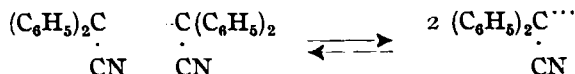


149. G. Wittig und W. Hopf:

Über die Isomerisation des Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitrils.

(Eingegangen am 30. März 1932.)

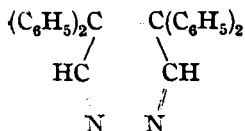
Wie K. Auwers und V. Meyer¹⁾ bereits im Jahre 1889 (also 11 Jahre vor der Entdeckung des Triphenylmethyls durch Gomberg²⁾) beobachteten, nimmt das Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitril in siedendem Eisessig eine schwach rosarote Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet. Diese Erscheinung, die beliebig oft reproduzierbar ist, konnte damals noch nicht im Sinne einer Radikal-Dissoziation:



gedeutet werden. Erst in neuerer Zeit hat Löwenbein³⁾ an dem stärker dissoziierenden Tetraanisyl-bernsteinsäuredinitril nachweisen können, daß das Farbenspiel der Lösung auf einen Radikal-Zerfall zurückgeht. Unabhängig von dieser Untersuchung hat Wittig⁴⁾ festgestellt, daß das Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitril, das sich in höhersiedenden Solvenzien, wie Anisol oder Naphthalin, orangerot färbt, in einer 0.12-molaren Lösung von siedendem Naphthalin zu 22% und in einer ebenfalls 0.12-molaren Lösung von schmelzendem Campher zu 16% (vergl. exper. Teil) in das Radikal Diphenyl-nitrilo-methyl gespalten ist. Bei der Aufarbeitung der sauerstoff-unempfindlichen Lösungen gewinnt man das Ausgangsprodukt zurück.

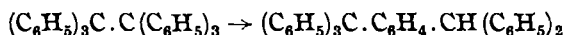
Eigenartig ist nun das Verhalten dieses Dinitrils in Lösungsmitteln von basischem Charakter. Erhitzt man z. B. seine Lösung in Anilin oder *p*-Toluidin, so beobachtet man wieder eine mit steigender Temperatur sich vertiefende Rotfärbung, die aber in der Nähe des Siedepunktes des Solvens plötzlich verschwindet und auch nach längerem Erhitzen der Lösung nicht wieder auftritt. Gießt man diese nach dem Erkalten in verd. Mineralsäure, um das basische Solvens fortzunehmen, so scheidet sich eine farblose Substanz ab, die, abweichend von dem bei 223–224° schmelzenden Ausgangsprodukt, bei 161° schmilzt.

Die Möglichkeit einer Reduktion des Dinitrils lag nahe, da Löwenbein (l. c.) das Tetraanisyl-bernsteinsäuredinitril mittels Phenyl-hydrazins zum Dianisyl-acetonitril reduzieren konnte. Da aber das hier in Betracht kommende Diphenyl-acetonitril vom Schmp. 72–73.5° nicht vorlag, so stand ein anderer Reduktionsverlauf zum Azin des Tetraphenylsuccindialdehydes zur Diskussion, zumal die Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen mit seiner Summenformel $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$ übereinstimmten. Doch ist auch diese Bildungsmöglichkeit damit ausgeschlossen, daß das von Schlenk⁵⁾ auf eindeutigen Wege synthetisierte cyclische Azin einen anderen

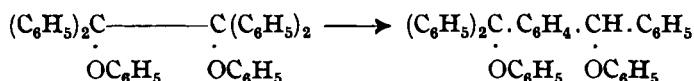
¹⁾ B. 22, 1227 [1889].²⁾ B. 33, 3150 [1900].³⁾ B. 58, 2643 [1925]; vergl. Blicke, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1474 [1925].⁴⁾ Die gleichzeitig mit Löwenbein in Angriff genommene Arbeit mußte äußerer Umstände halber mehrere Jahre liegen bleiben und konnte erst jetzt zum Abschluß gebracht werden.⁵⁾ A. 487, 137 [1931].

triphenyl-carbinol verwandelt, wurde mit Quecksilbercyanid verschmolzen und ging dabei in das *p*-Benzoyl-triphenyl-acetonitril (IV) vom Schmp. 122–123° über, das sich als identisch mit dem Oxydationsprodukt $C_{27}H_{19}ON$ erwies (Mischprobe!). Damit ist dessen Konstitution und außerdem die Struktur der Muttersubstanz, des „Isodinitrils“, aufgeklärt, das als *p*-[Phenyl-nitrilo-methyl]-triphenyl-acetonitril (I) anzusprechen ist.

