV-Spektren des Immoniumsalzes XVIII, des Verätherungsproduktes der Pseudobase (XX, CH₃ statt C₂H₅) und des peroxydischen Reaktionsproduktes XXIIi gegenübergestellt. Man erkennt, daß das Peroxyd XXIIi wesentlich längerwellig absorbiert als das Salz XVIII. Seine Absorption entspricht in Lage und Höhe des langwelligs Maximums genau der Absorption des Methyläthers der Pseudobase. Eine salzartige Konstitution entsprechend XVIII kommt also für das Peroxyd nicht in Betracht.

Für die Pseudobase XIX und ihre Verätherungsprodukte ist bisher ohne Beweis die 2-Stellung der Substituenten am Chinolinring angenommen worden, obwohl grundsätzlich auch die 4-Stellung (XXIV) in Betracht gezogen werden muß. An dem Kondensationsprodukt der Pseudobase mit Äthylhydroperoxyd (XXIIb) gelang uns der Beweis, daß die Äthylperoxygruppe die 2-Stellung einnimmt.

Das Peroxyd XXIIb spaltet beim Behandeln mit Pyridin Äthanol ab und geht in ein Lactam über. Nach N. KÖRNBLUM und H. E. DeLAMARE²⁰⁾ verläuft aber die alkalische Zersetzung eines Peroxyds zur Carbonylverbindung in der Weise, daß der



Wasserstoff als Proton und der Alkoxyrest als Anion abgespalten wird, wie es bei der Verbindung XXIIb durch Striche angedeutet ist. Entscheidend ist, daß bei dieser Art der Zersetzung die C—O-Bindung nicht gelöst wird. Die Carbonylgruppe muß die gleiche Stellung im Ring einnehmen, die vorher die Peroxydgruppe innehatte. Die Konstitution des Lactams XXV ist nun dadurch gesichert, daß es durch Nitrierung in ein *N*-Methyl-trinitro-chinolon-(2) übergeht, das schon früher durch Nitrierung von *N*-Methyl-chinolon-(2) erhalten worden ist²¹⁾. Damit ist aber auch die 2-Stellung des Peroxydrestes in XXIIb gesichert.

Zur präparativen Gewinnung von XXV empfiehlt es sich, die wäßrige Lösung des Salzes XVIII mit Perhydrol und Fyridin zu versetzen. Dabei wird XXV in 88-proz. Ausbeute erhalten.

²⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 880 [1951]; siehe auch: R. P. BELL und A. G. McDOUGALL, J. chem. Soc. [London] 1958, 1697.

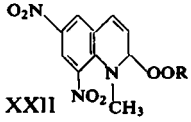
²¹⁾ A. KAUFMANN und V. P. DE PETHERD, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 336 [1917].

BILDUNG VON PEROXYD-DERIVATEN DER PSEUDOBASE
ALS MITTEL ZUR CHARAKTERISIERUNG VON ALKYLHYDROPEROXYDEN

Die rasche und vollständige Reaktion des Salzes XVIII mit tert.-Butyl- und mit Äthylhydroperoxyd deutete die Möglichkeit an, diese Reaktion zur Charakterisierung von Alkylhydroperoxyden heranzuziehen. Die Gewinnung kristalliner Derivate aus Alkylhydroperoxyden ist bisher noch nicht befriedigend gelöst, die Abscheidung von Alkylhydroperoxyden aus Lösungen in Form von Derivaten ist überhaupt noch nicht möglich.

Beispielsweise ist die Acylierung auf die beständigen tertiären Alkylhydroperoxyde beschränkt²²⁾, die zudem stark angereichert vorliegen müssen. In Einzelfällen ist zur Derivatbildung die Reaktion mit Tritylchlorid²³⁾ und von Xanthidrol oder Triphenyl-carbinol²⁴⁾ herangezogen worden. In vielen Fällen mußte aber mangels eines geeigneten Verfahrens auf die Derivatbildung überhaupt verzichtet werden. Sogar bei der Ausarbeitung neuer Herstellungsverfahren für Alkylhydroperoxyde unterblieb die Charakterisierung, oft auch die Isolierung der erhaltenen Peroxyde²⁵⁾. Die Identifizierung der Peroxyde beschränkte sich oft auf die Reaktion mit Jodid²⁶⁾ und auf die Charakterisierung der Reduktionsprodukte²⁷⁾.

