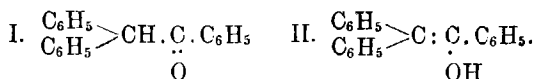


**69. Kurt H. Meyer und Hans Gottlieb-Billroth:
Triphenyl-vinylalkohol und 9-Benzoyl-fluoren. (Über Keto-
Enol-Isomerie, XIII.)**

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 23. Dezember 1920.)

Ungefähr gleichzeitig und unabhängig von einander erhielten Saint-Pierre¹⁾, Delacre²⁾ und Klingemann³⁾ auf verschiedenen Wegen das Triphenyl-äthanon (I.). Die gleiche Verbindung wurde bald darauf auf wieder einem andern Wege von Biltz⁴⁾ erhalten, der ihr aber im Gegensatz zu Gardeur⁵⁾, der die Ketonformel experimentell beweisen zu können glaubte, auf Grund einer ausführlichen Untersuchung die Formel des isomeren Enols, des Triphenyl-vinylalkohols (II.) zuschrieb.



Nach Biltz ist die Ketoform (I.) gar nicht existenzfähig, und in keiner Reaktion findet Umlagerung zu ihr statt. Seit den Biltzschen Arbeiten wird die Verbindung als Triphenyl-vinylalkohol in der Literatur geführt.

Dieses Resultat ist deswegen merkwürdig, weil in der Regel die Gruppierung des Vinylalkohols $\text{C}:\text{C}.\text{OH}$ in offener Kette nicht existenzfähig ist, sondern sich in die isomere Gruppe $\text{CH}.\text{C}:\text{O}$ umlagert; nur wenn in β -Stellung zur $\text{C}.\text{OH}$ -Gruppe eine $\text{C}:\text{O}$ -Gruppe (Acetessigester usw.) oder eine NO_2 -Gruppe (z. B. Nitro-acetophenon) stehen⁶⁾, können die Enolformen bestehen.

¹⁾ Bl. [3] 5, 292 [1891].

²⁾ Associat. franc. pour l'avancement sciences, congrès de Pau I, 181 [1872]; Bl. [5] 13, 857 [1895].

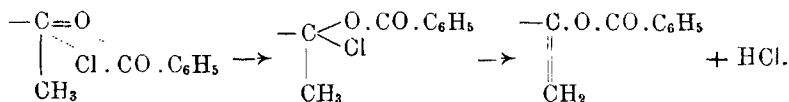
³⁾ A. 275, 88 [1893].

⁴⁾ B. 26, 1952 [1893]; 296. 242 [1897]; B. 32, 650 [1899].

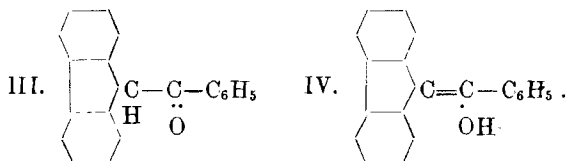
⁵⁾ C. r. 1897, II 660.

⁶⁾ K. H. Meyer und P. Wertheimer, B. 47, 2379 [1914].

Nun sind aber die seinerzeit von Biltz angeführten Argumente nach neueren Arbeiten nicht mehr als stichhaltig anzuerkennen. Namentlich ist die leichte Acylierbarkeit, die Biltz nur durch die Enolformel erklären zu können glaubt, kein Beweis mehr gegen die Ketonformel. Denn auch Ketone vermögen durch Addition direkt Acylderivate der Enolform zu liefern, wie es z. B. beim Oxanthron¹⁾ und Acetophenon²⁾ gezeigt worden ist:



Wir haben nun eine ganz nahe verwandte Verbindung, das Phenyl-diphenylen-äthanon (III.) in seinen beiden isomeren Formen dargestellt, also auch den echten Phenyl-diphenylen-vinylalkohol (IV.) erhalten.



Der Vergleich des Triphenyl-vinylalkohols mit diesen beiden Verbindungen entschied ganz eindeutig für die Ketonformel: Der sogen. Triphenyl-vinylalkohol nimmt kein Brom in alkoholischer Lösung auf und löst sich nicht in Alkalien, während der Phenyl-diphenylen-vinylalkohol sich hierin wie ein normales Enol verhält. Die Tendenz zur Enolisierung ist beim Triphenyl-vinylalkohol sogar äußerst gering; auch alkoholisches Kali führt keine Enolisierung herbei, und anderseits scheidet das vom Enol sich ableitende Natriumsalz mit Wasser sofort das Keton ab. Triphenyl-äthanon verhält sich hierin also etwa wie Malonester.

Wenn somit auch die Folgerungen von H. Biltz in diesem Falle zu korrigieren sind, so ist doch sein Gedanke richtig, daß aromatische Reste die Konfiguration des Vinylalkohols stabiler machen können; im Phenyl-diphenylen-vinylalkohol liegt ein echter Vinylalkohol vor, der sich eng an Acetessigester, an Phenol usw. anschließt.

Die Bezeichnung »Triphenyl-vinylalkohol« ist daher zu streichen und durch »Triphenyl-äthanon« (oder Phenyl-benzhydryl-keton) zu ersetzen.

¹⁾ K. H. Meyer, A. 379, 53 [1911]; 398, 62 [1913].

²⁾ Lees, Soc. 83, 152 [1903].

Phenyl-diphenylen-vinylalkohol.

