

174. Ernst Bergmann und Hans Anton Wolff: Zur Kenntnis „überzähliger“ Isomere, II. Mittel. ¹⁾: Über die zwei β, β, β -Triphenyl-propionitrile von Fosse ²⁾.

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

(Eingegangen am 4. April 1930.)

Bei der Einwirkung von Triphenyl-carbinol auf Cyan-essigsäure bei erhöhter Temperatur entstehen nach Fosse ²⁾ unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd nach der Bruttogleichung:



zwei isomere Verbindungen (Schmp. 140° und 211°), denen beiden die Formel des zu erwartenden β, β, β -Triphenyl-propionsäurenitrils, $(C_6H_5)_3C.CH_2.CN$ (I), zugeschrieben wird ³⁾. Da hier ein ganz neuartiger Fall von Stereoisomerie vorläge, schien uns eine experimentelle Aufklärung sehr wünschenswert.

Wir haben zunächst eine eindeutige Synthese von β, β, β -Triphenyl-propionitril (I) ausgeführt, indem wir von der heute leicht zugänglichen β, β, β -Triphenyl-propionsäure ⁴⁾ ausgingen und sie über ihr Chlorid und ihr Amid in ihr Nitril verwandelten. Das erhaltene, wohlkristallisierte Produkt schmolz bei 140° und war identisch mit dem gleichschmelzenden, aus Triphenyl-carbinol und Cyan-essigsäure erhältlichen Produkt, für welches somit der Konstitutions-Beweis erbracht ist.

Den besten Angriffspunkt für die Konstitutions-Ermittlung der isomeren Substanz (vom Schmp. 211°) bot die — schon von Fosse beobachtete — Tatsache, daß die fragliche Verbindung beim anhaltenden Kochen mit verd. Schwefelsäure statt der zu erwartenden Triphenyl-propionsäure Triphenyl-carbinol liefert. Unsere quantitative Verfolgung dieses charakteristischen Vorgangs ergab, daß der Körper vom Schmp. 211° unter der Einwirkung von Schwefelsäure zu Triphenyl-carbinol, Ammoniak und Essigsäure im molekularen Verhältnis 1:1:1 aufgespalten wird. Dieser glatte Abbau ist nur denkbar bei einem Isomeren des Triphenyl-propionitrils von der Formel $CH_2:C:N.C(C_6H_5)_3$ (II), das also ein Keten-Triphenylmethyl-imin darstellt.

Die Bildung dieses Keten-imins erklärt sich in einfacher Weise folgendermaßen: Es ist fraglos, daß die aliphatischen Säurenitrile in tautomeren Formen $R.CH_2.CN \rightleftharpoons R.CH:C:NH$ reagieren können. Es leiten sich z. B. die Natrium-Verbindungen solcher Nitrile zweifellos von der Keten-imin-Form

¹⁾ I. Mittel.: vergl. die voranstehende Abhandlung.

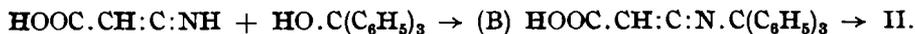
²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 145, 196 [1907].

³⁾ Am Schluß seiner — auch in den experimentellen Angaben sehr kargen — Arbeit deutet Fosse kurz die Möglichkeit an, daß das eine Isomere seine Entstehung einer „tautomérisation triphénylméthanique“ verdanke, daß ihm also die Formel $p-NC.CH_2.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$ zukomme. Diese Formulierung wird jedoch den Eigenschaften keines der beiden Isomere gerecht. ⁴⁾ Bergmann u. Weiß, A. [1930], i. Dr.

ab⁵). Bei der Einwirkung von Triphenyl-carbinol kann Cyan-essigsäure gleichzeitig in der Nitril-Form:

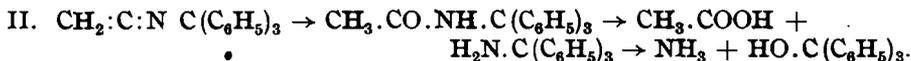


und in der Keten-imin-Form:

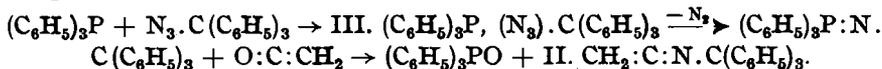


reagieren⁶).

