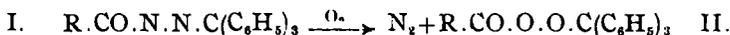


**183. Heinrich Wieland und Josef Maier:  
Über Triphenylmethyl-hydroperoxyd.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 2. März 1931.)

Bei der thermischen Zersetzung von Acyl-azo-triphenylmethanen (I), die in Gegenwart von Sauerstoff vorgenommen wurde, hatte man mit der Möglichkeit des Auftretens von Acyl-triphenylmethylperoxyden (II) zu rechnen<sup>1)</sup>:



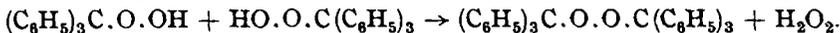
Deren weitere Veränderung war wahrscheinlich, und aus diesem Zusammenhang ergab sich der Wunsch, die Triphenylmethylester von Persäuren (II) kennen zu lernen. Aus Benzopersäure und Triphenylchlor-methan läßt sich nun die nach der Gleichung



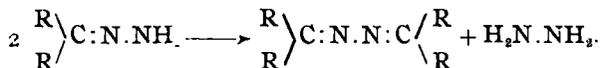
zu erwartende Verbindung (III) nicht erhalten. Statt ihrer treten Spaltprodukte auf, von denen noch die Rede sein wird. Man versuchte daher, auf dem umgekehrten Weg zum Ziel zu kommen, indem man das noch nicht bekannte Triphenylmethyl-hydroperoxyd (IV) darstellte und dieses mit Benzoylchlorid zur Umsetzung brachte:



Triphenylmethyl-hydroperoxyd läßt sich unter geeigneten Bedingungen aus Triphenylchlor-methan und überschüssigem Hydroperoxyd in guter Ausbeute als schön krystallisierter Körper vom Schmp. 82° erhalten, dessen Eigenschaften einiges Interesse verdienen. Die vollkommen reine Verbindung ist längere Zeit gut haltbar, geringe Beimengungen verursachen jedoch eine rasche Zersetzung, die häufig bereits nach einigen Stunden sich vollzieht. Ihre Produkte sind Phenol und Benzophenon, daneben entsteht in geringerer Menge Triphenylmethyl-peroxyd. Die gleichen Veränderungen treten beim Erhitzen der reinen Substanz über ihren Schmelzpunkt auf. Zweiwertiges Eisen übt in alkoholischer Lösung keinerlei katalytische Wirkung aus; auch Palladium auf Bariumsulfat bleibt in Benzol wirkungslos. Die Bildung von Triphenylmethyl-peroxyd erklärt sich einfach aus einer Abspaltung von Hydroperoxyd zwischen 2 Molekeln:

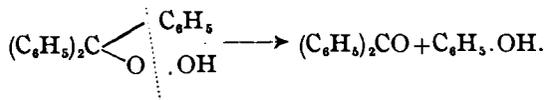


Sie ist etwa zu vergleichen der Entstehung von Ketazinen aus Hydrazonen:



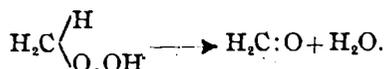
Hydroperoxyd kann man schon nachweisen, wenn man Triphenylmethyl-hydroperoxyd kurze Zeit mit verd. Schwefelsäure kocht.

Die interessantere Art der Zersetzung, diejenige zu Phenol und Benzophenon, stellt sich als einfacher Zerfall der Molekel in diese beiden Bruchstücke dar:



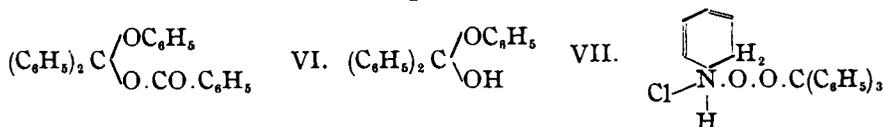
<sup>1)</sup> A. 446, 35 [1926].

So zerfällt nach der Annahme von A. Rieche<sup>2)</sup> Methyl-hydroperoxyd, allerdings bei Gegenwart von Alkali und bei erhöhter Temperatur (70°), primär in Formaldehyd und Wasser:



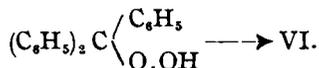
Trotz dieser formalen Übereinstimmung liegt aber wohl ein anderer Mechanismus vor. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß ein Phenylrest sich so ohne weiteres vom Methan-Kohlenstoff direkt ablöst.

