

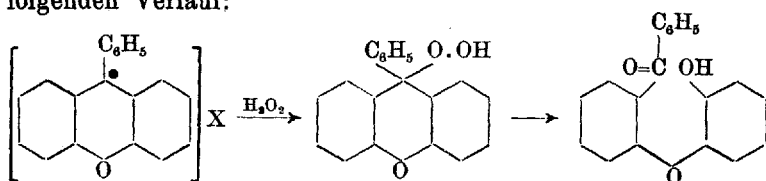
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Zur Kenntnis der Oxydation von Carbeniumsalzen mit Wasserstoffsperoxyd [Pyrenium, XXXI¹⁾]

Von **W. Dilthey, Ferd. Quint** und **H. Dierichs**

(Eingegangen am 12. März 1938)

Die Oxydation von Pyreniumsalzen oder deren Pseudobasen in saurer, am besten eisessig-überchlorsaurer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd greift, wie gezeigt wurde²⁾, am zentralen C-Atom an und führt wahrscheinlich über ein in manchen Fällen faßbares Peroxyd zur Aufspaltung des heterocyclischen Ringes am zentralen C-Atom, während die Verknüpfung durch das ringschließende Sauerstoffatom erhalten bleibt. Im Falle eines meso-Phenyl-xantheniumsalzes nimmt die Oxydation folgenden Verlauf:



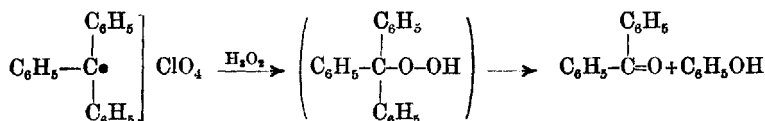
Bei Übertragung dieser Reaktion auf einfache Carbeniumsalze vom Typus des Triphenyl-carbeniumperchlorats war zu erwarten, daß ein Phenylkern als Phenol abgespalten werden würde unter Bildung von Benzophenon³⁾.

¹⁾ XXX. Mitteilung: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 356 (1938).

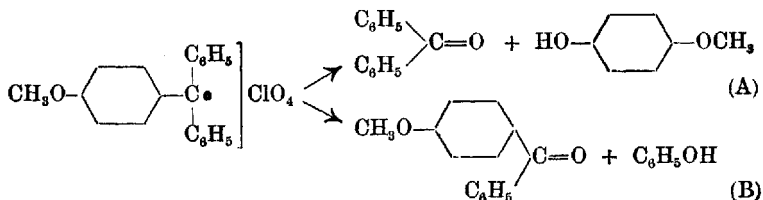
²⁾ W. Dilthey u. F. Dahm, J. prakt. Chem. [2] 141, 61 (1934); W. Dilthey u. W. Hörschen, J. prakt. Chem. [2] 133, 41 (1933); F. Quint u. W. Dilthey, Ber. 64, 2082 (1931); W. Dilthey u. Ferd. Quint, J. prakt. Chem. [2] 131, 1 (1931).

³⁾ Diese Reaktion ist als Zerfallsreaktion des Triphenylmethylhydroperoxyds von H. Wieland und J. Mayer, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1205 (1931) studiert worden.

Bei solchen Carbeniumsalzen, die verschiedenartige Phenylkerne enthalten, bestand die Möglichkeit einer Spaltung in



zweifacher Hinsicht, wobei die Formulierung des nicht jedesmal isolierten Peroxyds weggelassen ist.



Die Reaktion verlief aber nicht nach beiden Richtungen sondern im Sinne von A, während Reaktionsprodukte nach B nicht aufgefunden wurden. Sollten sie doch vorkommen, waren sie jedenfalls in sehr untergeordneter Menge vorhanden.

Da die Reaktion unter milden Bedingungen erfolgt, ergibt sich somit ein neuer Weg zur Ermittlung der relativen Haftfestigkeit der einzelnen Gruppen am Carbenium C-Atom. Daß letztere bedingt ist durch die allgemeine größere Reaktionsfähigkeit des durch positivierende Auxochrome substituierten Phenylkerns gegenüber dem unsubstituierten, und nicht allein abhängt von der Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff, wie man auch vermuten könnte, scheint gegeben, da entsprechend der größeren Reaktionsfähigkeit von Anisol gegenüber derjenigen von Benzol der Anisylrest abgespalten wird.

p-Phenoxytriteniumsalze reagieren analog den Methoxyderivaten, d. h. der Diphenylätherrest wird vor dem Benzolrest abgespalten.