Das nach A. Werner¹⁾ dargestellte 9-Benzoyl-fluoren oder Phenyl-diphenylen-äthanon ist ein Keton. Es ist in reinem Zustande in kaltem verd. Alkali völlig unlöslich; die frische Lösung in kaltem Alkohol entfärbt kein Brom. Die alte Lösung nimmt Brom auf, ein Zeichen, daß teilweise Isomerisation eingetreten ist. Natronlauge färbt die alkoholische Lösung intensiv gelb; sie läßt sich dann mit viel Wasser verdünnen, ohne daß etwas ausfällt.

Zur Darstellung des Enols lösen wir das 9-Benzoyl-fluoren in möglichst wenig Chloroform, verdünnen mit Methylalkohol auf das fünffache Volumen, fügen das 1½-fache der berechneten Menge verd. Natronlauge in der Kälte, darauf das gleiche Volumen Wasser hinzu, verjagen durch einen heftigen Luftstrom das Chloroform und teilweise den Alkohol und fällen die filtrierte, klare, gelbe Lösung durch Hineingießen in viel sehr verdünnte, eisgekühlte Salzsäure. Es scheidet sich käsiges, gelblich-weißes Enol ab, das beim kräftigen Schütteln krystallinisch wird.

Man kann auch Benzoyl-fluoren in wenig Diäthylamin lösen, wobei intensive Gelbfärbung auftritt und beim Abkühlen das Diäthylamin-Salz der Enolform auskrystallisiert. Kalte, verd. Salzsäure fällt dann das Enol aus. Löst man die konz. Diäthylamin-Lösung einer abgewogenen Menge Benzoyl-fluoren in viel stark gekühltem Alkohol, fügt rasch konz. Salzsäure hinzu und titriert, so zeigt sich, daß in Lösung die reine Enolform kurze Zeit vorhanden ist.

0.1150 g verbrauchten 8.40 ccm $\frac{N}{10}$ -Thiosulfat entspr. 98.6 % Enol.

Der frisch dargestellte Phenyl-diphenylen-vinylalkohol löst sich klar in kalter, verd. Lauge auf; die alkoholische Lösung entfärbt augenblicklich Brom. Eisenchlorid gibt keine Färbung in der alkoholischen Lösung, sondern nur einen sich schnell lösenden Niederschlag — wohl ein Oxydationsprodukt.

Die feste Verbindung geht rasch wieder in das farblose Keton über. Schon nach 4 Stdn. waren nur noch 5.5 % Vinylalkohol darin vorhanden, nach 6 Stdn. 3 %.

0.1221 g verbrauchten 0.5 ccm $\frac{N}{10}$ -Thiosulfat, entspr. 5.5 % Enol.

0.1361 » » 0.3 » » » 3.0 » »

Die Gleichgewichte beider Formen.

In Lösung stellt sich schließlich ein Gleichgewicht zwischen Keton- und Enolform ein. Das Enol läßt sich darin quantitativ bestimmen, indem man mit der vierfachen Menge stark gekühlten Alkohols verdünnt und entweder mit titrierter alkoholischer Bromlösung bis zur

¹⁾ B. 39, 1287 [1906].

Gelbfärbung titriert, oder überschüssige, alkoholische Bromlösung und darauf β -Naphthol hinzufügt und nun Jodkalium zusetzt, 1 Stde. erwärmt und mit n_{10} -Thiosulfat ohne Stärke titriert. Das gebildete 9-Brom-9-benzoyl-fluoren läßt sich quantitativ mit Jodkalium reduzieren.

0.1015 g 9-Brom-9-benzoyl-fluoren¹⁾ verbrauchten 5.85 ccm n_{10} -Thiosulfat, entspr. 1.006 Mol. Br. — 0.1058 g 9-Brom-9-benzoyl-fluoren verbrauchten 6.18 ccm n_{10} -Thiosulfat, entspr. 1.019 Mol. Br.

Die folgenden Lösungen wurden nach 3-wöchigem Stehen titriert.

| Lösungsmittel | Subst. in g | ccm n_{100} - Thiosulfat | % Enol | $K = \frac{C \text{ Enol}}{C \text{ Keton}}$ |
|---------------|-------------|-------------------------------|--------|--|
| Methylalkohol | 0.1563 | 3.3 | 2.8 | 0.029 |
| Äthylalkohol | 0.1550 | 6.2 | 4.5 | 0.047 |
| Benzol . . . | 0.3078 | 19.0 | 8.3 | 0.09 |
| Äther . . . | 0.2230 | 28.0 | 17.0 | 0.20 |

Die Lösungsmittel enolisieren in der gleichen Reihe und dem gleichen Näherungsgesetze²⁾ folgend wie bei andern keto-enol-isomeren Verbindungen. Die Enol-Konstante des 9-Benzoyl-fluorens ist gleich 0.4, wie folgende Zusammenstellung der Gleichgewichts-Konstanten für Acetessigester und Benzoyl-fluoren zeigt.

| Lösungsmittel | K Acetessigester | K Benzoylfluoren | $E = \frac{K \text{ Benzoylfluoren}}{K \text{ Acetessigester}}$ |
|---------------|------------------|------------------|---|
| Methylalkohol | 0.074 | 0.029 | 0.40 |
| Äthylalkohol | 0.13 | 0.047 | 0.36 |
| Benzol . . . | 0.22 | 0.09 | 0.41 |
| Äther . . . | 0.43 | 0.43 | 0.45 |

¹⁾ Dargestellt nach Werner, B. **39**, 1287 [1906]; Schmp. 149° (nach Werner 145°).

²⁾ B. **47**, 326 [1914].