Peroxydderivate der Pseudobase XIX

Alkylhydroperoxyd R—OOH R =	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	
Methyl	98	95	XXII a
Äthyl	87	109—110	b
n-Propyl	73	87—88	c
n-Butyl	70	49—51	d
n-Amyl	83	55—56	e
n-Hexyl	85	28—30	f
Cumyl	92	109—110	g
p-NO ₂ -Cumyl	85	127—128	h
tert.-Butyl	98	131—132	i
Isochromanyl-(1)	47	118.5—120.5	j
Benzyl	100	125.5—127	k
Cyclohexyl	94	91—92	l
Tetrahydrofuryl-(2)	67	105	m

Wir setzten nun eine größere Anzahl von Alkylhydroperoxyden mit dem Salz XVIII oder seinen Abkömmlingen um. Die wasserlöslichen einfachen Alkylhydroperoxyde wurden einfach mit einer wäßrigen Lösung des Salzes XVIII vereinigt. Wasserunlösliche Hydroperoxyde wurden in ätherischer oder benzolischer Lösung mit dem Äthyläther der Pseudobase (XX) in Gegenwart von Eisessig zur Reaktion gebracht.

²²⁾ R. CRIEGEE, in Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VIII, S. 53, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1952.

²³⁾ K. ZIEGLER und P. HERTE, Liebigs Ann. Chem. **551**, 206 [1942].

²⁴⁾ A. G. DAVIES und R. FELD, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2200; A. G. DAVIES, R. v. FOSTER und A. M. WHITE, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4669.

²⁵⁾ CH. WALLING und S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6032 [1955]; R. HÜTTEL, H. SCHMID und H. ROSS, Chem. Ber. **92**, 699 [1959].

²⁶⁾ Z. B.: G. R. A. JOHNSON und J. WEISS, Chem. and Ind. **1955**, 358.

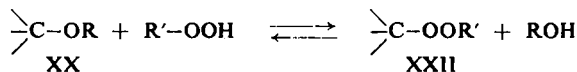
²⁷⁾ E. H. FARMER und D. A. SUTTON, J. chem. Soc. [London] **1946**, 10.

Die Umsetzung war stets bei Raumtemperatur nach etwa zwei Minuten vollständig. Über die Ergebnisse unterrichtet die Tabelle.

Die Ausbeuten sind in fast allen Fällen gut, manchmal fast quantitativ. Beispielsweise ist das sehr empfindliche Benzylhydroperoxyd glatt in ein Derivat (XXIIk) überführbar. Auch die Ätherhydroperoxyde Isochromanyl-(1)-hydroperoxyd und Tetrahydrofuryl-(2)-hydroperoxyd geben die Derivate XXIIj und XXIIm in befriedigenden Ausbeuten. Bemerkenswert ist, daß die Peroxydderivate scharfe, charakteristische Schmelzpunkte haben, während man sonst in der Peroxydchemie oft nur uncharakteristische Zersetzungspunkte in einem Bereich hat, in dem die Peroxydgruppierung nicht mehr stabil ist.

Die Peroxyde XXII sind leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther. Im Dunkeln aufbewahrt, sind sie mehrere Monate praktisch unzersetzt haltbar. Mit Säuren lassen sie sich in Immoniumsalz (entspr. XVIII) und Hydroperoxyd spalten. Der aktive Sauerstoff ließ sich in Eisessig jodometrisch bestimmen. Wegen der starken Eigenfarbe des entstehenden Jodmethylats entspr. XVIII wurde das ausgeschiedene Jod potentiometrisch titriert.

Für die große Bildungstendenz der Peroxyde XXII spricht die Tatsache, daß das Gleichgewicht



ganz auf der rechten Seite liegt. Erwärmt man den Äthyläther der Pseudobase (XX) mit Cumolhydroperoxyd in einem indifferenten Lösungsmittel kurze Zeit auf 75°, so kann man das Peroxyd XXIIg in 87-proz. Ausbeute isolieren. Ähnlich günstige Gleichgewichtslagen der Peroxydbildung hatten wir schon früher bei der Umacetalisierung von Acetalen²⁸⁾ und bei der Umesterung von Orthoestern²⁹⁾ mit Alkylhydroperoxyden beobachtet.

