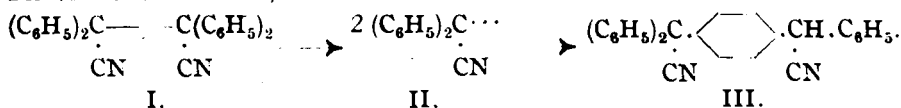


150. Georg Wittig und Utta Pockels: Über die Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitril.

Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.

(Eingegangen am 9. März 1936.)

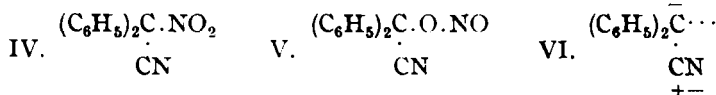
Wie Wittig und Petri¹⁾ fanden, beträgt die Halbwertszeit¹⁾ für die Radikal-Dissoziation des Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitrils (I → II) bei 40° rund 270 Min., bei 54° rund 80 Min.



Die reaktions-kinetischen Messungen gründen sich auf den zeitlich verfolgbaren Konzentrations-Abfall des Dinitrils I, der dem geforderten Vorgang einer monomolekularen Reaktion entspricht, sofern die nachfolgende Aneinanderlagerung der freien Radikale zum Isodinitril III (in Gegenwart von Aminen als Katalysatoren) rasch genug erfolgt und damit als Abfangreaktion für die entstehenden Radikale wirkt.

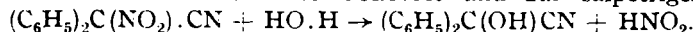
Da die Spaltungsarbeit des Radikal-Zerfalls, die sich aus der Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten errechnet, mit rund 17 Cal. überraschend niedrig gegenüber dem von Ziegler²⁾ für die Aktivierungswärme des dissoziierenden Hexaphenyl-äthans gefundenen Werte von 19 Cal. erscheint, so war es wünschenswert, zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Radikal-Dissoziation I → II eine andere Abfangreaktion zu wählen. Würden dann die gleichen Werte für die Reaktionskonstanten vor früher gefunden, so würden diese Daten an Beweiskraft gewinnen.

Da das Diphenyl-nitrilo-methyl (II) in seinen chemischen Eigenschaften (Reaktionsfreudigkeit gegenüber Reduktionsmitteln und Indifferenz gegenüber Oxydanzien wie Sauerstoff) dem Diphenyl-stickstoff-Radikal ähnelt, so untersuchte man sein Verhalten gegen Stickoxyd; in der Hoffnung, das Diphenyl-nitroso-acetonitril $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NO})\text{C}.\text{CN}$ zu erhalten. Es konnte aber trotz Variation der Versuchs-Bedingungen keine Umsetzung nach dieser Richtung hin erzielt werden. Dagegen gelang es, das Dinitril mit Stickstoffdioxid in Reaktion zu bringen. Es nimmt in Chloroform glatt zwei Mole NO_2 auf, wobei eine Verbindung der Zusammensetzung IV bzw. V gebildet wird. Da aber diese Umsetzung schon in der



Kälte innerhalb von 30 Min. beendet ist, so folgt daraus mit Sicherheit, daß das Stickstoffdioxid nicht allein das Radikal abfängt, sondern auch das nicht-dissoziierte Dinitril an der gelockerten C—C-Bindung aufspaltet. Es ist also unmöglich, aus diesem Reaktions-Vorgang die Geschwindigkeitskonstanten der Radikal-Dissoziation herauszuschälen.

Die Konstitution der entstandenen Verbindung folgt aus der leichten Hydrolysierbarkeit zum Benzilsäurenitril und zur salpetrigen Säure:



¹⁾ A. 513, 26 [1934].

²⁾ A. 504, 140 [1933].

Von den beiden möglichen Formeln IV und V ist der Struktur einer Nitro-Verbindung der Vorzug zu erteilen, da der elektronegative Kohlenstoff des Radikals VI — im Einklang mit den oben angedeuteten Eigenschaften — das elektropositive Stickstoffatom der $\bar{O} = \overset{+}{N} = \bar{O}$ -Gruppe, und nicht den negativen Sauerstoff der $\bar{O} - \overset{+}{N} = \bar{O}$ -Gruppe binden wird. Die leichte Austauschbarkeit des Nitro-Restes steht zu der Konstitution des Diphenylnitro-acetonitrils (IV) nicht im Widerspruch, wenn man die Hydrolysierbarkeit analoger Verbindungen wie Tetranitro-methan oder Triphenylnitro-methan³⁾ bedenkt.

Das Benzilsäurenitril ist in sauren Medien, wie Eisessig, beständig und erteilt, wie die Benzilsäure, konz. Schwefelsäure eine tiefrote Farbe. Dagegen zerfällt es in Natronlauge und selbst in siedendem Wasser augenblicklich in Benzophenon und Blausäure.