Daß der Verlauf der Hydrolyse der Verbindung vom Schmp. 211⁰ tatsächlich der Keten-imin-Formel II entspricht, geht aus Arbeiten von Staudinger und J. Meyer⁷) hervor. Die Genannten haben nämlich beim Studium der von ihnen entdeckten Körperklasse der Keten-imine festgestellt, daß diese Verbindungen — wie die Ketene selbst — bei der Einwirkung verd. Säuren zuerst Wasser anlagern, worauf Verseifung des gebildeten substituierten Säure-amids in Säure und Amin erfolgt. Unser Keten-Triphenylmethylimin (II) wird entsprechend zuerst in Essigsäure-triphenylmethylamid umgewandelt, dann in Essigsäure und Triphenylmethylamin zerlegt. Von letzterem ist schon lange bekannt⁸), daß es von Mineralsäuren sofort in Triphenyl-carbinol und Ammoniak zerlegt wird. Der maßgebende Reaktionsverlauf ist somit:



Es schien uns nicht uninteressant, noch eine zweite Synthese des Keten-Triphenylmethyl-imins (II) zu versuchen. In Anlehnung an Staudinger und J. Meyer⁷) gedachten wir, Triphenyl-phosphin und Triphenylmethyl-azid⁹) zu kombinieren, durch Stickstoff-Abspaltung aus dem erhaltenen Produkt (III) zum Triphenyl-phosphin-Triphenylmethylimin zu gelangen und letzteres mit Keten zu unserem Keten-Triphenylmethylimin (und Triphenyl-phosphinoxyd) umzusetzen:



Die Kombination des Triphenyl-phosphins mit Triphenylmethyl-azid gelang ohne Schwierigkeit. Weiterhin aber erwies sich der versuchte Weg ungangbar, da wir bei der Stickstoff-Abspaltung statt eines definierten Produkts nur schwarzes Harz erhielten. Immerhin scheinen uns unsere diesbezüglichen Versuche deshalb nicht ganz fruchtlos gewesen zu sein, weil

⁵) vergl. Schlenk u. Bergmann, A. 463, 38 [1928].

⁶) Man erhält tatsächlich mitunter auch aus Cyan-essigsäure und Triphenyl-carbinol die von Fosse ohne nähere Angaben beschriebenen Säuren A und B (Zers.-Pkt. 155⁰ und 175⁰), die aber schon bei geringer Temperatur-Steigerung in die oben behandelten Isomere (I und II) übergehen. Da die Gewinnung der Säuren sehr vom Zufall abhängt und sie weiterhin wenig handliche Substanzen darstellen, haben wir uns auf die Untersuchung ihrer Decarboxylierungs-Produkte (I und II) beschränkt.

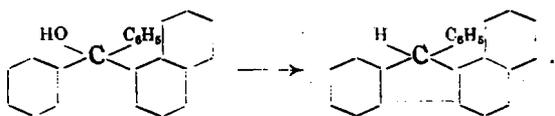
⁷) Helv. chim. Acta 2, 635 [1919].

⁸) Wieland, B. 42, 3022 [1909]; vergl. Schmidlin, Das Triphenylmethyl, S. 130 (Stuttgart 1914).

