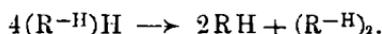


**328. Heinrich Wieland: Über Triphenylmethyl-peroxyd.
Ein Beitrag zur Chemie der freien Radikale.**

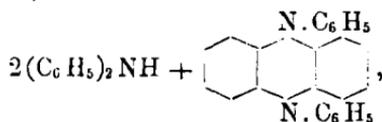
[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften
zu München.]

(Eingegangen am 2. August 1911.)

In einer vor etlichen Monaten veröffentlichten Abhandlung¹⁾, in der ich die Dissoziation des Tetraphenylhydrazins und die Eigenschaften des dabei entstehenden Diphenylstickstoffs, $(C_6H_5)_2N$, behandelt habe, kam ich auch zur Erörterung der Frage, in welcher prinzipiellen Weise die Veränderung wasserstoffhaltiger Radikale verlaufe. Die vorhandenen Tatsachen führten zu der Gesetzmäßigkeit, daß ein Radikal $R = (R-H)H$ sich unter intermolekularer Autoreduktion (bezw. -oxydation) wie folgt verändere:



Diphenylstickstoff bildet so Diphenylamin und Diphenyldihydrophenazin,



Triphenylmethyl in gleicher Reaktion Triphenylmethan und den in seiner Konstitution noch nicht geklärten Kohlenwasserstoff



Der Zerfall des Wasserstoffperoxyds geht nach dem gleichen Schema vor sich, und es ist recht wahrscheinlich, daß es sich hierbei um die gleichartige Veränderung des Radikals Hydroxyl handelt:



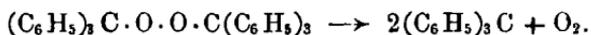
Durch diese Vorstellung wird man allgemein zu einer Dissoziation des Peroxydsystems an der O.O-Bindung geführt und zu der Möglichkeit, man könne vielleicht ebenso, wie dieses bis jetzt beim Kohlenstoff und Stickstoff nachgewiesen ist, auch den Sauerstoff als Bildner eines freien Radikals beobachten:



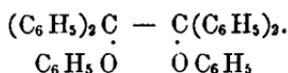
Als erstes Material zur Prüfung dieser Frage wählte ich wegen seiner leichten Zugänglichkeit das Triphenylmethyl-peroxyd, dessen leichte Veränderlichkeit schon von Gomberg bemerkt wird. Aus theoretischen Erwägungen heraus, wie sie häufig gegenüber dem

¹⁾ A. 381, 200.

eigentümlichen Verhalten der Triphenylmethan-Derivate angestellt werden, hätte man annehmen können, daß bei einer Dissoziation dieses Peroxyds die Bindung am Kohlenstoff zuerst sich löse, daß also der Bildungsprozeß bei höherer Temperatur sich umkehre:



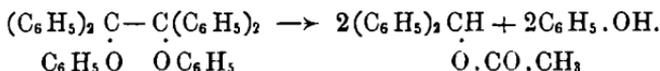
Ein Gleichgewicht in diesem Sinne existiert aber nicht, da bei der Veränderung des Peroxyds keine Spur Sauerstoff entwickelt wird. Es findet vielmehr eine Spaltung zwischen den beiden Sauerstoffatomen statt, und zwar ist in siedendem Xylol die Umsetzung des Peroxyds schon nach 8 Minuten eine vollständige. Das Auftreten von Triphenylcarbinol deutet an, daß die Veränderung des Radikals $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{O}$ zum Teil im oben gedachten Sinne vor sich gegangen ist. Der Hauptmenge nach (zu 60—70 %) aber verläuft die Reaktion in einer anderen Richtung. Das Radikal $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{O}$ isomerisiert sich zu dem des Methyls $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, indem offenbar das gewaltige Sättigungsbedürfnis des einwertigen Sauerstoffs in der Loslösung einer Phenylgruppe und in der Verschiebung der Valenzlücke an das Methan-Kohlenstoffatom seinen Ausdruck findet. Das so entstehende Diphenyl-phenoxy-methyl polymerisiert sich beim Erkalten der Lösung zu dem beständigen Tetraphenyl-diphenoxy-äthan, dem Diphenyläther des Benzpinakons,



