

HEINRICH HOCK und HEINZ KROFF

Notiz über die Existenz von Pikrylperoxy-Verbindungen

Aus dem Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie Clausthal (Harz)

(Eingegangen am 23. Dezember 1960)

Im Jahre 1897 berichtete A. VOSSWINKEL¹⁾ über die Darstellung von Natriumperpikrat durch Umsetzung von Pikrylchlorid mit Natriumperoxyd in wäßriger Lösung auf dem Wasserbad. Das Natriumperpikrat soll sich beim Ansäuern seiner wäßrigen Lösung mit verd. Salzsäure unter deren Oxydation zu elementarem Chlor zu Pikrinsäure zersetzen.

Diese Reaktion interessierte uns im Hinblick auf die Existenzfähigkeit von Arylperoxy-Verbindungen, deren Darstellung durch Autoxydation von Aryl-Metall-Verbindungen der eine von uns kürzlich versucht hatte²⁾.

Bei Nacharbeitung der Vorschrift von VOSSWINKEL (5 g Natriumperoxyd und 1.6 g Pikrylchlorid in 20 ccm Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbad) wurden zwar dunkelrote Lösungen erhalten, doch konnte aus diesen in keinem Fall Natriumperpikrat, sondern immer nur Natriumpikrat isoliert werden; auch bei Erhöhung der eingesetzten Natriumperoxyd-Menge oder bei Ersatz des als Lösungsmittel verwendeten Wassers durch Perhydrol. Die letztgenannten Versuche erfolgten zur Erhöhung der Konzentration an NaO_2^\ominus -Ionen. Die Existenz des Natriumperpikrats erscheint uns daher zumindest fraglich.

Wir versuchten nunmehr, Perpikrinsäure direkt durch Umsetzung von Pikrylchlorid (10 mMol) mit äther. Wasserstoffperoxyd (15 mMol in 100 ccm Äther) in Gegenwart von Pyridin (1 ccm) bei 0° zu erhalten; es fiel jedoch nur Pikrinsäure an.

Weiterhin erschien es möglich, die Arylperoxy-Gruppierung durch Alkylierung zu stabilisieren. Daher wurde die Umsetzung von Pikrylchlorid mit Cumyl-hydroperoxyd bzw. mit tert.-Butyl-hydroperoxyd untersucht.

Bei der Reaktion mit Cumyl-hydroperoxyd (10 mMol), entweder mit dem freien Hydroperoxyd in absol. Äther in Ggw. von Pyridin bei 0° oder mit dem Natriumsalz des Hydroperoxyds in siedendem Äther, wurde einerseits Pikrinsäure, andererseits nur Phenol in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Das wohl primär entstandene Cumyl-pikryl-peroxyd zerfiel also sofort im Sinne der „Säure- bzw. Esterspaltung“³⁾ zu den genannten Produkten sowie dem nicht isolierten Aceton. Zwischenprodukte, wie der Pikrinsäureester des Phenylhalbacetals von Aceton oder Isopropenyl-phenyl-äther, entspr. der Umlagerung von Cumylbenzoyl-peroxyd⁴⁾, wurden nicht aufgefunden. Diese äußerst rasche Zersetzung des intermediären Alkyl-aryl-peroxyds erscheint im übrigen wegen der hohen Dissoziationskonstante der Pikrinsäure ($1.6 \cdot 10^{-1}$) gegenüber Benzoesäure ($6.3 \cdot 10^{-5}$) und der dadurch bewirkten, wesentlich stärkeren Polarisierung der O—O-Bindung⁵⁾ nicht überraschend.

Auch bei Verwendung von tert.-Butyl-hydroperoxyd (10 mMol) als Alkylperoxy-Komponente — in absol. Äther in Gegenwart von Pyridin bei 0° — wurde nur Pikrinsäure er-

1) A. VOSSWINKEL, Dtsch. Reichs-Pat. 96 855 v. 27. 6. 1897; vgl. Beilstein, Handbuch d. organ. Chem. V, 274; C. 1898 II, 160.

2) H. HOCK und F. ERNST, Chem. Ber. 92, 2732 [1959].

3) H. HOCK und S. LANG, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 257 [1944]; H. WIELAND und J. MAIER, ebenda 64, 1205 [1931]; R. CRIEGER, ebenda 77, 722 [1944].

4) H. HOCK und H. KROFF, Chem. Ber. 88, 1544 [1955].

5) R. CRIEGER, Liebig's Ann. Chem. 560, 127 [1947].

halten. Auf die entsprechend einer Säurespaltung entstehenden Produkte, Aceton und Methanol, hin wurde nicht aufgearbeitet.

In diesem Zusammenhang interessierte endlich noch die Möglichkeit der Darstellung des entsprechenden Aroxyls, bzw. dessen Dimerisierungsproduktes, Dipikrylperoxyd. Bei Versuchen unter Verwendung von Kalium-hexacyanoferrat(III) oder Bleidioxyd als Dehydrierungsmittel wurde jedoch keine Umsetzung beobachtet, bei letzterem unabhängig davon, ob käufliches oder sogenanntes aktives, durch Hydrolyse von Bleitetraacetat hergestelltes Bleidioxyd⁶⁾ eingesetzt wurde.

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Bereitstellung einer Beihilfe.

⁶⁾ R. KUHN und I. HAMMER, Chem. Ber. 83, 413 [1950].

IVAR UGI und FERDINAND BODESHEIM

Notiz zur Reduktion von Isonitrilen mit Alkali- und Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak¹⁾

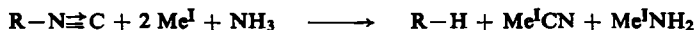
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. Dezember 1960)

Isonitrile werden von Alkali- und Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak bei Sauerstoff-Ausschluß reduktiv in Kohlenwasserstoff und Cyanid²⁾ gespalten.

Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak reagieren mit organischen Verbindungen entweder unter Reduktion von Mehrfachbindungen oder unter reduktiver Spaltung von Einfachbindungen³⁾. Hydrogenolyse von C—N-Einfachbindungen wurde vor allem bei Derivaten des Benzylamins und quartären Ammoniumsalzen beobachtet⁴⁾.

Isonitrile reagieren mit Alkali- und Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak bei Sauerstoff-Ausschluß rasch und stöchiometrisch; man kann geradezu auf Entfärbung titrieren. 1 Mol Isonitril verbraucht 2 g-Äquivv. Lithium, Natrium, Kalium oder Calcium. Dabei wird die Isonitrilgruppe durch Wasserstoff ersetzt und die entsprechende Menge Alkali- resp. Erdalkalicyanid gebildet (vgl. Tab).



In Gegenwart von Sauerstoff verläuft die Reaktion nicht stöchiometrisch; außer wenig Natriumcyanid wird kein definiertes Produkt erhalten.

¹⁾ Isonitrile, IV; III. Mitteil.: I. UGI und U. FETZER, Chem. Ber. 94, 1116 [1961].

²⁾ I. UGI, Angew. Chem. 72, 639 [1960].

³⁾ Sammelref.: A. J. BIRCH, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 4, 69 [1950].

⁴⁾ u. a. E. STÖLZEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 982 [1941]; D. B. CLAYSON, J. chem. Soc. [London] 1949, 2016; W. L. JOLLY, J. Amer. chem. Soc. 77, 4958 [1955]; D. A. MAZLEHURST, A. K. HOLLIDAY und G. PASS, J. chem. Soc. [London] 1956, 4653.