

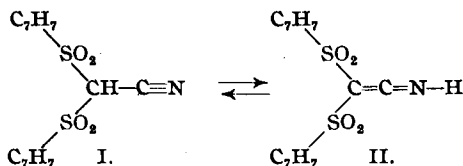
275. Fritz Arndt und Lotte Loewe: Zur Rolle der Cyangruppe in tautomeren Systemen.

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

(Eingegangen am 2. Juli 1938.)

In der letzten Abhandlung¹⁾ der Reihe „Beziehungen zwischen Acidität und Tautomerie“²⁾ wurde die Rolle der Cyangruppe innerhalb von Substituenten-Kombinationen untersucht. Damals konnten zwei von solchen Kombinationen nicht einbezogen werden, nämlich: 1) Zwei Sulfonyle und ein CN am gleichen CH; 2) Ein Keto-Carbonyl und ein CN am gleichen CH₂, d. h. einfach ein α -Cyan-keton.

Zu der erstgenannten Kombination suchten wir zunächst dadurch zu gelangen, daß aus Ditosyllessigestern³⁾ mit Ammoniak das Amid und aus diesem durch Wasserentziehung das Nitril gewonnen würde. Schon die Gewinnung des Amids scheiterte jedoch auf diesem Wege, gelang dagegen durch Umsetzung von Thiokresolnatrium mit Dichloracetamid und Oxydation des entstandenen Ditolylsulfid-acetamids. Aus dem Ditosylacetamid konnten wir dann aber das Nitril nicht erhalten. Aus dem Ditolyl-sulfid-acetamid war dagegen das ölige Nitril zu gewinnen, und dieses gab bei Oxydation das gesuchte Ditosylacetonitril (I). Freilich verlief diese Oxydation stets in schlechter Ausbeute und mißlang manchmal ganz, da Abspaltung von Cyanwasserstoff erfolgte.



Die Kombination I enthält an elektromeriefähigen Gruppen nur 1 CN; der „elektromere Effekt der Molekel“ ist also lediglich der der Cyangruppe allein, und dieser ist, wie a. a. O. gezeigt, gering, etwa gleich dem der Carboxalkylgruppe, eher noch geringer. Trotzdem gibt das Nitril I auch im reinsten Zustande in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid in stets reproduzierbarer Weise eine zwar schwache aber deutliche Farbreaktion. Man muß daraus schließen, daß das Nitril I in Lösung, wenn auch nur zu einem sehr geringen Betrage, in die „Enimid-Form“ II tautomerisiert.

Da ein Keto-Carbonyl, dessen elektromerer Effekt ungleich stärker ist, in Kombination mit zwei Sulfonylen im allgemeinen nicht freiwillig enolisiert⁴⁾, so überrascht der Befund zunächst, wird aber leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß der „prototrope Arbeitsaufwand“ bei der Enimidisierung wesentlich geringer ist als bei der Enolisierung, indem ein Proton

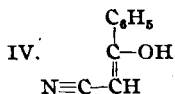
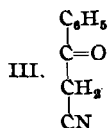
¹⁾ Arndt, Scholz u. Frobel, A. **521**, 95 [1935].

²⁾ Zusammenfassung der Gesamt-Untersuchungen siehe: Compt. rend. Soc. Turque des Sciences Physiques et Naturelles **4**, 48 [1936]; dort auch manche neue Gesichtspunkte.

³⁾ Arndt u. Martius, A. **499**, 277, 278 [1932].

⁴⁾ Arndt u. Martius, A. **499**, 255—256, 282, 283 [1932]. Ausnahmefälle siehe Kohler u. Potter, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2166 [1936].

am Stickstoff fester haftet als am Sauerstoff. Das CH in I steht unter dem Einfluß von drei sehr stark acidifizierenden Substituenten, so daß zum „Hinübertreiben“ des Protons an N kaum noch die Mitwirkung eines erheblichen elektromeren Effekts nötig ist. — Aus dem Reaktionsprodukt von I mit Diazomethan waren keine Krystalle zu gewinnen, so daß ein Beweis der Enimidisierung auf diesem Wege nicht zu erbringen war.



Als einfaches Cyanketon wurde das seit langem bekannte ω -Cyanacetophenon III untersucht. Über seine Enolisierung fehlen Angaben. Man konnte aber nach den früheren¹⁾ Ausführungen erwarten, daß es in etwa gleichem Betrage enolisiert wie Benzoylessigester, und seine leichte Löslichkeit in Lauge sprach bereits für erhebliche Enolisierung, denn die acidifizierende Wirkung von Keto-Carbonyl und Cyan auf das zentrale CH_2 kann eine derartige Acidität nicht erklären.