Dieser Vorgang ist, wie beim Hexaphenyläthan, umkehrbar, mit dem Unterschied, daß die Dissoziations-Spannung dieses neuen Ätherderivats eine weit geringere ist. Die farblose, an sich sehr beständige Verbindung beginnt bei 130—140° unter Gelbfärbung zu dissoziieren, in Lösung tritt das Methyl schon in siedendem Xylol auf, ist aber am schönsten in seiner granatroten Lösung in heißem Naphthalin zu beobachten. Diphenyl-phenoxy-methyl ist ebenfalls autoxydabel, wenn auch nicht in dem Maße wie Triphenylmethyl. Kalte Benzollösungen — die offenbar in ganz geringem Betrag schon das Methyl enthalten — werden beim Stehen über Nacht infolge Autoxydation orange-gelb unter totaler Zerstörung der ursprünglichen Substanz. Das Peroxyd ist hier nicht zu fassen gewesen. Brom wird von warmen Lösungen des Diphenylbenzpinakons ebenso wie vom Triphenylmethyl rasch aufgenommen.

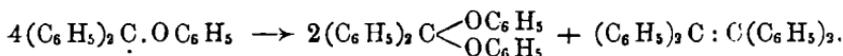
Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig zerfällt die neue Verbindung quantitativ in Benzhydrol-acetat und Phenol; es entsteht wohl zuerst der Phenyläther des Benzhydrols, der infolge der

Massenwirkung des überschüssigen Eisessigs unter Abspaltung von Phenol in das Acetat übergeht.



Über ein gleichzeitig auftretendes, stabiles, drittes Isomeres vom Triphenylmethylperoxyd siehe im experimentellen Teil.

Wie alle freien, organischen Radikale, die bis jetzt studiert worden sind, erleidet auch Diphenyl-phenoxy-methyl bei höherer Temperatur eine interradikale Veränderung unter Einbuße der Radikalnatur. Sie findet teilweise schon beim längeren Kochen in Xylollösung statt, rasch und vollständig aber beim Erhitzen auf 230°. Dabei tritt der Hauptsache nach nicht wie oben normale Autoreduktion ein, sondern anstelle eines Wasserstoffatoms wandert die Phenoxygruppe an das andere Radikal, während der Rest des Diphenylmethylens sich zu Tetraphenyl-äthylen polymerisiert:



Man erhält demnach (zu etwa 75 % der Theorie) Diphenoxydiphenyl-methan und Tetraphenyl-äthylen. Ich glaube indessen, daß in geringem Betrag auch die erwartete Reaktion der Bildung von *O*-Phenyl-benzhydrol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ vor sich geht, da stets in merklicher Menge Phenol erhalten wird, das, wie ich vermute, aus einer Spaltung dieser Verbindung neben Tetraphenyläthylen hervorgeht.

Experimenteller Teil.

Die Selbstersetzung des Triphenylmethyl-peroxyds. C-Diphenyl-benzpinakon.

20 g Peroxyd werden in einer völlig luftfreien Kohlensäure-Atmosphäre mit 60 ccm Xylol am Rückflußkühler gekocht. Schon nach 8 Minuten ist die an sich schwer lösliche Substanz in Lösung gegangen; man läßt die orangerote Flüssigkeit noch 2 Minuten weiter sieden und dann nach Zugabe von 70 ccm absolutem Alkohol langsam erkalten. Nach mehrstündigem Stehen ist das neue Isomere in fast farblosen, zusammenhängenden Krusten auskristallisiert (12—14 g), aus der Lauge kann man nach dem Eindampfen im Vakuum durch Digerieren mit wenig Benzol-Alkohol noch ca. 1 g isolieren. Zur Analyse wird die Substanz aus Benzol umkristallisiert; völlig farblose, rhomboedrische Tafeln, die auch an der Luft liegend lange (bis jetzt 2 Monate) haltbar sind. Unter Kohlensäure beginnt die Substanz bei 150° deutlich gelb zu werden und schmilzt bei 215° zu einer granat-roten Flüssigkeit; beim Abkühlen, namentlich der noch nicht ge-