Einen Einblick in die Reaktionsweise erhielt man, als man die ursprünglich beabsichtigte Umsetzung mit Benzoylchlorid vorzunehmen versuchte. Das erwartete Benzoyl-Derivat (III) ließ sich nach keiner Methode gewinnen. Meist wurde die beschriebene Spaltung durch das Säurechlorid beschleunigt. Unter bestimmten Bedingungen entstand aber in guter Ausbeute eine mit III isomere Verbindung, die keine Peroxyd-Brücke mehr enthalten konnte, da sie weder aus Jodid Jod frei machte, noch durch katalytisch erregten Wasserstoff angegriffen wurde. Dieses Isomere wird durch alkohol. Kali leicht in Benzoesäure, Benzophenon und Phenol, die in äquivalenten Mengen isoliert wurden, zerlegt. Da es nicht mehr den Triphenyl-methyl-Komplex enthalten kann — keine Reaktion führt zu Triphenyl-carbinol oder -methan —, muß ihm mit Bestimmtheit die Konstitution des benzoylierten Halbacetals von Benzophenon, nämlich V, zuerteilt werden.

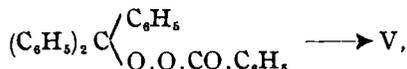


Dessen hydrolytische Spaltung muß nach der Wegnahme von Benzoyl zum Phenyl-halbacetal (VI) führen, das spontan in Benzophenon und Phenol auseinanderbricht.

Wir schließen aus der Bildung von V bei der Benzoylierung von Triphenylmethyl-hydroperoxyd, daß auch dessen zu Anfang besprochener Zerfall den analogen Verlauf nimmt, daß es sich also um eine stabilisierende Isomerisation im Sinn der nachstehenden Gleichung handelt:



Diese Betrachtung des Vorgangs ist unabhängig davon, ob man annimmt, die Benzoylverbindung V sei durch Umlagerung aus dem zuerst gebildeten Benzoylperoxyd entstanden, oder ob man der Meinung ist, das Umlagerungs-



produkt VI werde durch Benzoylierung festgehalten. Die erste der beiden Möglichkeiten ist die wahrscheinlichere. Denn wenn man Triphenylmethyl-hydroperoxyd unter den Bedingungen, unter denen Gomberg<sup>3)</sup> das Triphenylmethyl-peroxyd aus Hydroperoxyd und Triphenyl-chlor-methan synthetisch bereitet hat, und deren wir uns auch bei unserem Benzoylierungs-

<sup>2)</sup> B. 62, 2462 [1929].

<sup>3)</sup> B. 33, 3154 [1900].

versuch bedienen, mit Triphenyl-chlor-methan umgesetzt, erhält man, wenn auch in langsamer Reaktion und mäßiger Ausbeute, Triphenylmethyl-peroxyd, aber keinerlei Umlagerungsprodukt, das dem Bereich des Benzophenons angehört. Die Bildung des Triphenylmethyl-peroxyds — das geht aus dieser Reaktion weiter hervor — erfolgt also durch Triphenylmethylierung von Triphenylmethyl-hydroperoxyd, nicht, wie man auch annehmen könnte, aus dessen Zerfall, so wie er oben geschildert wurde.

Schließlich ist hier noch zu erwähnen, daß Triphenylmethyl-hydroperoxyd mit Pyridiniumchlorid ein schön krystallisiertes Anlagerungsprodukt bildet, das mit Wasser glatt in die Komponenten zerfällt. Man wird ihm kaum eine andere Formel als VII geben können, wenn man nicht vorzieht, es als eine den Hydraten gleichende Einlagerungs-Verbindung anzusehen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Triphenylmethyl-hydroperoxyd.

Unter Kühlung in Eis-Kochsalz-Mischung werden 35 ccm 30-proz. Hydroperoxyd in 80 ccm Aceton gelöst. In diese Lösung trägt man allmählich 10 g fein gepulvertes Triphenyl-chlor-methan ein und sorgt durch Zugabe von 50-proz. Kalilauge für dauernde alkalische Reaktion. Nachdem man das Reaktionsgemisch einige Stunden bei 0° aufbewahrt hat, fügt man Äther hinzu und schüttelt dann wiederholt mit Wasser aus, um das Aceton und das überschüssige Hydroperoxyd zu entfernen. Die mit CaCl<sub>2</sub> getrocknete Äther-Lösung hinterläßt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum ein Gemisch von Triphenylmethyl-hydroperoxyd und Triphenyl-carbinol, aus dem man die erste Verbindung mit kaltem Äther, der wenig Petroläther enthält, herausholen kann.

