

stimmen, deren rohes Perhydro-carotin,  $C_{40}H_{78}$ , der Aufnahme von 11 Mol. Wasserstoff entspricht. Aber es treten bei der Einwirkung von Chlorjod auf Carotin ungefähr 3 Mol. Halogenwasserstoff auf, von denen wir a priori nicht wissen, ob wir sie vom Jodverbrauch abziehen und auf Substitutionskonto setzen müssen oder nicht. Ziehen wir sie ab, so kommen wir wieder auf 8 Doppelbindungen wie oben bei der Benzopersäure. Für die Ausführung der folgenden Bestimmungen sagen wir Hrn. Franzjosef Mann unseren besten Dank.

- a) 0.0780 g Carotin verbrauchen 0.4013 g Jod ohne Säure-Abzug, 0.2982 g nach Abzug.  
 b) 0.0518 g „ „ „ 0.2857 g „ „ „ 0.1931 g „ „ „

$C_{40}H_{56}$ . Molgew. 536. Ber. für 11  $\bar{\bar{}}$  2795 J, für 8  $\bar{\bar{}}$  2032 J.

Ohne Säure-Abzug gef. 2757, 2957. — Mit Säure-Abzug gef. 2049, 1999.

Die erhaltenen Jodzahlen lassen sich mit der Zahl von 11 Doppelbindungen im Carotin-Molekül, die Zechmeister, Cholnoky und Vrabély auf Grund der Hydrierung annehmen, vereinbaren. Wir können aber diese Doppelbindungen in vorläufiger Weise so klassifizieren, daß 8 Doppelbindungen gegen Benzopersäure und Chlorjod wie normale aliphatische Doppelbindungen reagieren, während drei auf Benzopersäure bei normaler Reaktionsdauer nicht ansprechen und — wohl dieselben drei — mit Chlorjod anomal unter Abspaltung von Halogenwasserstoff reagieren. Man mag geneigt sein, die drei „tragen“ Doppelbindungen in einem Benzol(Cymol)-Kern unterzubringen. Etwas Sicheres läßt sich aber noch nicht sagen, solange das Verhalten längerer konjugierter Systeme gegen Benzopersäure und gegen Chlorjod nicht studiert ist.

#### IV. Xanthophyll und Benzopersäure.

Das Xanthophyll entstammte einer Chlorophyll-Darstellung und hatte, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den Schmp. 172<sup>0</sup>. In genau derselben Weise wie Carotin geprüft, zeigte das Xanthophyll zu unserer großen Überraschung ebenfalls 8 Doppelbindungen und nicht weniger an, wie nach dem Sauerstoffgehalt und der Formel  $C_{40}H_{56}O_2$  zu erwarten gewesen wäre.

0.0570 g Stbst. verbr. nach 24 Stdn. 0.00256 g O, nach 48 Stdn. 0.00268 g O. Auf das Mol von 568 umgerechnet, 127.6 bzw. 133.9 Teile Sauerstoff, was 8.0 bzw. 8.3 Doppelbindungen entspricht.

Die Untersuchung wird auch nach der präparativen Seite fortgesetzt. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Maggi G. m. b. H., Singen sprechen wir für die Förderung unserer Arbeit den aufrichtigsten Dank aus.

### 169. Rudolf Pummerer und Friedrich Luther: Über die Anlagerung von Triphenylmethyl an Radikale mit einwertigem Sauerstoff und an aromatische Peroxyde (X. Mitteilung über die Oxydation der Phenole).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

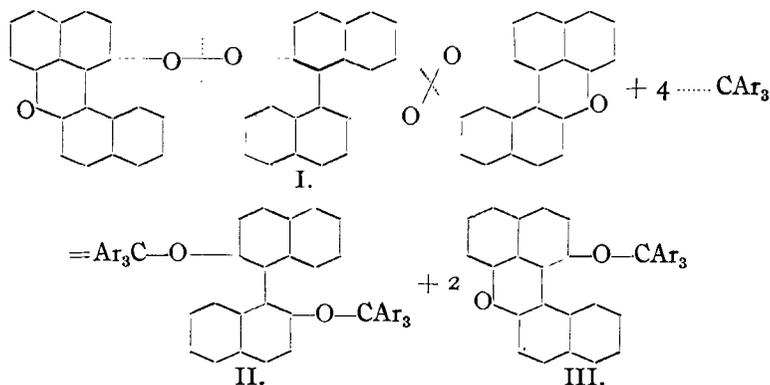
(Eingegangen am 11. April 1928.)