schmolzenen Verbindung geht die Farbe stark zurück. Bei der üblichen Schmelzpunktsbestimmung findet man schon bei 135° ein merkliches Sintern unter Gelbfärbung, das richtige Schmelzen tritt bei etwa 196° ein.

0.1606 g Sbst.: 0.5179 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₃₈H₃₀O₂. Ber. C 88.03, H 5.79.

Gef. » 87.95, » 5.62.

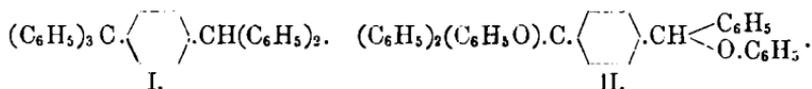
Molekulargewicht. 0.1170 g Sbst., 15.4 g Benzol, $d = 0.077^{\circ}$.

C₃₈H₃₀O₂. Mol.-Gew. Ber. 518. Gef. 494.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Gasolin, etwas leichter in Äther, erheblich in Chloroform und in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, besonders in der Wärme. Das Dissoziationsphänomen muß bei strengem Ausschluß von Luft beobachtet werden, da das Auftreten gelber Oxydationsprodukte die Erscheinung fast völlig verdeckt. Die Farbe des Diphenyl-phenoxy-methyls ist der des Triphenylmethyls außerordentlich ähnlich, über das Spektrum siehe die folgende Mitteilung. Die reine Substanz ist in konzentrierter Schwefelsäure ohne Farbe schwer löslich; beim Stehen kommt langsame Gelbfärbung.

Reduktion. 2.3 g Diphenyl-benzpinakon werden fein gepulvert in 15 ccm Eisessig mit einem Überschuß von Zinkstaub einige Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis Lösung eingetreten ist. Nach Zusatz vom gleichen Volumen Wasser zur heißen Lösung krystallisiert in kleiner Menge ein fester Körper in feinen Nadeln aus; er wurde aus heißem Eisessig umkrystallisiert und so in schönen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 198° erhalten.

Die Substanz hat die gleiche Zusammensetzung wie das Reduktionsmaterial, ist also ein drittes und zwar sehr beständiges Isomeres vom Triphenylmethylperoxyd. Es besteht wohl kaum ein Zweifel, daß es (Formel II) zum Diphenyl-benzpinakon im gleichen Verhältnis steht, wie der sog. Kohlenwasserstoff von Ullmann — den Tschitschibabin als Benzhydryl-tetraphenylmethan (I) erkannt hat¹⁾ — zum Hexaphenyläthan.



0.1124 g Sbst.: 0.3642 g CO₂, 0.0607 g H₂O.

C₃₈H₃₀O₂. Ber. C 88.03, H 5.79.

Gef. » 88.37, » 6.00.

¹⁾ B. 37, 4709 [1904].

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, erst beim Stehen tritt Gelbfärbung auf; beim Kochen mit wäßriger Bromwasserstoffsäure in Eisessig wird sie nur langsam unter Rotfärbung der Lösung verändert.