Die Trennung Wasserstoffperoxyd/Alkylhydroperoxyd gelang uns auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit der Peroxyde XXII und XXIII. Die Peroxydderivate von Wasserstoffperoxyd und tert.-Butylhydroperoxyd wurden aus einer Mischung in jeweils etwa 80-proz. Ausbeute isoliert.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit dem 1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin (XX) ein Reagenz aufgefunden wurde, das sich allgemein zur Abscheidung und Charakterisierung von Alkylhydroperoxyden eignet. Das Reagenz ist nicht nur auf die stabilen tertiären, sondern auch auf die weniger beständigen primären und sekundären Alkylhydroperoxyde anwendbar.

VERSUCHE IN DER ISOCHINOLINREIHE

Um den Anwendungsbereich der neuen Reaktion abzutasten, stellten wir einige Versuche in der Isochinolinreihe an. Aus Isochinolin und 2.4-Dinitro-chlorbenzol läßt sich eine recht stabile Pseudobase (XXVIa) herstellen³⁰⁾, die sich mit Alkoholen

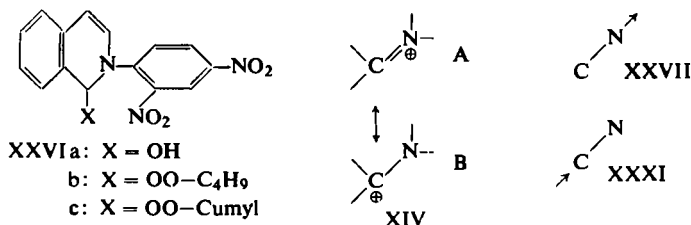
²⁸⁾ A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1225 [1957].

²⁹⁾ A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Chem. Ber. 91, 1942 [1958].

³⁰⁾ TH. ZINCKE und G. WEISSPFENNIG, Liebigs Ann. Chem. 396, 113 [1913].

leicht veräthert. Beim Erwärmen der Pseudobase XXVIa mit ätherischen Lösungen von tert.-Butylhydroperoxyd bzw. Cumolhydroperoxyd erhielten wir die Peroxyde XXVIb und XXVIc in 78- bzw. 56-proz. Ausbeute.

Die Pseudobasen, die sich mit Alkylhydroperoxyden umsetzen, besitzen ein gemeinsames Kennzeichen: Sie tragen jeweils mehrere Nitrogruppen im Molekül (XV, XIX, XXVIa). Wie eingangs bereits erwähnt, liegt den Pseudobasen ein mesomeres Carbenium-Immonium-Kation XIV zugrunde. Die Pseudobasen und die von ihnen abgeleiteten Derivate sind Abkömmlinge der Grenzform XIVB. Die Grenzform B geht aus der Grenzform A hervor, indem eines der C und N gemeinsamen Elektronen-paare zum Stickstoff hin verlagert wird.



Es leuchtet nun ohne weiteres ein, daß stark elektronenanziehende Substituenten wie Nitrogruppen den Schwerpunkt der Mesomerie in Richtung auf die Grenzform B verschieben. Damit wird die Bildung von Derivaten der Grenzform B erleichtert. Man sieht bei Betrachtung der Formeln XV, XIX und XXVIa, daß die Nitrogruppen derart im Molekül angeordnet sind, daß sie Elektronen vom Kohlenstoff in Richtung auf den Stickstoff hin abziehen (XXVII).

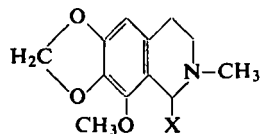
Nun existiert aber noch eine zweite Gruppe von beständigen Pseudobasen, die keine elektronenanziehenden Substituenten tragen. Es sind Verbindungen vom Typ des Hydrastinins oder Cotarnins (XXVIIIa). Die Hydroxylgruppe des Cotarnins wird leicht veräthert³¹⁾. Wir stellten durch Verätherung mit tert.-Butylhydroperoxyd das Peroxyd XXVIIIb her³²⁾.