In der 9. Mitteilung<sup>1)</sup> wurde von Pummerer und Rieche ein gemischtes aromatisches Peroxyd (I) beschrieben, das aus  $\beta$ -Binaphthol durch

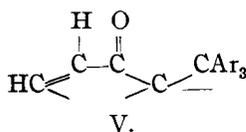
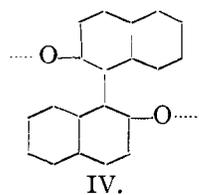
<sup>1)</sup> B. 59, 2161 [1926].

Dehydrierung mit Ferricyankalium in Gegenwart von viel Äther entsteht und bei der Reduktion zu  $\frac{1}{3}$  Binaphthol und zu  $\frac{2}{3}$  Oxy-binaphthylenoxyd liefert. Auch mit Überchlorsäure tritt — diesmal durch Hydrolyse —  $\frac{1}{3}$  Binaphthol auf, während  $\frac{2}{3}$  in Form eines violetten Carbinolperchlorats erhalten werden, das sich vom Oxy-keto-binaphthylenoxyd ableitet. Obwohl durch diese Spaltungsreaktionen und durch die Beständigkeit des undissoziierten ( $-30^0$ ) Peroxyds gegen Permanganat die Konstitution dieses eigentümlichen Körpers weitgehend sichergestellt war, wollten wir doch auch durch Anlagerung von Triphenylmethyl die Probe aufs Exempel machen; es geschah auch deshalb, um zu sehen, ob unsere Aroxyde wirklich am einwertigen Sauerstoff Triphenylmethyl anlagern und nicht etwa in der tautomeren Form als  $\alpha$ -Keto-methyle am dreiwertigen Kohlenstoff.

Es war zu erwarten, daß die Peroxyd-Brücken in I unter Anlagerung von Triphenylmethyl an den punktierten Geraden gespalten würden, wobei der Bis-triphenylmethyl-äther des Binaphthols (II) aus dem Mittelstück, der Triphenylmethyl-äther des Oxy-binaphthylenoxyds (III) aus den beiden Seitenstücken entstehen müßte. Der Verlauf der Reaktion



entsprach der Erwartung. Besonders die schwerlösliche Substanz II, die den Nachweis für das Vorhandensein des Mittelstücks erbringt, hat sich in guter Ausbeute (60% d. Th.) krystallisiert isolieren lassen und konnte auch in durchsichtiger Synthese aus  $\beta$ -Binaphthol und Triphenylchlor-methan in Pyridin-Lösung erhalten werden. Sie ist ein auch gegen kräftige Spaltungsversuche erstaunlich beständiger Körper, in dem die Triphenylmethyl-Reste wegen der Permanganat-Beständigkeit bestimmt am Sauerstoff haften. In der 9. Mitteilung wurde durch Verfolgung des Oxydationswerts gezeigt<sup>2)</sup>, daß das in Lösung durch Dissoziation wohl entstehende Mittelstück IV außerordentlich unbeständig ist. Dementsprechend erhält



man die besten Ausbeuten an obigem Bis-triphenylmethyl-äther, wenn man das feste Peroxyd in die Triphenylmethyl-Lösung einträgt, so daß das Mittelstück vor der Zersetzung abgefangen wird. Die Löslichkeiten des Bis-äthers sind denen des Triphenylmethyl-peroxyds sehr ähnlich, dessen Bildung daher durch

<sup>2)</sup> a. a. O., S. 2165.

strengsten Luft-Ausschluß — auch bei der Aufarbeitung — unbedingt zu vermeiden ist.