Man filtrierte von diesem Nebenprodukt (0.2—0.3 g) ab, wusch mit Äther, setzte zur Lösung mehr Wasser und nahm die ölige Fällung vollständig in Äther auf (3-mal ausäthern!). Dann wurde die Ätherlösung mit Soda entsäuert und, nachdem dies geschehen, durch Schütteln mit Natronlauge vom gelösten Phenol befreit, das aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 0.75 g reines Phenol (anstatt 0.83 g) zurück, das bei gelindem Abkühlen strahlig erstarrte und bei Sommertemperatur krystallisiert blieb, also rein war. (Zum Überfluß wurde ein Teil nitriert und mit dem durch Wasserdampf übergeblasenen *o*-Nitrophenol der Identitätsnachweis erbracht.) Das neutrale Reduktionsprodukt (1.35 anstatt 2.00) im Äther wurde im Vakuum destilliert; es ging fast vollständig zwischen 160° und 175° (11 mm Druck) über. Bei einer zweiten Destillation wurde eine scharf bei 171° (11 mm Druck) siedende Fraktion für die Analyse aufgefangen.

0.2938 g Sbst.: 0.8624 g CO₂, 0.1582 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₂. Ber. C 79.65, H 6.15.

Gef. » 80.05, » 5.98.

Das Acetat des Benzhydrols, das hier vorliegt, ist als krystallisierende Substanz von niedrigem Schmelzpunkt beschrieben. Ich habe mich nicht weiter bemüht, das Öl in feste Form zu bringen, da es sich durch alkoholisches Kali glatt zu Benzhydrol (Schmelzpunkt und Mischprobe bei 68°, Halochromie mit konzentrierter Schwefelsäure) und Essigsäure verseifen ließ.

Die Selbstersetzung des Diphenyl-phenoxy-methyls.

Erhitzt man im Metallbad die Schmelze des Diphenyl-benzpinakons bei Ausschluß von Luft auf 230—240°, so ist in wenigen Augenblicken die ganze Substanz verändert. Der Inhalt des Kolbens wird nach dem Aufkochen mit wenig Benzol in der Kälte krystallinisch und besteht im wesentlichen aus zwei Substanzen, dem Diphenyläther des Benzophenonhydrats, (C₆H₅)₂C(O C₆H₅)₂, und Tetraphenyl-äthylen. Wenn man die geschilderte Operation im Vakuum vornimmt, so gehen anfängs kleine Mengen Phenol, bei höherer Temperatur aber die beiden festen Substanzen zu etwa 75 % der Gesamtmenge über (Badtemperatur bis 280°). Zur Trennung kocht man das Gemenge mit absolutem Alkohol aus, der die sauerstoffhaltige Verbindung in der Wärme ziemlich leicht aufnimmt, den Kohlenwasserstoff aber fast ganz unge-

löst zurückläßt. Nach wiederholter Krystallisation aus heißem Alkohol wird das Diphenoxy-diphenyl-methan in glasklaren, spießigen Prismen erhalten, die zumeist radial angeordnet sind. Schmp. 132°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Gasolin, auch mäßig in Äther und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform.

0.1517 g Sbst.: 0.4763 g CO₂, 0.075 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 0.4681 g CO₂, 0.0762 g H₂O.

C₂₅H₂₀O₂. Ber. C 85.23, H 5.68.
Gef. » 85.63, 85.27 » 8.52, 5.74.

Molekular-Gewicht: 0.1537 g in 12.8 g Benzol, $d = 0.182^{\circ}$.

C₂₅H₂₀O₂. Mol.-Gew. Ber. 352. Gef. 329.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit der halochromen Farbe des Benzophenons. Versetzt man nach einigem Stehen mit Wasser, so wird die Flüssigkeit farblos. Durch Äther wird die entstehende Trübung aufgenommen und nach dem Umkrystallisieren aus Gasolin als Benzophenon vom Schmp. 48° agnosciert. Ganz glatt wird die Verbindung beim mehrstündigen Kochen ihrer Eisessiglösung mit starker, wäßriger Bromwasserstoffsäure gespalten; man erhält nach der oben beschriebenen Trennung als einzige Produkte reines Phenol und Benzophenon. Dadurch ist die Konstitution scharf bewiesen.