⁹) Im Versuchs-Teil ist für die Darstellung dieser Verbindung eine einfachere Methode angegeben (Umsetzung von Triphenyl-chlor-methan mit Natriumazid) als die von Wieland, B. 42, 3026 [1909], die in der Einwirkung von salpetriger Säure auf Triphenylmethyl-hydrazin besteht.

wir im Kondensationsprodukt III ein wesentlich stabileres Gebilde in die Hände bekamen, als es die von Staudinger erhaltenen Kuppelungsprodukte von Aziden und Phosphinen waren. Wir konnten demzufolge mit unserer Verbindung eine Molekulargewichts-Bestimmung ausführen. Diese ergab, daß die beiden Komponenten in Lösung völlig getrennt vorhanden sind, also eine Nebenvalenz-Verbindung vorliegt. Da die Substanzen von Staudinger zweifellos dieselbe Natur haben wie die unsrige, sind auch sie als Nebenvalenz-Verbindungen zu deuten und nicht im Sinne der Staudingerschen Formulierung: $(C_6H_5)_3P:N:N:N.R.$

In Analogie mit dem Triphenyl-carbinol suchten wir auch Diphenyl- α -naphthyl-carbinol mit Cyan-essigsäure zu kondensieren. Hier nahm indessen die Reaktion einen völlig anderen Verlauf: es trat intramolekulare Wasser-Abspaltung und Bildung von 9-Phenyl-1,2-benzofluoren¹⁰⁾ ein:



Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Isomeren $C_{21}H_{17}N$ vom Schmp. 211° und 140° .

Nach folgender Vorschrift gelingt die Gewinnung der beiden Substanzen sicher, wenn auch infolge der mit der Trennung verbundenen Reinigungs-Operationen nur unter ziemlichen Verlusten: 65 g Triphenyl-carbinol werden mit 28 g Cyan-essigsäure innig gemischt und 3 Stdn. (am absteigenden Kühler) im Ölbade auf $160-170^{\circ}$ erhitzt. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schmelze mit Äther verrieben und abgesaugt (Produkt A); die Mutterlauge wird eingedampft und hinterläßt nach dem Anreiben mit Methylalkohol einen festen Rückstand (B). A (38 g) wird aus Benzol (200 ccm), sodann mehrmals aus Propylalkohol umkrystallisiert und ergibt so 8 g Keten-Triphenylmethyl-imin vom Schmp. 211° . Das Produkt B wird in den 200 ccm benzolischer Mutterlauge von A siedend aufgelöst. Beim Erkalten scheiden sich noch 0.5 g des Keten-Derivats aus. Man dampft das Benzol ab und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. 20 g Triphenyl-propionitril (I); irisierende Prismen vom Schmp. 140° .

Substanz vom Schmp. 211° : 0.1750 g Sbst.: 0.5722 g CO_2 ; 0.0924 g H_2O . -- 0.0424 g Sbst. in 0.4206 g Campher: $\Delta = 14^{\circ}$.

$C_{21}H_{17}N$. Ber. C 89.0, H 6.0, Molgew. 283. Gef. C 89.2, H 5.9, Molgew. 288.

Substanz vom Schmp. 140° : 4.949 mg Sbst.: 16.175 mg CO_2 , 2.720 mg H_2O .

$C_{21}H_{17}N$. Ber. C 89.0, H 6.0. Gef. C 89.1, H 6.1.

Synthese des β, β, β -Triphenyl-propionitrils (I).

Aus β, β, β -Triphenyl-propionsäurechlorid³⁾ wurde das Amid (II) dargestellt, das bereits von Hellermann¹¹⁾ beschrieben worden ist, indem das Chlorid in benzolischer Suspension unter Kühlung mit Eiswasser 2 Stdn. mit gasförmigem Ammoniak behandelt wurde. Der gebildete Krystallbrei wurde abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 198° .

¹⁰⁾ vergl. Ullmann u. Mouraview-Winogradoff, B. 38, 2213 [1905]; Clar, B. 63, 512 [1930].

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1738 [1927] (Schmp. 192°).