Aus aminischen Tritanfarbstoffen, wie Malachitgrün und Krystallviolett erhält man vornehmlich Säuren als Endoxydationsprodukte. Dies findet seine Erklärung darin, daß z. B. Michlers Keton unter denselben Bedingungen oxydiert, wie Malachitgrün leicht in p-Dimethylaminobenzoessäure übergeht.

Tritanole mit Antiauxochromen

Es war nun interessant zu prüfen, wie sich Nitrotriphenylcarbinole bei der Oxydation verhalten würden. Untersucht wurde Trinitrotriphenylcarbinol. Dieses ist so wenig basisch, daß es in Eisessig mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie mehr zeigt. Oxydationsversuche, in derselben Weise angestellt wie bei den zuvor erwähnten auxochromhaltigen Carbinolen, hatten dann auch hier selbst bei der Temperatur des siedenden Eisessigs keinen Erfolg. Das Carbinol blieb durchaus unverändert. Da Trinitrotritol mit konz. Schwefelsäure durch Gelbfärbung Salzbildung anzeigt, wurde versucht, in diesem Lösungsmittel mit Perhydrol zu oxydieren, was ohne weiteres glatt und so gründlich gelang, daß, obwohl bei möglichst tiefer Temperatur gearbeitet wurde, als Oxydationsprodukt lediglich p-Nitrobenzoesäure erhalten wurde, während das als Zwischenprodukt zu erwartende Dinitrobenzophenon nicht gefaßt werden konnte.

Eine Erklärung für dieses Verhalten fand sich, als Dinitrobenzophenon in konz. Schwefelsäure unter den gleichen Bedingungen — es löste sich gelb — mit Perhydrol oxydiert wurde; schon in der Kälte bildete sich p-Nitrobenzoesäure und p-Nitrophenol. Bei diesen Versuchen in konz. Schwefelsäure war stets eine rund 95⁰/₀-ige Schwefelsäure verwandt worden, und es war außerdem dafür gesorgt worden — durch Mischen des Perhydrols mit hochkonzentrierter Schwefelsäure vor dem Gebrauch —, daß die Konzentration der Säure während der Oxydation nicht wesentlich abnahm. Aus theoretischen Gründen war nun aber vor auszusehen, daß die salzbildende Fähigkeit des Dinitrobenzophenons nicht gleich derjenigen des Trinitrotritols, sondern etwas, wenn auch wenig geringer sein würde. Es mußte sich also eine Schwefelsäurekonzentration finden lassen, bei der das Trinitrotritol noch gelb wird, das Trinitrobenzophenon sich jedoch nicht mehr färbt. Diese Konzentration liegt bei etwa 88⁰/₀. Wird die Oxydation des Trinitrotritols in 88⁰/₀-iger Schwefelsäure vorgenommen, so verschwindet auch bei gleichbleibender Säurekonzentration die gelbe Farbe sofort und man kann bei alsbaldiger Aufarbeitung 70⁰/₀ d. Th. an reinem p,p'-Dinitrobenzophenon auf diese Weise erhalten, das

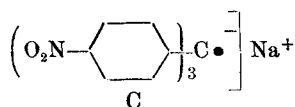
nicht weiter oxydiert wird, da es keine zur Salzbildung genügend konz. Schwefelsäure vorfindet.

Wird Mononitrobenzophenon in 95⁰/₁₀₀-iger Schwefelsäure oxydiert, bildet sich vornehmlich p-Nitrobenzoesäure, es wird also der Benzolkern leichter abgespalten als der Nitrobenzolrest.

Um letzteres auch bei einem Carbinol sicherzustellen, wurde p-Nitrotriphenylcarbinol ebenfalls der Oxydation unterworfen, wobei Phenol und p-Nitrobenzophenon erhalten wurde.