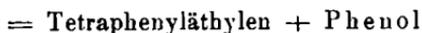
Das Tetraphenyl-äthylen wurde aus Benzol umkrystallisiert und so in großen, wetzsteinförmigen Spießen erhalten. Schmp. 221°. Beimischung eines Kontrollpräparats des Kohlenwasserstoffs änderte ihn nicht.

0.1960 g Sbst.: 0.6742 g CO₂, 0.1020 g H₂O.

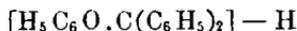
C₂₆H₂₀. Ber. C 93.97, H 6.02.
Gef. » 93.81, » 5.78.

Neben diesen Hauptprodukten der Selbstzersetzung des Diphenylphenoxymethyls treten auch stets Phenol und Benzophenon auf, letzteres besonders reichlich, wenn man mehrere Stunden in Xylol kocht. Nachdem man das Xylol im Vakuum abdestilliert hat, bleibt ein zäher, gelber Rückstand, der mit Äther digeriert wird. Der Inhalt der Ätherlösung wird im Vakuum destilliert; er geht bei 11 mm Druck bei einer Badtemperatur bis 240° fast vollständig über und wird durch Alkali in die genannten Bestandteile zerlegt. Das neutrale Öl ging bei nochmaliger Destillation unter 13 mm Druck konstant bei 167° über und erstarrte beim Animpfen alsbald zu reinem Benzophenon. (Aus Gasolin lange Spieße vom Schmp. 48°, wie Mischprobe; Schmelzpunkt des Oxims bei 141—142°.) Ich kann nicht mit Sicherheit sagen, wie das Benzophenon entstanden ist, vermute aber, daß es das

Produkt der normalen Radikalspaltung des neuen Methyls ist, die nach dem obigen Schema zu Benzhydrophenyläther



und zu dem Rest



führen muß. Und aus letzterem wird wohl das Benzophenon durch irgend eine komplizierte Veränderung hervorgegangen sein. Es ist aber auch denkbar, daß vielleicht doch Autoxydation die Ursache seiner Entstehung ist, da bei dem 5—6-stündigen Kochen der Xylollösung am Ende ein geringer Zutritt von Luftsauerstoff nicht ganz vermieden worden ist. Es sei noch erwähnt, daß bei der besprochenen Zersetzung in Xylol — bei der übrigens nach der angegebenen Zeit immer noch etwa 30 % vom Ausgangsmaterial unverändert bleiben. — das Tetraphenyl-äthylen beim Behandeln des Rückstandes mit Äther ungelöst zurückbleibt und so leicht isoliert werden kann.

Die anderen Produkte der Selbstzersetzung des Triphenylmethyl-peroxyds.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, nach welcher Richtung hin die 25 % vom Peroxyd, die sich nicht in Diphenylbenzopinakolin verwandeln, zersetzt werden. Um dies festzustellen, habe ich die Xylollauge, die bei dem oben beschriebenen Versuch von der Krystallisation des Isomeren abgesaugt war, im Vakuum eingedampft; dem Rückstand wurde durch Benzol-Alkohol noch ca. 1 g davon entzogen; hierauf wurde der Rest, ein zähes, orangegelbes Öl, im Vakuum bei 11 mm Druck destilliert. Beim Erhitzen bis auf 200° gingen 2.3 g eines hellgelben Öls über, die wie oben, in wenig Phenol (0.2 g) und fast 2 g Benzophenon zerlegt wurden. Bei stärkerem Erhitzen (Bad bis 300°) destillierte Triphenylcarbinol in beträchtlicher Menge über; eine genaue Ausbeutebestimmung war nicht möglich, weil dem sofort krystallisierenden Destillat harzige Beimengungen anhafteten. Das Carbinol schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 159° und zeigte die charakteristischen Reaktionen dieser wohlbekannten Verbindung. Aus dem zähen Rückstand (2.5 g) war in keiner Weise mehr etwas Einheitliches zu isolieren.