Sie ist leichter und in besserer Ausbeute rein zu gewinnen über ihr Additionsprodukt an Pyridiniumchlorid. Man fügt zu der Äther-Lösung 3 ccm Pyridin und dann so lange ätherische Salzsäure, bis keine Fällung mehr entsteht. Das Salz ist alsbald krystallinisch und läßt sich aus Alkohol unlösen. Farblose Krystalle vom Schmp. 133° (unt. Zers. und schwacher Gelbfärbung).

4.066 mg Sbst.: 11.05 mg CO<sub>2</sub>, 2.07 mg H<sub>2</sub>O. — 4.974 mg Sbst.: 0.165 ccm N (20°, 731 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>NCl (391.5). Ber. C 73.53, H 5.67, N 3.57.

Gef. „ 74.12, „ 5.70, „ 3.69.

Das Salz zeigt mit konz. Schwefelsäure und mit Jodid dasselbe Verhalten wie Triphenylmethyl-hydroperoxyd.

Um dieses daraus zu bereiten, zersetzt man das Salz mit Wasser und äthert aus. Der im Vakuum verdampfte Äther hinterläßt die fast farblose, leicht zur Krystallisation zu bringende Verbindung. Sie ist für alle Reaktionen genügend rein. Zur Analyse wurde sie aus Äther und niedrig siedendem Petroläther zu derben Krystallen umgereinigt. Schmp. 81–82° unter ganz schwacher Gasentwicklung, die sich bei Steigerung der Temperatur verstärkt. Die Ausbeute beträgt 50–60% d. Th.

3.730 mg Sbst.: 11.32 mg CO<sub>2</sub>, 1.96 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (276). Ber. C 82.57, H 5.84. Gef. C 82.77, H 5.88.

Das Peroxyd ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, außer in Petroläther. Mit konz. Schwefelsäure tritt braune Halochromie-Farbe

auf, die nach einiger Zeit grün wird, beim Zusatz von Wasser jedoch verschwindet. Aus der Lösung von Natriumjodid in Aceton wird sofort Jod frei gemacht. Jedoch gelingt es nicht, den vollen Titrationswert zu erhalten. Man kam immer nur auf 80—90% der Berechnung. Als Reduktionsprodukt wurde Triphenyl-carbinol isoliert, nebenbei war aber auch Phenol wahrzunehmen, ein Zeichen, daß während der Titration zum Teil Zerfall erfolgt, der das Defizit an freigemachtem Jod erklärt. Dagegen wurden bei der Titration des durch das Pyridinsalz ausgeschiedenen Jodes die vollen Analysenwerte erhalten.

0.2134, 0.1854, 0.1930 g Sbst.: 10.4, 9.2, 9.65 ccm 0.1031-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Ber. 10.5, 9.48, 9.85 „ 0.1031-n. „ „ „

das sind 99, 97.5, 98% d. Th.

Triphenylmethyl-hydroperoxyd ist beständig gegen Alkalien und Säuren; ein schwer lösliches Bariumsalz wurde nicht erhalten. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wird langsam Hydroperoxyd abgespalten (Titan-Reaktion). Hydrochinon in Benzol-Lösung wird nicht dehydriert. Das reine Präparat hält sich wochenlang unverändert.

Die Zersetzung: Ehe man die Reinigungsmethode über das Pyridin-Salz gefunden hatte, waren die dargestellten Präparate wenig haltbar. Schon beim Aufbewahren im Exsiccator veränderten sie sich innerhalb kurzer Zeit, sie wurden schmierig und färbten sich gelb; starker Phenol-Geruch trat auf.

Als man 5 g Triphenylmethyl-hydroperoxyd, die sich auf diese Weise zersetzt hatten, mit Äther digerierte, blieben 1.3 g Triphenylmethyl-peroxyd ungelöst zurück (Schmelzpunkt und Mischprobe). Aus der Äther-Lösung wurden mit Natronlauge 1.05 g Phenol ausgeschüttelt, während 2.2 g Benzophenon nach dem Verdampfen des Äthers zurückblieben. Sdp.<sub>12</sub> 160°. Erstarrte vollständig zu trockner Krystallisation. Schmp. 48°.

Die gleichen Produkte treten auf, wenn man das Peroxyd über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Erhöht man die Temperatur rasch auf etwa 130°, überwiegt die Bildung von Triphenylmethyl-peroxyd.