Die Erkenntnis, daß es die Salze sind, die der raschen Oxydation unterliegen, führte zu einer Übertragung des Verfahrens auf die Darstellung des p,p',p''-Trinitrotriphenylcarbinols, das bisher am besten durch Oxydation des Methans mit Chromsäure¹⁾ gewonnen wurde, wobei aber eine große Menge Lösungsmittel nötig war, wenn ein mit Methan verunreinigtes Carbinol vermieden werden soll²⁾.

Trinitrotritan gibt bekanntlich in alkoholischer Lösung oder Suspension mit Natriummethylat eine Blaufärbung, die auf der Bildung des Natriumtrinitrotriphenylcarbeniats C beruht. Die



Sauerstoffempfindlichkeit dieser Lösung haben schon O. Fischer und G. Schmidt³⁾ beobachtet und zu einem Verfahren zur Herstellung des Trinitrotritols benutzt, indem sie Luft durch die alkalische Benzol-Alkohollösung des Tritans leiteten. Versetzt man die blaue Lösung mit Wasserstoffsperoxyd, so verliert sie, besonders in der Hitze, ihre Farbe rasch unter Bildung des Carbinols. Da man durch Verstärkung der Alkalikonzentration stets prüfen kann, ob noch unverändertes Methan vorhanden ist — das Carbinol gibt mit Alkali keine Färbung —, kann man die Reaktion leicht quantitativ zu Ende führen. Auf die früher bei Oxydationsversuchen von Tritan- und Tritolderivaten häufig beobachtete Ketonspaltung⁴⁾ dürfte die vorliegende Untersuchung ein neues Licht werfen.

¹⁾ E. u. O. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3355 (1904).

²⁾ M. Gomberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1639 (1904).

³⁾ O. Fischer u. G. Schmidt, C. **1904**, I, 461.

⁴⁾ O. Fischer u. W. Hess, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 335 (1905).

Es ist beabsichtigt, diese Oxydationsmethode auch auf andere Stoffe mit Halochromieerscheinungen, z. B. Äthylene, zu übertragen. In einzelnen Fällen ist dies anscheinend schon geschehen. So wird nach dem DRP. 570 957 von Schering-Kahlbaum¹⁾ (Erfinder H. Meerwein, W. Schoeller, E. Schwenk, E. Borgwardt) Cyclohexen zu Cyclohexandiol, 1-Menthen zu 2-Menthon in Eisessig-Schwefelsäure durch Perhydrol oxydiert. Die Frage, ob hier der Reaktionsverlauf auch über Carbeniumsalz-Hydroperoxyd geht, bleibt aber offen.

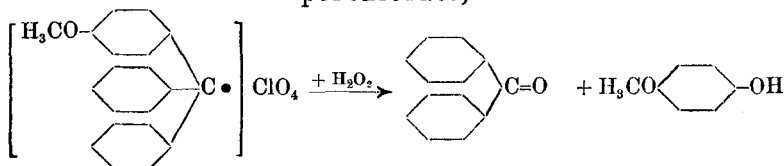
Zusammenfassung

Die Methode der Oxydation von Pyreniumsalzen kann auf einfache Carbeniumsalze übertragen werden. Mit ihr kann die relative Haftfestigkeit aromatischer Kerne am zentralen C-Atom ermittelt werden.

Ebenso wie Carbeniumsalze mit koordinativ ungesättigtem, positivem, zentralem C-Atom sind auch Carbeniate mit koordinativ ungesättigtem, negativem, zentralem C-Atom der Oxydation mit Perhydrol leicht zugänglich.