Schwieriger gestalteten sich die Isolierung und Konstitutions-Bestimmung des Oxy-binaphthylenoxyd-triphenylmethyl-äthers (III) aus den Seitenstücken. Hier betrug die Ausbeute an kristallisierter Substanz 40% d. Th. Dieser Äther ist in Benzol leichter löslich als der erste, etwa so wie Dehydro-oxybinaphthylenoxyd. Schon deshalb muß man einen Überschuß des Peroxyds I beim Ansatz vermeiden und mit genau äquivalenten Mengen arbeiten. Dehydro-oxybinaphthylenoxyd, das sich aus einem Überschuß von I bilden würde, stört aber außerdem noch dadurch, daß es anscheinend mit dem gesuchten Triphenylmethyl-äther ein grünes, chinhydron-artiges Anlagerungsprodukt bildet.

Auch der Triphenylmethyl-äther des Oxy-binaphthylenoxyds entfärbt Permanganat nicht, enthält also den Triphenylmethyl-Rest an Sauerstoff gebunden (III). Ein Derivat des Keto-methyls der Formel V müßte Permanganat entfärben. Auch dieser Äther ist gegen spaltende Agenzien, wie dreistündiges Kochen mit alkoholischem Kali oder Erhitzen mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure, außerordentlich beständig. Endlich gelang seine Spaltung auf sehr brutale Weise durch kurzes Aufkochen mit konz. Schwefelsäure. Dabei wird fast quantitativ Triphenyl-carbinol gebildet, außerdem Oxy-binaphthylenoxyd, das von der Schwefelsäure zum Teil zu Binaphthylendioxyd oxydiert wird. Die Synthese dieses Äthers aus Oxy-binaphthylenoxyd mittels Triphenyl-chlor-methans ist weder in Pyridin, noch über das Natriumsalz gelungen. Dabei entstehen Zersetzungsprodukte des violetten Radikals. Wohl aber läßt sich der Äther leicht aus Dehydro-oxybinaphthylenoxyd (bzw. dem violetten Radikal) und Triphenylmethyl in Benzol-Lösung darstellen, eine Reaktion, die ja der Spaltung des Peroxyds I an der Peroxyd-Brücke durchaus analog ist (beim Dehydro-oxybinaphthylenoxyd fehlt nur das Mittelstück).

Daß dieses Peroxyd bzw. das daraus durch Dissoziation entstehende violette Radikal von Triphenylmethyl entfärbt wird, ist schon in der ersten Arbeit von Pummerer und Frankfurter<sup>3)</sup> mitgeteilt, das Reaktionsprodukt aber nicht isoliert worden. Durch die jetzt beschriebenen Versuche wird gezeigt, daß unser violettes Radikal unter den gelindesten Bedingungen, bei gewöhnlicher Temperatur Triphenylmethyl am Sauerstoff addiert, also als Aroxyl reagiert. Gegenüber Natriummetall ist dies schon in der 1. Mitteilung (a. a. O.) festgestellt worden. Nur konnte man das Natrium eher einer spezifisch umlagernden Wirkung Keto-methyl → Aroxyl verdächtigen, was beim neutralen Triphenylmethyl nicht wohl angeht. Die jetzt studierte Reaktion stützt ganz wesentlich die Auffassung, daß durch Dissoziation unserer Peroxyde Aroxyle mit einwertigem Sauerstoff entstehen. Die abnorme Empfindlichkeit gegen Licht, Säure und Reduktionsmittel, die Reaktion mit Stickoxyd, die Konstitution der dimolekularen Verbindungen weisen alle in dieser Richtung. Nur die Reaktion mit Sauerstoff, der sehr langsam unter Bildung des Keto-methyl-peroxyds angelagert wird<sup>4)</sup>, deutet darauf hin, daß das Radikal auch tautomer als Keto-methyl reagieren kann.

<sup>3)</sup> B. 47, 1472 [1914].

<sup>4)</sup> vergl. 1. und 9. Mitt.