So gaben 0.52 g der Substanz 0.35 g Peroxyd neben 40 mg Phenol und 90 mg Benzophenon.

Bei der thermischen Zersetzung der Pyridin-Verbindung entsteht Triphenylmethyl-peroxyd nicht in nachweisbarer Menge. Die Zersetzung erfolgt beim Schmelzpunkt unter starkem Aufschäumen; die Schmelze riecht stark nach Pyridin.

Aus 1.5 g Pyridinsalz isolierte man 0.35 g Phenol und 0.7 g Benzophenon.

Die Benzoylierung von Triphenylmethyl-hydroperoxyd.

Versucht man die Umsetzung mit Benzoylchlorid in Pyridin auszuführen, so erhält man hauptsächlich das erwähnte Anlagerungsprodukt mit Pyridiniumchlorid. Daneben isoliert man die Spaltprodukte Phenol und Benzophenon. Als man an Stelle des Pyridins Dimethyl-anilin benutzte, war das Ergebnis kein anderes; ebensowenig mit Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat in Benzol.

Im ersten Fall lieferten 1.3 g Triphenylmethyl-hydroperoxyd 0.5 g Triphenylmethyl-peroxyd, 0.23 g Phenol, 0.45 g Benzophenon. Im zweiten Versuch entstanden aus 0.9 g Ausgangsmaterial 0.45 g Triphenylmethyl-peroxyd, 0.15 g Phenol und 0.25 g Benzophenon. Als man endlich 0.5 g, in wenig Benzoylchlorid gelöst, 12 Stdn. stehen gelassen hatte, fand man 0.15 g Peroxyd, 0.11 g Phenol und 0.22 g Benzophenon.

Unter diesen Verhältnissen beschleunigt also Benzoylchlorid die Spaltung, ohne selbst in die Reaktion einzutreten.

Bei Gegenwart von überschüssigem Alkali kommt es dagegen zur Benzoylierung: 2,6 g Triphenylmethyl-hydroperoxyd werden zusammen mit 2 g Benzoylchlorid in 20 ccm Benzol gelöst. Diese Lösung unterschichtet man mit 4 ccm 25-proz. Kalilauge und saugt so lange Luft durch die wäßrige Schicht, bis das Benzol verdunstet und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Der Niederschlag wird abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen digeriert man mit Äther, der 1,7 g Substanz ungelöst zurück läßt. Schmp. 147°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol erhält man farblose Prismen vom Schmp. 148° (ohne Färbung und Zersetzung).

0.1314 g Sbst.: 0.394 g CO<sub>2</sub>, 0.0657 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (380). Ber. C 82.07, H 5.30. Gef. C 81.78, H 5.59.

Mit konz. Schwefelsäure tritt gelbe Halochromie auf. Jod wird von der Substanz nicht freigemacht. Beim Versuch der katalytischen Hydrierung mit Platin in Essigester wurde sie nach 4 Stdn. unverändert zurückerhalten. Nach kurzem Kochen mit 20-proz. methylalkohol. Kali war die Verbindung (0.34 g) gespalten in Benzoesäure (0.09 g), Benzophenon (0.16 g) und Phenol (0.07 g). Dieses Verhältnis bestätigt zusammen mit der Analyse und den Eigenschaften die oben erörterte Formel V.

#### Überführung von Triphenylmethyl-hydroperoxyd in Triphenyl-methyl-peroxyd.

Unter den gleichen Bedingungen, unter denen Gomberg<sup>3)</sup> Hydroperoxyd doppelseitig triphenyl-methyliert hat, führte auch der Vorgang von Triphenylmethyl-hydroperoxyd aus zu diesem Produkt.

2.7 g von dieser Substanz und 4 g Triphenyl-chlor-methan wurden wie oben, in Benzol gelöst, über 25-proz. Lauge zur Reaktion gebracht. Das Benzol mußte mehrfach erneuert werden. Nach 7 Stdn. wurden 2 g Triphenylmethyl-peroxyd mit den bekannten Eigenschaften gewonnen. — Zu erwähnen ist, daß bei dieser Reaktion keinerlei Spaltprodukte (Phenol, Benzophenon) aufgefunden wurden.