Versuche

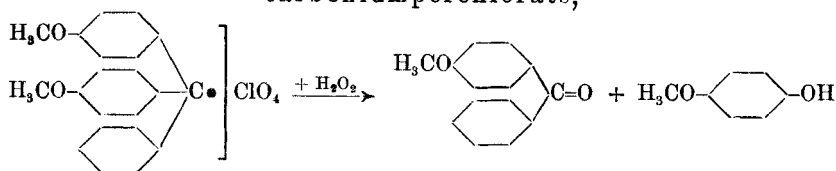
Oxydation des 4-Methoxy-triphenylcarbenium-perchlorats,



Versetzt man eine Aufschlämmung von 0,2 g Salz in 10 ccm Eisessig mit einigen Tropfen Perhydrol, so tritt sofort Lösung und Entfärbung ein. Man läßt noch 1 Stunde stehen, verdünnt mit Wasser, macht alkalisch und äthert aus. Der über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Äther hinterläßt beim Verdampfen ein Öl, das beim Animpfen mit einem Benzophenonkrystall sofort strahlig erstarrt. Im Gemisch mit Benzophenon trat keine Depression auf.

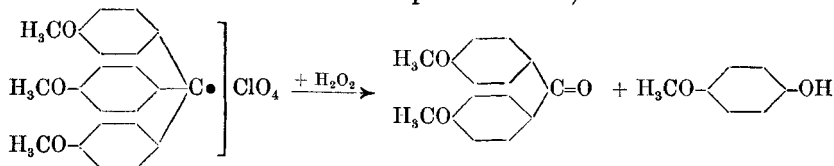
¹⁾ C. 1933, I, 4038.

Oxydation des 4,4'-Di-methoxy-triphenyl-carbeniumperchlorats,



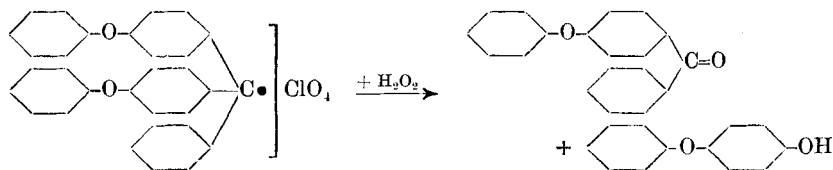
Eine Aufschlämmung von 0,5 g Salz in 10 ccm Eisessig verblaßt nach Zugabe von 5 Tropfen Perhydrol allmählich. Aus der nunmehr schwach orangefarbenen Lösung fällt mit Wasser ein flockiger Niederschlag, der nach Umlösen aus verd. Alkohol (Tierkohle!) in farblosen Nadelchen vom Schmp. 62° kristallisiert. Eine Mischung mit p-Methoxy-benzophenon¹⁾ schmolz bei 62°.

Oxydation des 4,4'4''-Trimethoxy-triphenyl-carbeniumperchlorats,



0,5 g Perchlorat werden in 20 ccm Eisessig aufgeschlämmt und mit 0,5 ccm Perhydrol versetzt. Nach 30—40 Minuten ist das Salz vollständig gelöst und die Lösung stark verblaßt. Mit warmem Wasser fallen fettige glänzende Blättchen vom Schmp. 135—138° aus. Ausbeute quantitativ. Nach Umlösen aus verd. Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf den in der Literatur angegebenen von 143—144°. Der Mischschmelzpunkt mit p,p'-Dimethoxybenzophenon²⁾ zeigt keine Depression.

Oxydation des 4,4'-Diphenoxy-triphenyl-carbeniumperchlorats,

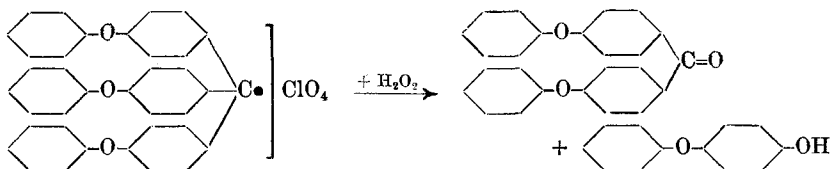


¹⁾ P. P. Peterson, C. 1911, II, 1928.

²⁾ Magnus Böslér, Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 328 (1881).

Eine Aufschlammung des Salzes in Eisessig, dem man zur Zurückdrängung der Hydrolyse noch 1 Tropfen 70%-ige Perchlorsäure zusetzt, wird mit wenig Perhydrol schnell entfärbt. Man fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, worauf sich alsbald verfilzte Nadelchen abscheiden. Beim Umlösen aus wenig verd. Alkohol erhält man glänzende, fettige Blättchen vom Schmp. 69—70°. Sie zeigen im Gemisch mit 4-Phenoxybenzophenon keine Depression.