Die große Beständigkeit unserer Triphenylmethyl-äther gegen spaltende Agenzien, besonders auch gegen saure, ist sehr auffallend<sup>5)</sup>. Die Nichtspaltbarkeit durch Alkali — bei Phenol-äthern weniger überraschend — steht in Widerspruch mit den Erfahrungen Stefan Goldschmidts, der seine Aroxyle ebenfalls mit Triphenylmethyl umsetzen konnte<sup>6)</sup>. Er hat allerdings keinen krystallisierten Äther gefaßt, sondern den erhaltenen Sirup durch Erhitzen mit Natronlauge in Triphenyl-carbinol und Phenanthrenhydrochinon-monomethyläther gespalten. Er sieht gerade die Spaltbarkeit durch Alkali als Beweis dafür an, daß Triphenylmethyl am Sauerstoff addiert worden ist unter Bildung der Gruppierung  $-\text{C}(\text{OCH}_3) = \text{C}[\text{O} \cdot \text{C}(\text{Ar})_3]$ —. Bei den hellfarbigen Methoxy- und Äthoxy-phenanthroxylen halten wir die Aroxylform noch nicht für ganz zweifelsfrei bewiesen, während das Chlor-phenanthroxyl, das wie unser Radikal violett gefärbt ist, auch nach unserer Meinung wegen der festen Bindung des Chlors als Aroxyl zu betrachten ist. Möglicherweise findet der starke Farbunterschied bei den beiden Phenanthroxyl-Typen aber dadurch seine Erklärung, daß man bei den Alkoxyderivaten eine Nebervalenz-Bindung zwischen Aroxyl-Sauerstoff einerseits und Äther-Sauerstoff andererseits annimmt. Auch bei den ebenfalls auffällig farbschwachen, alkoxylierten Pseudobenzilen von Schönberg und Mitarbeitern könnte man an eine Nebervalenz-Bindung zwischen Äther-Sauerstoff und Carbonyl-Sauerstoff denken. Sie im  $\text{Ar} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{Ar}$  Sinne ihrer Entdecker als Peroxyde der nebenstehenden Formel anzusprechen, können wir uns aus verschiedenen Gründen nicht entschließen. Typische peroxydische Oxydations-Wirkungen fehlen, und Permanganat-Soda wird von der Benzol-Lösung des *o*-methoxylierten Pseudobenzils nicht entfärbt. Triphenylmethyl wird beim kurzen Kochen in Benzol nicht addiert. Die Aufhellung der Farbe des Benzils trotz Eintritt von Alkoxygruppen in *o*-Stellung ist jedenfalls ein höchst auffälliges Phänomen, das theoretische Beachtung verlangt.



### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Darstellung des $\beta$ -Binaphthol-bis-triphenylmethyl-äthers aus $\beta$ -Binaphthol und Triphenyl-chlor-methan.

5 g reines  $\beta$ -Binaphthol (Schmp. 216<sup>0</sup>) und 15 g Triphenyl-chlor-methan werden in 25 ccm Pyridin, das durch Kochen mit Ätzkalk getrocknet ist, unter gelindem Erwärmen gelöst und 20 Min. zum Sieden erhitzt. Man läßt dann in der Kälte auskrystallisieren, nutsch den Äther ab und schüttelt ihn zur Entfernung von unverändertem  $\beta$ -Binaphthol mit verd. Natronlauge durch. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Äther wird 2-mal aus Chloroform, worin er heiß ziemlich schwer, kalt sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert und bildet derbe Säulen, die  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystall-Chloroform enthalten und bei 289<sup>0</sup> (unkorr.) schmelzen. Zur Analyse wird er im Hochvakuum bei Xylobad-Temperatur getrocknet. In Benzol ist der Körper leicht löslich, in Alkohol und Äther fast unlöslich. 3-stdg. Kochen mit alkoholischer Kalilauge veränderte den Körper nicht, ebenso wenig mehrstündiges Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80<sup>0</sup>.