Die Isomerisation des Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitrils zum „Isodinitril“ ist im Prinzip der bereits bekannten Umlagerung des Hexaphenyl-äthans zum *p*-Benzhydryl-tetraphenyl-methan⁸⁾:

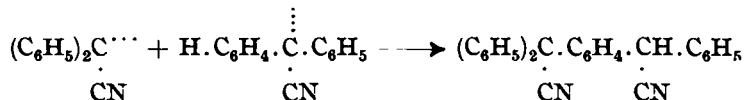


und der des Diphenyläthers des Benzpinakons⁹⁾:



an die Seite zu stellen.

Es erhebt sich nun die Frage von grundsätzlicher Bedeutung, ob diese Umlagerungen im Molekülfeld des Dimeren erfolgen, oder ob die beiden Molekülhälften erst nach ihrer Abspaltung als freie Radikale miteinander in Reaktion treten. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man versucht sein, die Bildung des „Isodinitrils“ im Sinne des Reaktionsschemas:



zu formulieren. Hierfür spräche, daß freie Radikale als Substanzen mit stark aktivierten, also sehr reaktionsfreudigen Molekülen aufgefaßt werden können¹⁰⁾. Ferner beobachtet man, daß das Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitril erst bei Temperaturen, bei denen die Radikalfarbe deutlich erkennbar wird, die Isomerisation erleidet. Aber bereits Wieland¹¹⁾ kam in seinen bekannten Arbeiten über das Auftreten freier Radikale bei Isomerisationen zu dem Schluß, daß die ihren Platz wechselnden Molekülteile dabei niemals aus dem engeren Molekülverband als Radikale heraustreten. Denn gerade dann, wenn freie Radikale vorliegen, werden die entsprechenden Umlagerungen nicht beobachtet, z. B. ist das Tetraphenyl-hydrazin¹²⁾ zur Bildung des Diphenyl-benzidins befähigt:



während sich der frei auftretende Diphenylstickstoff $(C_6H_5)_2N \dots$ immer nur zum Tetraphenyl-hydrazin dimerisiert und danach nicht die Zwischenphase der Isomerisation sein kann.

Die Wielandsche Anschauung bedarf aber einer Einschränkung, die am Beispiel des Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitrils begründet sei. Aus der Tatsache, daß die Radikal-Dissoziation in Solvenzien wie Naphthalin

⁸⁾ Gomberg, B. 35, 3914 [1902]; Tschitschibabin, B. 87, 4709 [1904].

⁹⁾ Wieland, B. 44, 2553 [1911]. ¹⁰⁾ Ziegler, A. 479, 277 [1930].

¹¹⁾ 1. Mittel.: B. 55, 1816 [1922] u. A. 452, 1 [1927].

¹²⁾ Wieland, B. 48, 1098 [1915], 55, 1816 [1922].

ohne Umlagerung zum „Isodinitril“ erfolgt, ist mit zwingender Notwendigkeit nur zu entnehmen, daß das Auftreten des freien Diphenyl-nitrilomethyls allein noch nicht zur Bildung des „Isodinitrils“ ausreicht. Erst die spezifische Wirkung des basischen Lösungsmittels, das übrigens auch durch Pyridin, Diäthylamin in Xylol und bemerkenswerter Weise auch durch Dimethyl-pyron ersetzt werden kann, führt die Entstehung des „Isodinitrils“ herbei. Hierfür bleiben aber die beiden Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes über das Dimere oder über die freien Radikale offen, so lange unentschieden ist, ob der Lösungsmittel-Einfluß die eine oder andere Molekülart oder gar beide zur Bildung des „Isodinitrils“ zwingt.

Die Isomerisation des Tetraphenyl-hydrazins zum Diphenyl-benzidin erfolgt auf dem für die Benzidin-Umlagerung üblichen Wege der Säure-Einwirkung. Hier ist also die Säure das spezifische Umlagerungsmittel, das vermutlich durch Anlagerung an den Stickstoff (Entstehung von koordinativ 4-wertigem Stickstoff) das Hydrazobenzol-Derivat zur Umlagerung bringt. Ob nicht unter den gleichen Bedingungen auch der freie Diphenylstickstoff zur Bildung des Diphenyl-benzidins angeregt wird, ist damit noch nicht bewiesen, aber auch nicht widerlegt.