#### Umsetzung von Benzopersäure mit Triphenyl-chlor-methan.

Es gelingt nicht, auch auf diesem Wege zu dem Umlagerungsprodukt von Benzoyl-triphenylmethyl-peroxyd zu kommen. Die beiden Komponenten reagieren zu träge. Arbeitet man in Gegenwart von Pyridin, so entsteht dessen Reaktionsprodukt mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.Cl. Sind Wasser und Alkali zugegen, wird die Persäure hydrolytisch zerlegt, und Triphenyl-chlor-methan tritt mit dem so gebildeten Hydroperoxyd in Reaktion. So erklärt sich das Auftreten von Triphenylmethyl-hydroperoxyd bei der Reaktion zwischen Benzopersäure und Triphenyl-chlor-methan.

1. Zur Lösung von 1.2 g Natrium-perbenzoat, dargestellt nach M. W. Smit<sup>4)</sup>, tropft man unter Eiskühlung die Lösung von 2 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.Cl in 30 ccm Aceton. Der krystallinische Niederschlag wurde abgesaugt, mit verd. Aceton gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Er enthielt außer Triphenyl-carbinol ein Peroxyd, das braungrüne Farb-reaktion mit konz. Schwefelsäure gab, aus NaJ sofort Jod freimachte (Triphenyl-carbinol

<sup>4)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 676 [1930].

macht ebenfalls, aber langsamer, Jod frei) und sich rasch zersetzte zu Phenol und Benzophenon.

2. Die Lösung von 2.3 g Natrium-perbenzoat in 50 ccm Wasser wurde mit der Lösung von 7 g Triphenyl-chlor-methan in 50 ccm Benzol überschichtet. Unter Eiskühlung saugte man 7 Stdn. Luft durch die wäßrige Lösung. Nach dem Aufarbeiten isolierte man aus der noch alkalischen wäßrigen Lösung etwa 0.3 g Phenol. Den Rückstand der Benzol-Lösung zog man mit kaltem Alkohol aus und destillierte aus dem Inhalt dieser Auszüge im Vakuum etwa 0.5 g Benzophenon über.

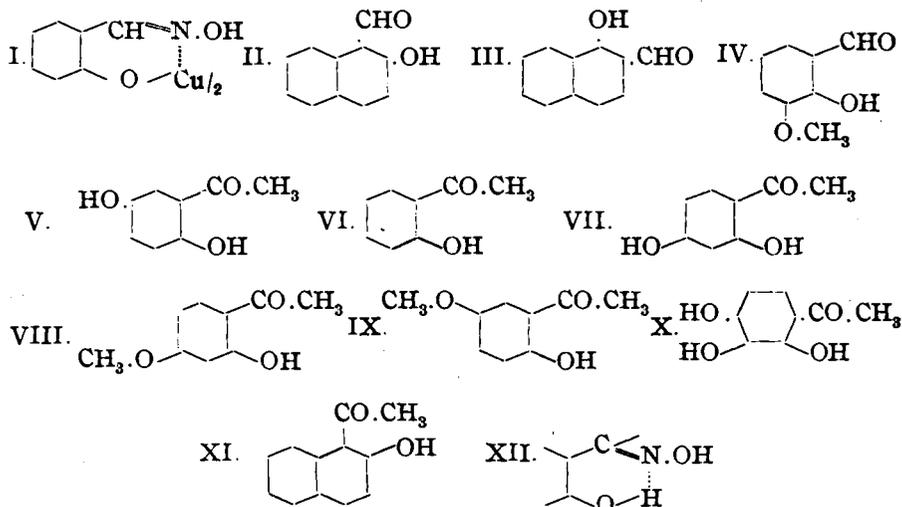
#### 184. Fritz Ephraim: Über die kupfer-spezifische Gruppe



(Eingegangen am 3. März 1931.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß das Salicylaldoxim ein hervorragend gutes Reagens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Kupfers ist, da es gestattet, dieses Element neben allen anderen Metallen aus saurer Lösung bequem in wägbarer Form abzuscheiden.

Die Kupferverbindung wurde als ein innerer Komplex von der Formel I betrachtet, und es lag nun nahe, zu untersuchen, ob andere Verbindungen, die die Gruppe  $\text{HO} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$  enthalten, ebenfalls spezifische Kupfer-Reagenzien sind, d. h. ein selektives Ausfällungsvermögen für Kupfer besitzen. Zur Untersuchung kam zunächst eine größere Reihe aromatischer Verbindungen, in denen also die Gruppierung  $\text{HO} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} = \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$  vorliegt. Untersucht wurden die Oxime der Aldehyde II–IV und der Ketone



V–XI. Sie erwiesen sich sämtlich als spezifische Kupfer-Reagenzien, doch hat höchstens die Verbindung XI vor dem zufällig zuerst angewandten