Da dieses einfache Cyanhydrin noch nicht bekannt war, so versuchte man, es aus seinen Komponenten Benzophenon und Blausäure in saurem Medium aufzubauen, was ebensowenig gelang wie die früher⁴⁾ versuchte Synthese in Gegenwart von Basen. Ein anderer Darstellungs-Versuch, die Addition von Phenyl-lithium an Benzoylcyanid unter mildesten Bedingungen bei -60° erfolgt zwar momentan; aber das entstandene Addukt zerfällt sofort in Benzophenon und Lithiumcyanid: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN + C_6H_5 \cdot Li \rightarrow (C_6H_5)_2C(O Li) \cdot CN \rightarrow (C_6H_5)_2 \cdot CO + LiCN$, und das Benzophenon liefert mit Phenyl-lithium Triphenyl-carbinol, das nachgewiesen wurde⁵⁾.

Die reaktions-kinetische Untersuchung der Radikal-Dissoziation des Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitrils wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Stickoxyd auf Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitril.

Eine Lösung von 1 g Dinitril⁶⁾ in 60 ccm Xylol wird unter Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd auf 60° erwärmt. Sobald alle Luft verdrängt ist, leitet man einen lebhaften Strom von trockenem Stickoxyd durch, wobei man die Temperatur des Heizbades auf 110° steigert und etwa 15 Min. auf diesem Punkt hält. Dann läßt man im Stickoxyd-Strom erkalten und vertreibt den Rest des Gases mit Kohlendioxyd. Eine der Lösung entnommene Probe liefert das Ausgangsmaterial zurück. Wiederholungen des Versuchs unter anderen Temperatur-Bedingungen, ferner unter Zugabe von entfettetem und getrocknetem Naturkupfer C, schließlich in Gegenwart von Jod führten ebensowenig zu einer Einwirkung von Stickoxyd auf das Dinitril.

Diphenyl-nitro-acetonitril.

In eine Lösung von 1 g Dinitril in Chloroform leitet man bei $15-20^{\circ}$ über Phosphorperoxyd getrocknetes Stickstoffdioxyd etwa $1/2$ Sde. ein.

³⁾ Schlenk u. Mitarbeiter, B. 44, 1172 [1911].

⁴⁾ Lapworth u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 1928, 2533.

⁵⁾ vergl. Adams u. Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 2369 [1920]; Smith, C. 1935 II, 2516.

⁶⁾ Zur Darstellung s. Wittig u. Petri, A. 518, 39 [1934].

Anschließend nimmt man unter Feuchtigkeits-Ausschluß das Lösungsmittel im Vakuum fort, ohne die zersetzliche Substanz zu erwärmen. Das zurückbleibende Öl erstarrt nach mehrtägigem Stehen im Vakuum zu farblosen Krystallen, die aus Methanol unter Abkühlen auf etwa -20° umgelöst werden. Schmp. $44-46^{\circ}$; oberhalb von 70° zersetzt sich die Substanz unter Gasentwicklung. Ausbeute 0.7 g.

2.722 mg Sbst.: 0.273 ccm N (22° , 757 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11.8. Gef. N 11.6.

Benzilsäurenitril.

Diphenyl-nitro-acetonitril wird in feuchtem Eisessig kurz gekocht und das entstandene Cyanhydrin nach dem Erkalten des Lösungsmittels abgesaugt. Aus verd. Eisessig farblose Krystalle vom Schmp. $127-130^{\circ}$ unt. Zers. (Geruch nach Blausäure!). Ausbeute ungefähr 80% d. Th.

4.853 mg Sbst.: 0.263 ccm N (19° , 752 mm).

$C_{14}H_{11}ON$. Ber. N 6.7. Gef. N 6.3.

Der zu niedrige Stickstoff-Wert erklärt sich aus der Zersetzlichkeit der Substanz, deren Schmelzpunkt schon nach 12 Stdn. auf $120-122^{\circ}$ abgesunken ist.

Kocht man eine Suspension des Benzilsäurenitrils in Wasser auf, so verwandelt es sich in ein Öl, wobei gleichzeitig der Geruch nach Blausäure auftritt. Das ölig abgeschiedene Benzophenon erstarrt beim Animpfen mit einem Benzophenon-Kryställchen und zeigt nach dem Absaugen und Trocknen — auch in der Mischprobe mit Benzophenon — den Schmp. 40° . In Filtrat wird die Blausäure mit Silbernitrat und der Berlinerblau-Probe nachgewiesen.

Versuch zur Darstellung des Benzilsäurenitrils.

Eine Lösung von 0.1 Mol Benzoylcyanid in absol. Äther, die im Schlenk-Rohr unter Stickstoff gehalten wird, kühlt man in einer Aceton-Kohlendioxyd-Kältemischung auf -60° ab. Man läßt rasch und unter Schütteln eine ätherische Lösung von 0.1 Mol Phenyl-lithium hinzutropfen und gießt das Ganze sofort in verd. Schwefelsäure. Nach dem Abtrennen der Äther-Schicht läßt man das Lösungsmittel verdunsten und verreibt den Rückstand mit Petroläther, wobei ein krystallines Pulver ausfällt. Dieses schmilzt nach dem Umlösen aus Methanol bei $159-160^{\circ}$ und liefert mit dem vergleichsweise dargestellten Triphenyl-carbinol keine Schmelzpunkts-Depression.