Es erhebt sich die Frage, warum das Cotarnin in seinen Reaktionen sich den mehrfach nitrierten Verbindungen so ähnlich verhält und trotz des Fehlens elektronenanziehender Gruppen leicht Derivate der Pseudobase liefert. Einmal braucht bei der Bildung des Cotarnins aus seinen Salzen kein aromatisches System aufgehoben zu werden, denn der stickstoffhaltige Ring ist teilweise hydriert. Das kann aber nicht der einzige Grund sein, denn der unsubstituierte Grundkörper des Cotarnins, das 1-Hydroxy-2-methyl-tetrahydro-isochinolin (XXIX), bildet weder mit Alkoholen Äther noch mit Alkylhydroperoxyden Peroxydderivate. Offensichtlich spielt auch beim Cotarnin die Kernsubstitution eine Rolle. Betrachtet man wieder das mesomere Carbenium-Immonium-Kation XIV, so erkennt man, daß eine Begünstigung der Carbenium-Grenzform B nicht nur durch einen Elektronenzug auf den Stickstoff hin, sondern auch durch einen Elektronendruck geeigneter Substituenten auf den

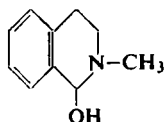
³¹⁾ M. FREUND, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 380 [1900].

³²⁾ Die Bildung eines Peroxydes aus Cotarnin und Wasserstoffperoxyd hat bereits M. FREUND beobachtet, l.c.³¹⁾.

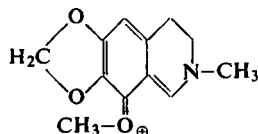
Kohlenstoff hin erreicht werden kann (schematisch dargestellt in XXXI). Offensichtlich wirkt im Cotarnin die Alkoxy-Substitution in dem Sinne, daß sie durch Abgabe von Elektronen an den Kohlenstoff den Schwerpunkt der Mesomerie XIV zugunsten der Grenzform B verschiebt (XXX).



XXVIII a: X = OH

b: X = OO-C₄H₉

XXIX



XXX

Je nach ihrer Stellung im Molekül können also sowohl elektronenanziehende Substituenten als auch elektronenliefernde Substituenten die Fähigkeit einer Pseudobase zu Kondensationsreaktionen im gleichen Sinne beeinflussen.

Frl. KARIN BÖLCKE danken wir für experimentelle Mitarbeit.

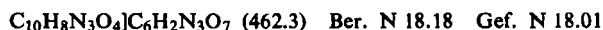
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

6.8-Dinitro-chinolin³³⁾: Man vermischte unter Kühlung 72.5 g *Glycerin* ($d = 1.24$) und 150 g konz. Schwefelsäure. Dann trug man ein pulverisiertes Gemisch von 100 g 2.4-Dinitro-anilin und 110 g *Arsen(V)-oxyd* ein. Anschließend wurde unter Rühren auf dem Ölbad erhitzt. Ab 140° (Badtemperatur) wurde das Reaktionsgemisch dünnflüssig und zunehmend dunkler. Zwischen 150 und 160° setzte die Hauptreaktion unter Aufschäumen ein. Man entfernte das Ölbad und stellte das Rühren ein. Nach Abflauen der Reaktion erhitzte man noch 2 Stdn. auf 170–175° und goß nach dem Erkalten auf Eis. Man neutralisierte mit konz. Ammoniaklösung, ließ über Nacht stehen, und saugte die ausgefallene Mischung von 6.8-Dinitro-chinolin, *Arsen(III)-oxyd* und Zersetzungsprodukten ab. Nach Trocknen bei 120° extrahierte man 16 Stdn. lang im Soxhlet-Apparat mit Chloroform. Das nach Abdestillieren des Chloroforms erhaltene Rohprodukt wurde in 800 ccm 6 *n* HCl bei 50–60° gelöst, mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Durch Zugabe von festem Natriumcarbonat fällte man das 6.8-Dinitro-chinolin aus und kristallisierte aus Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle um. Ausb. 75 g (63% d. Th.), Schmp. 153° (Lit.³³⁾: 154.5°).