Wenn hier die Möglichkeit hervorgehoben wird, daß freie Radikale unter dem deformierenden Einfluß der Solvation (Anilin) und anderer Anlagerungsvorgänge (Säure-Addition) die Isomerisationen der dimeren Ausgangsverbindungen bedingen, so soll damit nicht zum Ausdruck gebracht werden, daß wir diesen Reaktionsverlauf für den wahrscheinlichen halten¹³⁾. Eine klare Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Anschauung bringt vielleicht die reaktions-kinetische Untersuchung der Isomerisation des Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitrils, die in Angriff genommen wird.

Beschreibung der Versuche.

1. Zur Darstellung des Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitrils.

Das als Ausgangsmaterial benötigte Diphenyl-acetonitril wird in Anlehnung an die Vorschrift von M. Freund¹⁴⁾ am besten so gewonnen, daß man gleiche Gewichtsteile Diphenyl-essigsäure und Bleirhodanid 12 Stdn. auf 200–230° erhitzt und die Schmelze mit Äther auskocht. Zur Reinigung wird das Diphenyl-acetonitril im Vakuum destilliert (Sdp.₁₁ 182 bis 184°) und anschließend aus Alkohol umkrystallisiert (Schmp. 72–73.5°). Ausbeute 15 g aus 50 g Diphenyl-essigsäure.

Das Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitril wird nach V. Meyer und K. Auwers¹⁵⁾ aus dem Diphenyl-acetonitril durch Oxydation mit Jod und Natriumalkoholat erhalten. Das unscheinbare farblose Pulver bildet beim Umkrystallisieren aus Anisol schöne, glänzende Nadeln, die nach dem Eintauchen in ein auf 218° vorgeheiztes Bad bei 223–224° schmelzen.

¹³⁾ vergl. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, S. 106, Leipzig [1931]; ferner Medvedew u. Alexejewa, B. 65, 137 [1932].

¹⁴⁾ B. 23, 2845 [1890].

¹⁵⁾ B. 22, 1227 [1889].

Molekulargewichts-Bestimmungen des Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitrils.

Ebullioskopisch nach Landsberger-Beckmann in Naphthalin unter Durchleiten von sauerstoff-freiem Stickstoff:

0.4128 g Sbst. in 8.75, 9.45, 10.3, 10.9 g Naphthalin: $\Delta = 0.867^{\circ}, 0.807^{\circ}, 0.74^{\circ}, 0.70^{\circ}$.
 $C_{28}H_{20}N_2$. Ber. Molgew. 384. Gef. Molgew. 316, 314, 314, 314¹⁶⁾.

Aus dem berechneten Molgew. 384 und dem gefundenen 314 berechnet sich der Dissoziationsgrad α nach der Gleichung $\alpha = (100.384 - 100.314)/314$ zu 22%.

Kryoskopisch nach Rast: 0.0058 g Sbst. in 0.1006 g Campher: $\Delta = 7^{\circ}$. — 0.0059 g Sbst. in 0.1008 g Campher: $\Delta = 7^{\circ}$.

$C_{28}H_{20}N_2$. Ber. Molgew. 384. Gef. Molgew. 329, 334.

Daraus der Spaltungsgrad $\alpha = (100.384 - 100.330)/330 = 16\%$.

2. Isomerisation des Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitrils.

3 g Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitril werden in 15 ccm frisch destilliertem Dimethyl-anilin gelöst und zum Sieden erhitzt, bis die anfangs auftretende Rotfärbung wieder verschwindet. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung in verd. Salzsäure, filtriert von dem festen Rückstand ab und kocht diesen wiederholt mit Methylalkohol aus. Das farblose Krystallpulver schmilzt nach dem Trocknen bei 161–161.5°. Beim Umlösen aus einem Gemisch von Eisessig und Methylalkohol ändert sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Ausbeute fast 3 g.

1.015 mg Sbst.: 12.845 mg CO₂, 2.090 mg H₂O. — 4.435 mg Sbst.: 0.293 ccm N (19°, 717 mm).

$C_{28}H_{20}N_2$. Ber. C 87.5, H 5.3, N 7.3. Gef. C 87.3, H 5.8, N 7.3.

($C_{28}H_{20}N_2$. Ber. C 87.0, H 5.7, N 7.3.)

Molgew.-Best. nach Rast: 9.7 mg Sbst. in 99.6 mg Campher: $\Delta = 9.6^{\circ}$.

$C_{28}H_{20}N_2$. Ber. Molgew. 384. Gef. Molgew. 406.