5 g β, β, β -Triphenyl-propionamid wurden mit 5 g Phosphor-pentachlorid und 3 ccm Phosphoroxychlorid 3 Stdn. am Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser durchgearbeitet und ausgeäthert. Der entsäuerte und getrocknete Äther hinterließ beim Abdampfen einen festen Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 140° schmolz und mit dem gleichschmelzenden Produkt des vorigen Versuchs identisch war (Mischprobe).

Quantitative Hydrolyse des Keten-Triphenylmethyl-imins (II)¹².

0.9893 g des Körpers vom Schmp. 211° wurden in einem Schliffkolben 48 Stdn. mit 25 ccm verd. Schwefelsäure gekocht. Das feste Verseifungsprodukt (Triphenyl-carbinol) wurde auf einem gewogenen Gooch-Tiegel abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und bei 110° zur Konstanz getrocknet. Ausbeute: 0.9820 g; ber. 0.9825 g. Dann wurde es zur Identifizierung aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz dann bei 160° und wurde durch Mischprobe und Analyse als Triphenyl-carbinol identifiziert.

4.617 mg Sbst.: 14.854 mg CO_2 , 2.54 mg H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 87.7, H 6.2. Gef. C 87.7, H 6.2.

Das schwefelsaure Filtrat des Triphenyl-carbinols wurde in einen Meßkolben übergeführt und mit Wasser auf 300 ccm aufgefüllt. In 100 ccm dieser Lösung wurde in der üblichen Weise der Ammoniak-Gehalt bestimmt: Sie enthielten 20.4 mg NH_3 (sie verbrauchten nämlich 12 ccm $n/10$ HCl); ber. sind 19.8 mg.

Essigsäure wurde in einer anderen Probe der Lösung qualitativ nachgewiesen; infolge der Anwesenheit von Schwefelsäure war eine quantitative Bestimmung (durch Destillation) nicht möglich.

Das wahre β, β, β -Triphenyl-propionitril vom Schmp. 140° blieb bei 48-stdg. Kochen mit verd. Schwefelsäure unverändert.

Einwirkung von Triphenylmethyl-azid auf Triphenyl-phosphin.

Viel glatter und einfacher als nach dem Verfahren von Wieland⁹) verläuft die Darstellung von Triphenylmethyl-azid auf dem folgenden Wege: 10 g Triphenyl-chlor-methan werden mit 5 g feinstgepulvertem, trockenem Natriumazid in 50 ccm Benzol 12 Stdn. und nach Zusatz von weiteren 3 g Natriumazid noch 8 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum bei Zimmer-Temperatur zur Trockne verdampft und der feste Rückstand durch Anreiben mit Petroläther gereinigt. Ausbeute: 10 g. Schmp. 64° .

Die konzentrierten ätherischen Lösungen von 5 g Triphenylmethyl-azid und 5 g Triphenyl-phosphin werden gemischt. Bei einigem Stehen scheidet sich in großer Ausbeute die Doppelverbindung als weißes Kristallpulver ab. Aus Essigester prächtige derbe Prismen vom Schmp. 104 bis 105° . Die Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol zeigte, daß das Additionsprodukt in Lösung völlig in seine Komponenten dissoziiert ist.

4.981 mg Sbst.: 14.855 mg CO_2 , 2.48 mg H_2O . — 2.802 mg Sbst.: 0.187 ccm N (22° , 757 mm). — 0.0982 g Sbst.: 0.0214 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1387 g Sbst. in 17.64 g Benzol: $\Delta = 0.143^{\circ}$.

$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{P}$. Ber. C 81.2, H 5.5, N 7.7, P 5.6, Molgew. 547.

Gef. „ 81.3, „ 5.6, „ 7.7, „ 6.1, „ 271.

¹²) Wir beobachteten bei diesem Körper eine überraschende Widerstandsfähigkeit gegen katalytisch erregten Wasserstoff; über die analoge Beobachtung beim (ähnlich gebauten) Allen-tetracarbonsäure-ester vergl. Faltis u. Pirsch, B. 60, 1621 (1927).