<sup>5)</sup> vergl. dagegen den Triphenylmethyl-äther des 1-Methyl-2-naphthols, Pummerer und Cherbuliez, B. 47, 2961 [1914].

<sup>6)</sup> St. Goldschmidt und Mitarbeiter, B. 55, 3197 [1922]; A. 438, 202 [1924], 445, 123 [1925].

0.1225 g Subst.: 0.4071 g CO<sub>2</sub>, 0.0625 g H<sub>2</sub>O. — 4.460 mg Subst.: 14.724 mg CO<sub>2</sub>, 2.315 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>58</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 90.39, H 5.45. Gef. C 90.63, 90.06, H 5.71, 5.81.

4.522 mg Subst. (chloroform-haltig): 14.102 mg CO<sub>2</sub>, 2.201 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>58</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub> + 1/2 CCl<sub>3</sub>H. Ber. C 84.61, H 5.12. Gef. C 85.02, H 5.45.

## 2. Darstellung des Oxy-binaphthylenoxyd-triphenylmethyl-äthers durch Spaltung von Dehydro-oxybinaphthylenoxyd mittels Triphenylmethyls.

1.2 g Triphenyl-chlor-methan (Schmp. 112<sup>0</sup>) werden in einer braunen Flasche mit Schliffstopfen zunächst in 6 ccm trockenem Benzol gelöst, dann unter Kohlendioxyd 2 g Quecksilber zugegeben. Nun wird der Schliffstopfen außen paraffiniert und die Flasche einige Stunden an der Maschine geschüttelt. Dann wird die entstandene Triphenylmethyl-Lösung unter trockenem, luft-freien Kohlendioxyd infiltriert in einen Erlenmeyer-Kolben, der den festen Dehydrokörper (1g) enthält und, wie der Trichter, reichlich von Kohlensäure überströmt wird. Der Dehydrokörper muß frisch dargestellt sein. Er löst sich sofort in der Triphenylmethyl-Lösung mit gelber Farbe auf, man setzt noch 2 ccm Äther zu und stellt in Eis-Kochsalz-Mischung. Nach einigem Stehen scheiden sich die gelben Krystalle des Oxy-binaphthylenoxyd-triphenylmethyl-äthers aus. Schmp. 237<sup>0</sup>. Ausbeute 60% d. Th. In Äther, Benzol, Chloroform ist der Körper leicht, in Alkohol, Petroläther schwer löslich. Aus der konz. Benzol-Lösung läßt er sich durch Äther abscheiden. Schwach gelbe, parallelogramm-förmige Blättchen.

6.750 mg Subst.: 21.921 mg CO<sub>2</sub>, 3.283 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>59</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 88.97, H 4.94. Gef. C 88.60, H 4.74.

Gegen Permanganat ist der Äther in Aceton- oder Pyridin-Lösung bei Zimmer-Temperatur beständig. Konz. Schwefelsäure löst zuerst gelb, nach einiger Zeit grasgrün.

Zur Spaltung des Äthers wurde 1 g der Substanz in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, gerade bis zum Sieden erhitzt und sofort abgekühlt. Man versetzt vorsichtig bis zur vollständigen Fällung mit Wasser und saugt das abgeschiedene Gemisch von Triphenyl-carbinol, Oxy-binaphthylenoxyd und Binaphthylendioxyd ab. Die wäßrige Lösung enthält etwas gelbe Sulfonsäure. Triphenyl-carbinol wird mit wenig kaltem Ligroin von Oxyoxyd und Dioxyd getrennt, aus der Lösung mit 1/4 Vol. Alkohol ausgefällt (0.4 g, ber. 0.49 g). Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 162<sup>0</sup>.

## 3. Spaltung von Binaphthyl-bisperoxy-binaphthylenoxyd (I) durch Triphenylmethyl.

1 g frisch dargestelltes Binaphthyl-bisperoxy-binaphthylenoxyd<sup>7)</sup> wird mit 5 ccm einer benzolischen Triphenylmethyl-Lösung (dargestellt wie oben aus 1.5 g Triphenyl-chlor-methan, 2 g Quecksilber und 6 ccm Benzol) unter Luft-Ausschluß übergossen. Nach einigem Stehen scheidet sich der Binaphthol-bis-triphenylmethyl-äther und ein geringer Teil des Oxy-binaphthylenoxyd-äthers aus. Man saugt ab, wäscht den Monoäther mit wenig Äther aus und krystallisiert den Rückstand aus Chloroform um.