1-Methyl-6.8-dinitro-2-hydroxy-1.2-dihydro-chinolin (Pseudobase XIX): Eine Mischung von 43.6 g 6.8-Dinitro-chinolin und 26 g *Dimethylsulfat* wurde im Ölbad auf 140° erhitzt. Die Reaktion setzte nach Verflüssigung des Gemisches unter leichtem Aufschäumen und Verfärbung ein. Man hielt 1/2 Stde. auf 140°, löste nach dem Erkalten in 100 ccm Wasser, kochte mit Aktivkohle auf und filtrierte.

Das Filtrat wurde mit Wasser (0.5 l) verdünnt und mit verd. Ammoniaklösung unter Rühren langsam auf p_H 6–7 gebracht. Der hellgelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute an XIX praktisch quantitativ; Schmp. 124–126° (Dioxan/Wasser) (Lit.¹⁹⁾: 114°).

Das aus XIX in Eisessig hergestellte *Pikrat* zeigte nach Umkristallisieren aus *n*-Butanol den Zers.-P. 187°.



³³⁾ Vgl. G. C. A. VAN DORP, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **23**, 319 [1904].

1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin (XX): 25 g XIX wurden mit 400 ccm Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle aufgekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten kristallisierte der Äthyläther XX in derben, hellgelben Nadeln aus. Ausb. 89% d. Th., Schmp. 124° (Lit.¹⁹⁾: 124°).

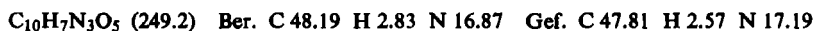
1-Methyl-6.8-dinitro-chinolinium-chlorid (XVIII): 5 g XX wurden in einer Mischung von 60 ccm Chloroform und 60 ccm Äther gelöst. In die Lösung leitete man trockenen Chlorwasserstoff bis zum Verschwinden der gelben Farbe ein. Das ausgeschiedene farblose Salz wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und über Ätzkali getrocknet. Ausb. quantitativ, Zers.-P. 188° (Lit.¹⁹⁾: 203°).



1-Methyl-6.8-dinitro-chinolon-(2) (XXV):

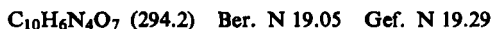
a) aus dem Peroxyd XXIIb: 0.59 g XXIIb wurden in 2 ccm Pyridin kalt gelöst. Die Lösung färbte sich bei 1 stdg. Stehenlassen von Gelb über Orange nach Rot. Durch Verdünnen mit Wasser wurde ein bräunlicher Festkörper gefällt, der bald kristallin wurde. Ausb. 0.45 g (90% d. Th.), Schmp. 198°, nach Umkristallisieren aus Dioxan/Wasser Schmp. 204–206°.

b) aus der Pseudobase XIX: 5 g XIX wurden in 30 ccm 2 n H₂SO₄ gelöst. Nach Filtration gab man 5 ccm Perhydrol zu, dann allmählich 5 ccm Pyridin, wobei unter Erwärmung auf 40° Reaktion eintrat. Das Chinolon XXV wurde nach den Angaben des vorstehenden Versuches isoliert und gereinigt. Feine gelblich-weiße Nadeln, die unter Lichtausschluß aufbewahrt wurden. Schmp. 205°, keine Schmp.-Depression mit dem nach a) hergestellten Produkt. Ausb. 88% d. Th.



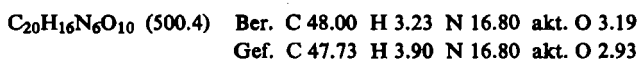
Mol.-Gew. 252 (kryoskop. in Dioxan)

Nitrierung des 1-Methyl-6.8-dinitro-chinolons-(2) (XXV): 1.2 g XXV wurden unter Umrühren in ein eisgekühltes Gemisch von 2 ccm Salpetersäure (d 1.52) und 3 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Anschließend erhitze man das Gemisch langsam auf 100° und hielt 2 Stdn. bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten goß man auf Eis und erhielt durch Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton 1.24 g Nitrierungsprodukt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dioxan/Wasser erhielt man gelbliche Nadeln vom Schmp. 213°. Das Produkt gab keine Schmp.-Depression mit einem durch Nitrierung von 1-Methyl-chinolon-(2) hergestellten²¹⁾ 1-Methyl-3.6.8-trinitro-chinolon-(2) vom Schmp. 214–215°.