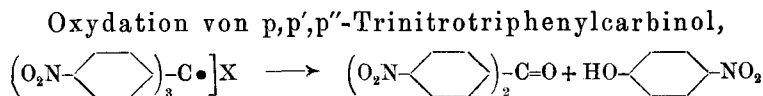
Oxydation des 4,4',4''-Triphenoxy-triphenyl-carbeniumperchlorats,



Eine Aufschlammung des Salzes entfärbt sich allmählich bei Zugabe von Perhydrol unter Lösung, worauf das Oxydationsprodukt auskrystallisiert. Aus Ligroin umkrystallisiert, schmilzt es bei 146—147°. Im Gemisch mit p,p-Diphenoxybenzophenon¹⁾ tritt keine Depression auf.

Oxydation von Michlers Keton
mit Wasserstoffsperoxyd

Läßt man eine Aufschlammung des Michlerschen Ketons bei Gegenwart einiger Tropfen 70%-iger Perchlorsäure und etwas Perhydrol längere Zeit stehen, so scheiden sich farblose Krystalle ab, die nach dem Umlösen aus Eisessig bei 238—239° schmelzen und im Gemisch mit p-Dimethylaminbenzoesäure keine Depression zeigen.



Die gelbe Lösung von 1 g Trinitrotriphenylcarbinol in 50 ccm 88%-iger H₂SO₄ wird mit einem gekühlten Gemisch

¹⁾ W. Dilthey, J. prakt. Chem. [2] 136, 68 (1933).

von 2 ccm Perhydrol (30 % Merck) und 14 ccm konz. H_2SO_4 (94 %) versetzt, wobei man dafür sorgt, daß die Temperatur zwischen 5 und 10° bleibt. Bei der Zugabe verschwindet die Halochromie sofort. Nach 2—3 Minuten wird auf Eis gegossen, mit NaOH alkalisch gemacht und vom Ungelösten (0,7 g) abfiltriert. Der Rückstand ergab nach Umlösen am Eisessig 0,4 g ganz reines p,p'-Dinitrobenzophenon vom Schmp. 188—189°.

0,0249 g Subst.: 2,16 ccm N (20°, 760 mm)¹⁾.

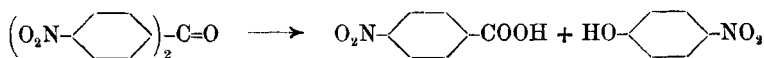
$C_{13}H_9O_5N_2$ Ber. N 10,3 Gef. N 10,1

Die gelbe Alkalilösung wird angesäuert, wobei sie entfärbt wird und dann ausgeäthert. Der Ätherrückstand wird aus heißem Wasser umgelöst, wobei zunächst etwas p-Nitrobenzoesäure (Schmp. 236°) ausfällt, während aus dem Filtrat reines p-Nitrophenol (Schmp. 112°) erhalten werden konnte.

Bei einem zweiten Versuch konnten aus 9 g Trinitrotriphenyl-carbinol 3,9 g reines p,p'-Dinitrobenzophenon gewonnen werden.

Das Trinitrotritol läßt sich in Eisessig mit Überchlorsäure und Perhydrol nicht oxydieren.

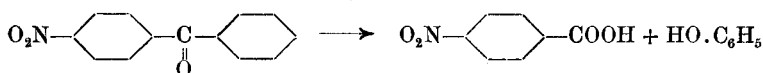
Oxydation von p,p'-Dinitrobenzophenon,



Zur Lösung von 1 g p,p'-Dinitrobenzophenon in 50 ccm konz. Schwefelsäure (96 %) wird mit einer Mischung von 3 ccm Perhydrol und 15 ccm konz. Schwefelsäure derart versetzt, daß keine Temperaturerhöhung eintritt. Allmählich wird nun die anfangs gelbe Halochromie tiefer rot. Nach 3 Stunden gießt man auf Eis, nimmt mit Alkali auf, filtriert von wenig Ungelöstem ab und zieht das angesäuerte Filtrat mit Äther aus. Der Ätherrückstand wurde mit sehr verd. Ammoniakwasser übergossen, wobei die p-Nitrobenzoesäure in Lösung ging, p-Nitrophenol jedoch zurückblieb. Die aus der Ammoniaklösung gewonnene Säure schmolz bei 236°, das nach Umkrystallisieren aus Wasser erhaltene p-Nitrophenol bei 109°.