Die Isomerisation des Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitrils in Anilin, *p*-Toluidin und Dimethyl-*p*-toluidin, sowie Pyridin erfolgt unter den gleichen Bedingungen. Die Aufarbeitung entspricht der obigen aus Dimethyl-anilin. Zur Umlagerung des Dinitrils mittels Diäthylamins löst man 0.5 g der Ausgangsverbindung in Xylol und fügt 1 g Diäthylamin hinzu. Beim Kochen unter Rückfluß tritt baldige Entfärbung ein. Nach dem Erkalten fügt man zu der Lösung Petroläther hinzu, wobei sich das „Isodinitril“ in reinem Zustande abscheidet. Ausbeute 0.5 g. — 0.5 g Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitril werden mit 0.5 g 2.6-Dimethyl-pyron in Xylol einige Zeit zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung schüttelt man mit Wasser durch, um das Dimethyl-pyron zu beseitigen. Nach dem Abdestillieren des Xylols wurde der Rückstand in heißem Eisessig aufgenommen und stehen gelassen. Es scheiden sich in geringer Menge Krystalle vom Schmp. 161° ab, die mit dem oben gewonnen „Isodinitril“ identisch sind (Mischprobe).

3. Zur Konstitutions-Bestimmung des „Isodinitrils“ (I).

Abbau des „Isodinitrils“ (I) zum Terephthalophenon: 0.5 g „Isodinitril“ wurden in 20 ccm Dioxan mit 1 g Kalium-Natrium-

¹⁶⁾ Die in diesem engen Konzentrations-Bereich übereinstimmenden Werte der gefundenen Molekulargewichte schließen die Möglichkeit aus, daß Zersetzungsprodukte den partiellen Radikal-Zerfall vortäuschen.

Legierung ($K:Na = 7:3$) unter Stickstoff im Schlenk-Rohr geschüttelt. Die rasch entstehende tiefrote Lösung setzte nach einiger Zeit (8 Stdn.) einen dunkelroten Schlamm ab. Nach dem Amalgamieren des überschüssigen Metalls ließ man aus einer Bürette ein Gemisch von 1 Tl. absol. Äthylalkohol in 10 Tln. absol. Äther bis zur Entfärbung zutropfen, wobei 0.28 g Äthylalkohol verbraucht wurden. Nach der Zersetzung goß man die Dioxan-Lösung vom Amalgam ab in verd. Essigsäure und nahm die sich ausscheidende ölig-harzige Masse in Äther auf. Das nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Harz, das allen Krystallisations-Versuchen trotzte, wurde mit überschüssigem Chromtrioxyd (ca. 2 g) 3 Stdn. in Eisessig gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich farblose Krystalle ab, die nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 159–162° schmolzen. Bei der Mischprobe mit dem „Isodinitril“ vom Schmp. 161° sank der Schmp. auf ca. 130°.

Das als Vergleichspräparat dienende Terephthalophenon wurde nach einer Vorschrift von F. Münchmeyer¹⁷⁾ dargestellt und schmolz nach dem Reinigen aus Eisessig bei 160–162°. Die Mischprobe mit dem Oxydationsprodukt vom Schmp. 159–162° zeigte keine Depression.

Abbau des „Isodinitrils“ (I) zum *p*-Benzoyl-triphenyl-acetonitril: 0.36 g „Isodinitril“ wurden mit 0.2 g Kaliumpermanganat und einigen Tropfen Sodalösung in Aceton bis zur Entfärbung gekocht. Die filtrierte Lösung ließ man eindampfen und vertrieb den öligen Rückstand mit Äther-Petroläther, wobei er krystallisierte. Beim Umlösen aus Methylalkohol erhielt man farblose, schuppige Krystalle vom Schmp. 122–123°.

4.342 mg Sbst.: 13.760 mg CO₂, 1.83 mg H₂O. — 3.253 mg Sbst.: 0.114 ccm N (21°, 767 mm).

C₂₇H₁₉ON. Ber. C 86.8, H 5.1, N 3.8. Gef. C 86.4, H 4.7, N 4.1.

Eine Lösung von *p*-Benzoyl-triphenyl-acetonitril in Eisessig erhitze man kurze Zeit mit überschüssigem *p*-Nitrophenyl-hydrazin und ließ auskrystallisieren. Die bei 205–206° schmelzende Verbindung gab mit dem vergleichsweise dargestellten β -Acetyl-*p*-nitro-phenyl-hydrazin vom Schmp. 205.5–206° keine Schmelzpunkts-Depression.