Peroxydderivate der Pseudobase XIX

Bis-[1-methyl-6.8-dinitro-1.2-dihydro-chinolyl-(2)]-peroxyd (XXIII): Die Lösung von 2.8 g Äthyläther XX in 30 ccm 80-proz. Essigsäure ließ man innerhalb von 10 Min. zu 20 ccm 10-proz. Wasserstoffperoxyd zutropfen. Der ausgefallene hellgelbe Niederschlag wurde abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei Raumtemperatur/1 Torr zeigte die amorphe Substanz den Zers.-P. 128°. Ausb. 2.48 g (96% d. Th.). Die Substanz war in allen Lösungsmitteln außer Dimethylformamid unlöslich. Die in Dimethylformamid ausgeführte Probe mit Blei(IV)-acetat ergab keine Gasentwicklung.



1-Methyl-6.8-dinitro-2-alkylperoxy-1.2-dihydro-chinolin (XXIIa-m), allgemeine Arbeitsweise: 4.18 g feingepulverter Äthyläther XX (0.015 Mol) wurden bei ca. 70° in 50 ccm 80 bis 100-proz. Essigsäure gelöst. Nach dem Erkalten versetzte man mit einer Lösung von 0.01 Mol

des jeweiligen *Alkylhydroperoxyds* in 50 ccm Äther. Man schüttelte um und gab nach 2 Min. so viel Wasser zu, daß sich zwei Schichten bildeten. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt, die wäßrige Schicht zweimal ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck brachte man den Rückstand durch Anreiben mit Äther/Petroläther zur Kristallisation. Man trocknete i. Vak. über Paraffin.

Wenn die gebildeten *Peroxyde* in Äther schwerlöslich waren, wurde Benzol als Lösungsmittel verwendet.

Zur Reinigung wurden die *Peroxyde XXII* in wenig Äther oder Benzol gelöst. Nach Zugabe von Petroläther ließ man bei 0° auskristallisieren. Einmaliges Umkristallisieren war in allen Fällen ausreichend. Die Verbindungen wurden vor Licht geschützt aufbewahrt.

Jodometrisch ließen sich in allen Fällen 90–95% des aktiven Sauerstoffs erfassen (Endpunktsanzeige potentiometrisch).

„Umacetalisierung“ des Äthyläthers *XX* mit Cumolhydroperoxyd: 2.8 g *XX* (0.01 Mol) wurden in 30 ccm Dibutyläther mit 1.52 g Cumolhydroperoxyd (0.01 Mol) unter Erwärmen auf 75° gelöst. Man ließ erkalten und gab die Lösung zu 100 ccm Petroläther. Der abgeschiedene Festkörper wurde bald kristallin und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther den Schmp. 106–107°. Die Mischprobe mit *XXIIg* ergab keine Schmp.-Depression. Ausb. 3.4 g (87% d. Th.). Akt. O Ber. 4.16 Gef. 3.95.

Nachweis von *tert.-Butylhydroperoxyd* in geringer Konzentration (a) und in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd (b):

a) 0.5 g Äthyläther *XX* in 10 ccm 80-proz. Essigsäure und 0.135 g einer Mischung von *tert.-Butylhydroperoxyd* und *Di-tert.-butyl-peroxyd* im Verhältnis 2:1 wurden in 50 ccm Äther nach der allgemeinen Arbeitsweise umgesetzt. Man erhielt *XXIIIi* in 93-proz. Ausbeute.

b) Aus einer Mischung von 0.24 g *tert.-Butylhydroperoxyd* (0.025 Mol) und 0.1 g 80-proz. Wasserstoffperoxyd (0.025 Mol), gelöst in 35 ccm Benzol, wurden nach der üblichen Umsetzung mit 3.12 g *XX* in 35 ccm 80-proz. Essigsäure durch Verdünnen mit Wasser 0.98 g *dimeres Peroxyd XXIII* erhalten. Schmp. 117–120° (Zers.), Ausb. 81% d. Th. Aus der benzolischen Lösung erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung das *Peroxyd XXIIIi* in 78-proz. Ausbeute mit dem Rohschmelzpunkt 122.5–125°.