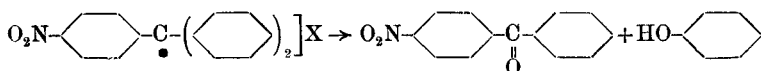
¹⁾ Die Analyse verdanken wir Herrn Boddaert.

Oxydation von p-Nitrobenzophenon,



Eine eisgekühlte Lösung von 1 g p-Nitrobenzophenon in 25 ccm 95 %iger Schwefelsäure wird mit einem Gemisch von 3 ccm Perhydrol und H_2SO_4 konz. versetzt, wobei man dafür sorgt, daß die Temperatur zwischen 15 und 20° bleibt. Nach etwa einer Stunde ist die Hauptreaktion vorbei, und man läßt die Mischung dann bei Zimmertemperatur so lange stehen, bis eine herausgenommene Probe sich klar in wäßrigem Alkali löst. Die Mischung wird nun auf Eis gegossen, mit Ammoniak versetzt und die eventuell nach Kochen mit Tierkohle filtrierte Lösung angesäuert. Die ausfallende Säure ist nach 2-maligem Umlösen aus Wasser schmelzpunktrein und gibt mit reiner p-Nitrobenzoesäure keine Schmelzpunktserniedrigung (Schmelzpunkt 236°). Auf die Isolierung des Phenols wurde verzichtet.

Oxydation von 4-Nitrotriphenylchlormethan,



An Stelle des Carbinols wurde das Chlorid verwandt, da es ebenso leicht mit starken Säuren die gelbe Halochromie gibt wie jenes.

0,2 g Chlormethan werden in 10 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit 5 ccm konz. HClO_4 versetzt. Nach Zugabe einer Mischung von 1,2 ccm Perhydrol (30 %ig) und 1,2 ccm konz. HClO_4 verschwindet die gelbe Farbe der Lösung rasch und kehrt auch mit viel HClO_4 nicht zurück. Alsdann verdünnt man mit Wasser, wobei sehr reines, bei 137—138° schmelzendes p-Nitrobenzophenon auskristallisiert. Aus der Mutterlauge fällt man mit überschüssigem Bromwasser Tribromphenolbrom, so daß auch das zweite Spaltstück-Phenol, das übrigens auch nach Abstumpfen des Eisessigs durch den Geruchssinn wahrgenommen werden kann, nachgewiesen ist.

Die Oxydation des Carbinols kann auch in konz. Schwefelsäure oder Eisessig-Schwefelsäure vorgenommen werden. Hierbei tritt aber, auch nach vorherigem Absaugen des Chlorwasser-

stoffs, starke Braunfärbung auf, die das Ende der Oxydation schwieriger erkennen läßt und die Ausbeute beeinträchtigt.

Oxydation von p,p',p''-Trinitrotriphenylmethan
(Formel C)

Da das Methan in Methylalkohol schwer löslich ist, aber mit methylalkoholischem Kali (1:4) sofort eine Salzbildung anzeigende Blaufärbung gibt, kann die Oxydation in Suspension vorgenommen werden, indem man in die kochende und turbinierte blaue Mischung das Perhydrol langsam eintropfen läßt. Sollte die Farbe verschwinden, wird sie durch Zusatz von Methylat wieder hervorgerufen. Tritt keine blaue Farbe mit Methylat mehr auf, ist die Umsetzung beendet. Man kann so 20 g Methan in 300 ccm Methanol mit 50 ccm 30^o/_o-igem Perhydrol und 5 g KOH in 20 ccm Methanol in 2—3 Stunden in reines, methanfreies Carbinol vom Schmp. 189^o überführen. Rohausbeute 90^o/_o. Ausbeute an ganz reinem, bei 189^o schmelzendem Carbinol 70^o/_o.