Einwirkung von Cyan-essigsäure auf Diphenyl- α -naphthyl-carbinol.

31 g Diphenyl- α -naphthyl-carbinol¹³⁾ wurden mit 17 g Cyan-essigsäure 2 Stdn. im Ölbad auf 140–160° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wurde nach dem Erkalten mit Essigester angerieben. Durch aufeinanderfolgendes Umkrystallisieren des gewonnenen Produktes aus Eisessig und Acetessigester wurden farblose, stickstoff-freie Nadeln erhalten, die nach Schmp. (195°) und Eigenschaften 9-Phenyl-1.2-benzofluoren¹⁰⁾ waren. Dieser Kohlenwasserstoff, in guter Ausbeute erhalten, war das einzige krystallisierte Produkt der Reaktion.

175. F. Arndt: Umwandlung des Oxindon-carbonsäure-esters in einen Naphthalin-carbonsäure-ester.

(Eingegangen am 5. April 1930.)

Im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ beschreiben Hantzsch und Czapp den Übergang von Oxindon-carbonsäure-ester durch Diazo-methan in Gegenwart von Methanol in 1-Oxy-4-methoxy-naphthalin-2-carbonsäure-ester. Sie formulieren die Reaktion so, daß das Diazo-methan zuerst das Hydroxyl methyliert und dann die Ring-Doppelbindung sprengt, an deren Stelle ein CH₂ in den Ring „eingeschoben“ würde; dabei nehmen sie Bezug auf die Untersuchungen von Heller²⁾ über die Einwirkung von Diazo-methan auf Isatin, wobei ebenfalls ein CH₂ z. T. zwischen Benzolring und Carbonyl „eingeschoben“ würde unter Bildung von 2.3-Dioxy-chinolin, z. T. zwischen Benzolring und Stickstoff unter Bildung von Dioxy-isochinolin.

Die Autoren haben nun übersehen, daß die Reaktion zwischen Diazo-methan und Isatin inzwischen von meinen Mitarbeitern und mir³⁾ im Rahmen unserer allgemeinen Untersuchung über Diazo-methan und Carbonylverbindungen noch einmal durchgeführt wurde und dabei die Angaben von Heller z. T. bestätigt, z. T. ergänzt und berichtigt wurden. Das Diazo-methan greift ausschließlich am Keto-Carbonyl des Isatins an, wobei sich z. T. direkt das entsprechende Äthylenoxyd, z. T. unter Phenyl-Wanderung das 2.3-Dioxy-chinolin und weiterhin dessen 3-Methyläther bildet. Ein Iso-chinolin, das sich vom Keto-Carbonyl aus natürlich nicht bilden kann, entsteht nicht.

Dementsprechend ergibt sich für die Umwandlung des Oxindon-carbonsäure-esters folgende Formulierung, der sich auch Hr. Hantzsch, nach freundlicher Privatmitteilung, anschließt: Das Diazo-methan greift weder am Hydroxyl, noch an der Ring-Doppelbindung an, sondern, unter dem Einfluß des Methanols, am Carbonyl: dieses lagert

CH₂ an zu der „Zwischenstufe“ $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$, dann wandert das benachbarte Ring-Kohlenstoffatom an das Methylen, das entstandene cyclische CO.CH₂ enolisiert sich, und erst dieses neue Hydroxyl wird vom Diazo-methan methyliert. Vielleicht würde sich auch das ohne Radikal-Wanderung entstehende Äthylenoxyd unter den Reaktionsprodukten auffinden lassen.

¹³⁾ Acree, B. **37**, 627, 2756 [1904].

¹⁾ A. Hantzsch u. E. Czapp, B. **63**, 566 [März 1930].

²⁾ G. Heller, B. **52**, 741 [1919], **59**, 704 [1926].

³⁾ Arndt, Eistert, Ender, B. **62**, 44 [1929].