Versuche in der Isochinolinreihe

1-Cumylperoxy-2-[2.4-dinitro-anilino]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (XVII): Zu einer Mischung von 6 ccm Cumolhydroperoxyd, 0.75 ccm Pyridin und 100 ccm absol. Äthanol gab man auf einmal 3 g *2-[2.4-Dinitro-anilino]-3.4-dihydro-isochinolinium-bromid (XV)*¹⁷⁾. Bei kräftigem Umschütteln ging das Salz größtenteils in Lösung. Nach einer Minute begann die Kristallisation des *Peroxyds XVII*. Ausb. 3 g, entspr. 84% d. Th. Umkristallisiert wurde aus Äther. Orangefarbene Kristalle vom Schmp. 149–152°.

$C_{24}H_{24}N_4O_6$ (464.5) Ber. C 62.06 H 5.20 N 12.07 Gef. C 62.24 H 5.00 N 11.97

1-tert.-Butylperoxy-2-[2.4-dinitro-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin (XXVIb): 1.5 g *Pseudobase XXVIa*³⁰⁾ und 0.5 g *tert.-Butylhydroperoxyd* wurden in 60 ccm Äther 20 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren ungelöster Anteile wurde die rote Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht. Aus dem Rückstand kristallisierten 1.4 g *XXVIb* (78% d. Th.) vom Schmp. 120–122°. Durch Umkristallisieren aus wenig Essigester und viel Petroläther erhielt man derbe, kurze, rotorangefarbene Nadeln vom Schmp. 126–127° (Zers.).

$C_{19}H_{19}N_3O_6$ (385.4) Ber. N 10.91 akt. O 4.15 Gef. N 11.18 akt. O 4.14

Übersicht über die aus XX hergestellten 1-Methyl-6,8-dinitro-2-alkylperoxy-1,2-dihydro-chinoline (XXIIa-m)

Eingesetztes Alkyldiätherperoxyd ROOH; R =	Mol.-Verh. ROOH:XX	Lösungsmittel Ä = Äther, B = Benzol	Erhaltenes Peroxyd	Kristallform	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
CH ₃ ³⁴⁾	1:2	B	XXIIa	derbe gelbe Nadeln	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₆ (281.2)	Ber. 46.98 3.94 14.94 Gef. 46.67 3.81 14.90
C ₂ H ₅ ³⁴⁾	1:1.5	B	XXIIb	gelbe Nadeln in Büscheln	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₆ (295.2)	Ber. 48.83 4.43 14.24 Gef. 48.68 4.65 14.40
n-C ₃ H ₇ ³⁵⁾	1:1	Ä	XXIIc	hellgelbe Nadeln	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₆ (309.3)	Ber. 50.48 4.89 13.59 Gef. 50.62 5.01 13.45
n-Butyl ³⁵⁾	1:1	Ä	XXIId	gelbe Nadeln	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₆ (323.3)	Ber. 52.01 5.30 13.00 Gef. 51.77 5.19 12.97
n-Amyl ³⁵⁾	1:1	Ä	XXIIe	gelbe Nadeln	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₆ (337.3)	Ber. 53.41 5.68 12.46 Gef. 53.14 5.49 12.63
n-Hexyl ³⁵⁾	1:1	Ä	XXII f	feine hellgelbe Nadeln	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₆ (351.4)	Ber. 54.70 6.03 11.96 Gef. 54.48 5.70 12.17
Cumyl	1:1.5	Ä	XXII g	rhomboedrische Blättchen	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₆ (385.4)	Ber. 59.21 4.97 10.91 Gef. 59.50 5.19 10.90
p-Nitro-cumyl	1:1	B	XXII h	gelbe Nadeln	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O ₈ (430.4)	Ber. 53.02 4.22 13.02 Gef. 53.08 4.39 12.88
tert.-Butyl	1:1.5	B	XXII i	gelbe Nadeln	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₆ (323.3)	Ber. 52.01 5.30 13.00 Gef. 51.77 5.19 12.97
Isochromanyl-(1) ³⁶⁾	1:1.5	Ä	XXII j		C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₇ (399.3)	Ber. 57.15 4.29 10.52 Gef. 56.88 4.29 10.48
Benzyl ²⁵⁾	1:1.5	B	XXII k	gelbe Nadeln	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₆ (357.3)	Ber. 57.14 4.23 11.76 Gef. 57.25 4.49 11.65
Cyclohexyl ²⁵⁾	1:1.5	Ä	XXIII	gelbe Nadeln in Büscheln	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₆ (349.3)	Ber. 55.01 5.49 12.03 Gef. 55.16 5.79 11.90
Tetrahydrofuryl-(2) ³⁷⁾	1:1	Ä	XXII m	hellgelbe Nadeln in Büscheln	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₇ (337.3)	Ber. 49.85 4.48 12.46 Gef. 49.51 4.29 12.62