4. Darstellung des *p*-Benzoyl-triphenyl-acetonitrils.

Die Versuche, durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Terephthalophenon das zugehörige *p*-Benzoyl-triphenyl-carbinol darzustellen, scheiterten, da das Grignard-Reagens nebenher an beiden Carbonylgruppen angriff und so ein Gemisch entstehen ließ¹⁸⁾. Bei der Umsetzung des Terephthalophenons mit überschüssigem Phenyl-magnesiumbromid bildete sich das bereits bekannte *p*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzol¹⁹⁾, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 167 bis 169° schmolz.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Triphenyl-acetonitril in Gegenwart von Aluminiumchlorid lieferte sowohl in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff wie Nitrobenzol das unveränderte Ausgangsmaterial zurück, obwohl mehrere Versuche bei verschiedenen Bedingungen der Temperatur und Einwirkungsdauer angesetzt wurden.

¹⁷⁾ B. 19, 1857 [1886].

¹⁸⁾ vergl. M. Delacre, Bull. Soc. chim. France [4] 5, 958 [1909].

¹⁹⁾ vergl. Ullmann, B. 37, 2003 [1907].

p-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid.

Zu einer Lösung von 10 g *p*-Benzoyl-benzotrichlorid²⁰⁾ in ca. 100 ccm trockenem Benzol fügt man unter Schütteln 7–8 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu. Das Reaktionsgemisch, das sich unter lebhafter Salzsäure-Entwicklung dunkelrotbraun färbt, erwärmt man 2 Stdn. auf 50–60° und schließlich noch kurze Zeit bis zum Sieden des Benzols. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure hebt man die benzolische Lösung ab und trocknet sie mit Chlorcalcium. Nach dem Verjagen des Benzols verbleibt ein stark verschmierter Rückstand, den man mit dem gleichen Volumen einer Mischung von Eisessig und Acetylchlorid im Verhältnis 5:1 versetzt. Beim Stehen bildet sich ein Krystallbrei, der abgesaugt wird und zuerst mit dem gleichen Lösungsmittel-Gemisch und dann mit wenig eisgekühltem, absol. Äther gewaschen wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren gewinnt man das schwach graue *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid vom Schmp. 123–125° unt. Zers., das für die Weiterverarbeitung genügend rein ist²¹⁾. Ausbeute 4 g.

Zur Chlor-Bestimmung wurde die Substanz 3 Stdn. mit überschüssiger *n*/₁₀-Natronlauge gekocht. 0.3820 g Sbst.: 9.45 ccm *n*/₁₀-NaOH. - $C_{26}H_{19}OCl$. Ber. Cl 9.2. Gef. Cl 8.8.

Das bei der Hydrolyse entstandene *p*-Benzoyl-triphenyl-carbinol war halogenfrei (Beilstein-Probe) und schmolz bei 130–132°.

p-Benzoyl-triphenyl-carbinol²²⁾.

Zu einer Lösung von *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid in heißem Eisessig fügt man etwas Wasser und erhitzt einige Minuten zum Sieden. Dann verdünnt man mit Wasser bis zur Trübung, filtriert eventuell von geringen Harzmengen und läßt erkalten. Das zu ca. 90% sich abscheidende Carbinol krystallisiert man aus Methylalkohol oder verd. Eisessig um. Schmp. 131–132°.

0.0716 g Sbst.: 0.2246 g CO₂, 0.0360 g H₂O.

$C_{26}H_{20}O_2$. Ber. C 85.7, H 5.5. Gef. C 85.6, H 5.6.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Carbinol mit orangeroter Farbe und wird mit Wasser wieder unverändert ausgefällt.

p-Benzoyl-triphenyl-acetonitril.

0.5 g *p*-Benzoyl-triphenyl-methylchlorid werden mit 1 g Quecksilbercyanid verrieben und 3–4 Stdn. im offenen Kölbchen auf 150–170° erhitzt. Nun setzt man ein Steigrohr auf und kocht die Schmelze mit Benzol aus. Nach dem Filtrieren und Eindunsten der Lösung verbleibt ein fester Rückstand, der beim Umlösen aus Methylalkohol weiße Krystalle vom Schmp. 122–123° liefert. Dieses Vergleichspräparat schmilzt mit dem oben beschriebenen *p*-Benzoyl-triphenyl-acetonitril ohne Depression bei 122 bis 123°.

Marburg, Chem. Institut.

²⁰⁾ Thörner, A. 189, 92 [1877].

²¹⁾ Ein völlig farbloses Chlorid erhält man nur unter erheblichen Verlusten bei Anwendung großer Mengen Lösungsmittel.

²²⁾ vergl. P. Bourcet, Bull. Soc. chim. France [3] 15, 952 [1896]; Delacre, l. c.