<sup>7)</sup> B. 59, 2167 [1926].

Ausbeute 0.55 g (60% d. Th.). Schmp. 289° (Mikroanalyse unter 1. mitgeteilt). Das Benzol-Filtrat wird, mit dem Waschäther vereinigt, in Kältemischung gestellt, nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen krystallisiert der Triphenylmethyläther des Oxy-binaphthylenoxyds aus. Ausbeute 0.45 g (40% d. Th.); Schmp. 237°, identisch mit dem unter 2. beschriebenen Präparat.

**170. F. Arndt, B. Eistert und W. Partale:**  
**Synthesen mit Diazo-methan, III.<sup>1)</sup>: Über *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd**  
**und die aus ihm zugänglichen Stoffe.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. April 1928.)

Das in Mitteilung I<sup>1)</sup> unter dem Namen „Nitraldin“ beschriebene Hauptprodukt der Reaktion zwischen *o*-Nitro-benzaldehyd und Diazo-methan ist *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd (I). Die isomere Nitrosoverbindung, welche durch milde Säure-Wirkung aus dem „Nitraldin“ entsteht, ist [*o*-Nitroso-benzoyl]-carbinol (II). Dieses geht durch nochmalige Isomerisation in *N*-[Oxy-methyl]-benzisoxazon (III) über. Letztere Umwandlung ist glatt realisierbar nur in Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd; dieser verhindert die Dissoziation von III in Formaldehyd und Benzisoxazon, welche anderenfalls zur Verharzung oder, bei Gegenwart von Säure, zur Bildung von Methylen-bis-benzisoxazon (IV) führt.

Dies sind die in der ersten Mitteilung beschriebenen Umwandlungen des „Nitraldins“. Die Konstitutionen III und IV sind bereits dort wiedergegeben und bewiesen; gerade ihre Erkenntnis führte aber bezüglich des „Nitraldins“ und der „Nitrosoverbindung“ in die Irre, indem sie auch für diese ein von den übrigen getrenntes Kohlenstoffatom vermuten ließ (vergl. die a. a. O. als möglich diskutierten Formeln). Daß dies dagegen in der zweiten Stufe, der „Nitrosoverbindung“, noch nicht der Fall ist, erkannten wir zuerst daran, daß letztere bei Einwirkung von Lauge, wenn auch nur in geringer Menge, *N*-Oxy-isatin liefert; also mußte hier noch ein zusammenhängendes Kohlenstoff-Skelett vorliegen, womit Formel II die wahrscheinlichste war. Um sie zu beweisen, mußte versucht werden, die Nitrosoverbindung zu Aminogruppe zu reduzieren und für das entstandene Amin die Konstitution als das bisher unbekannte [*o*-Amino-benzoyl]-carbinol (V) sicherzustellen; hier bot sich mehr Aussicht auf Gelingen des Konstitutions-Beweises, weil die Ketol-Seitenkette nicht mehr durch eine oxydierende *o*-ständige Gruppe „bedroht“ ist. Da aber die „Nitrosoverbindung“ bei der geringsten sauren oder alkalischen Einwirkung, ja durch bloßes Erwärmen, schon für sich allein tiefgreifende Umwandlung erleidet, so mußte ein in fast neutralem Medium schnell und spezifisch wirkendes Reduktionsmittel gefunden werden. Als solches erwies sich eine verdünnte wäßrige Lösung von Hydrazin-carbonat: Diese führt schon bei mildem

<sup>1)</sup> Mitteilung I: B. 60, 446 [1927]; II: B. 60, 1364. — Siehe auch Ztschr. angew. Chem. 40, 1099 [1927].