³⁴⁾ W. EGGERSGLÜSS, Organ. Peroxyde, Monographie zu Angew. Chem. und Chemie-Ing.-Techn., Verlag Chemie, Weinheim 1951, Nr. 61.³⁵⁾ H. R. WILLIAMS und H. S. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. 76, 2984 [1954].³⁶⁾ A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1082 [1957].³⁷⁾ l.c. 22), S. 23.

l-Cumylperoxy-2-[2,4-dinitro-phenyl]-1,2-dihydro-isochinolin (XXVIc): Nach der Arbeitsweise des vorstehenden Versuches wurden aus 0.75 g *Pseudobase* XXVIa und 0.75 g *Cumolhydroperoxyd* 0.67 g (56% d. Th.) *Peroxyd* XXVIc erhalten. Schmp. 102° (Zers.).

C₂₄H₂₁N₃O₆ (447.4) Ber. C 64.42 H 4.74 N 9.40 Gef. C 64.19 H 4.64 N 9.58

l-tert.-Butylperoxy-2-methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (*Peroxyd* aus *Cotarnin*, XXVIIIb): 0.24 g *Cotarnin* DAB 6 und 0.1 g *tert.-Butylhydroperoxyd* in 20 ccm Äther wurden 45 Min. zum Sieden erhitzt. Aus der eingedunsteten Lösung erhielt man farblose, durchsichtige Blättchen vom Schmp. 108–110° (Zers.), Ausb. 81% d. Th.

C₁₆H₂₃NO₅ (309.4) Ber. C 62.12 H 7.50 N 4.53 Gef. C 61.85 H 7.63 N 4.59

HELMUT BEHRENS und LUDWIG HUBER

Zur Kenntnis des Verhaltens von Nichtmetallchalkogeniden gegenüber
flüssigem Ammoniak, IV¹⁾

Das Verhalten von Tetraphosphor-pentasulfid gegenüber flüssigem Ammoniak²⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 30. Mai 1959)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Die bei der Umsetzung von Tetraphosphor-pentasulfid, P₄S₅, mit flüssigem Ammoniak entstehenden Ammoniumverbindungen mit vier Phosphor- und fünf Schwefelatomen in der Molekel disproportionieren sich oberhalb von 140° in Tetraphosphor-trisulfid, P₄S₃, und Tetraphosphor-heptaimido-trisulfid, P₄S₃(NH)₇. Außerdem bilden sich in Nebenreaktionen (ca. 10%) P₄S₇(NH)₃, P₄S₁₀ und P₄S₇. Die Reaktionsmechanismen der Disproportionierungen, die Trennung der hierbei entstehenden Verbindungen und deren Eigenschaften werden beschrieben.

Vor kurzem¹⁾ konnte gezeigt werden, daß sich *Tetraphosphor-heptasulfid*, P₄S₇, in flüssigem Ammoniak disproportioniert, wobei Thiophosphate, nämlich das Tetra-thiosphat (NH₄)₃[PS₄] und das Trithioamidophosphat (NH₄)₂[PS₃NH₂], sowie zwei Verbindungen mit niedrigeren Oxydationszahlen des Phosphors gebildet werden. Von den letzteren wird der Verbindung (NH₄)₃[P₃S₃(NH)₃], in der der Phosphor die Oxydationszahl +3 einnimmt, ringförmige Struktur zugeschrieben.

¹⁾ III. Mitteil.: H. BEHRENS und K. KINZEL, Z. anorg. allg. Chem. **299**, 241 [1959].

²⁾ Über Teilergebnisse dieser Arbeit wurde anlässlich der Südwestdeutschen Chemie-Dozententagung in Tübingen, April 1959, vorgetragen: H. BEHRENS, K. KINZEL und L. HUBER, Angew. Chem. **71**, 375 [1959].