Tatsächlich entfärbt Cyanacetophenon in alkoholischer Lösung erhebliche Mengen von Brom augenblicklich, in Chloroformlösung wenig Brom ebenfalls momentan, weitere Mengen mit einiger Verzögerung. Hier ist auf die früher²⁾ besprochenen Schwierigkeiten hinzuweisen, welche einer indirekten Bromtitration von sehr stark acidifizierten Enolen entgegenstehen: Einerseits ist die Geschwindigkeit der „Nach-Enolisierung“ sehr groß, und die Ketoform reagiert ebenfalls mit Brom, was bei des Plusfehler zur Folge hat; andererseits ist die Reaktion des Enols mit Brom verzögert, was zu Minusfehlern führt. Diese Verzögerung hängt sehr stark vom Lösungsmittel ab, ist z. B. in Alkohol viel geringer als in Chloroform.

Bei Cyanacetophenon, in welchem das zentrale CH_2 nicht so stark acidifiziert ist wie in den früher behandelten Cyanverbindungen, sind diese Schwierigkeiten geringer. Wenn man zu der in Alkohol bei -15° eingefrorenen Gleichgewichtslösung die Bromlösung sehr schnell zusetzt und das überschüssige Brom sofort durch β -Naphthol entfernt, lassen sich reproduzierbare Enolwerte erhalten. Diese lagen je um etwa ein Drittel niedriger als die entsprechenden für Benzoylessigester; sie sind wahrscheinlich etwas zu niedrig, da die genannte Arbeitsweise die Wirkung des Verzögerungsfaktors begünstigt.

In überraschendem Gegensatz zu diesem Verhalten gegen Brom gibt die alkoholische Lösung von Cyanacetophenon keinerlei Färbung mit Ferrichlorid. Dies kann nicht an einer grundsätzlichen Unfähigkeit der Cyangruppe zur Komplexbildung am Eisen³⁾ liegen, denn Dicyanessigester und 1.1-Dicyan-aceton, in welchen als einer der zwei Komplexpартner am Eisen auch nur Cyanstickstoff zur Verfügung steht, geben starke Ferrichlorid-Reaktion¹⁾. Beim Cyanacetophenon muß also diese Wirkung der Cyangruppe dadurch ausgeschaltet sein, daß das Enol ausschließlich

¹⁾ A. 521, 99—102 [1935].

²⁾ s. hierzu Arndt u. Martius, a. a. O., 232 ff.

in der *trans*-Form IV auftritt. Diese Annahme wird durch die in der nachstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche wesentlich gestützt. Daß hier, im Gegensatz zu den Enolen fast aller β -Dicarbonyl-Verbindungen, die *trans*-Form bevorzugt ist, dürfte damit zusammenhängen, daß nach Befunden von Baker⁷⁾ zwischen Cyangruppe und Hydroxyl keine „Chelation“ stattfindet.

Es bestätigt sich, daß der elektromere Effekt der Cyangruppe etwa gleich dem von Carboxalkyl ist; wahrscheinlich ist die Cyangruppe in dieser Reihe hinter Carboxalkyl zu setzen²⁾, abweichend von der zuerst¹⁾ gegebenen Reihenfolge.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von den HHrn. Z. Günter u. F. Sipahi.)

Di-*p*-tolylsulfid-acetamid: Zu einer Lösung von 1.15 g Natrium in 25 ccm Methanol mit 6.2 g *p*-Thiokresol wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 3.2 g Dichloracetamid in 10 ccm Methanol zugetropft und das Gemisch unter Rückfluß erwärmt. Nach Beendigung der Salzausscheidung wurde in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. 5 g vom Schmp. 175° nach Sintern. Unlöslich in Laugen und Säuren.

$C_{16}H_{17}ONS_2$. Ber. C 63.4, H 5.7, S 21.2. Gef. C 63.1, H 5.7, S 21.0.

Ditosylacetamid: 0.5 g des Vorigen wurden in 7 ccm Eisessig warm gelöst und mit 1.5 ccm Perhydrol versetzt. Nachdem die beim Abkühlen wieder ausgeschiedenen Krystalle allmählich in Lösung gegangen waren, wurden nach und nach noch 4 ccm Perhydrol zugegeben. Nach 3 Tagen hatten sich 0.5 g Ditosylacetamid ausgeschieden. Aus Methanol farblose Krystalle, Schmp. 195° unter Aufschäumen. Leicht löslich in verd. Lauge sowie in Sodalösung. In Alkohol mit Ferrichlorid keinerlei Farbreaktion; das Amid enolisiert also ebensowenig wie die entsprechenden einfachen Ketone und Ester (Arndt u. Martius, a. a. O.).

$C_{16}H_{17}O_6NS_2$. Ber. C 52.3, H 4.7, S 17.5. Gef. C 52.3, H 4.7, S 17.4.

Ditosylacetonitril (I): 0.5 g Ditolylsulfid-acetamid wurden in 25 ccm Benzol mit 2 g Phosphorpenoxyd 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, dann die heiße Benzollösung dekantiert und das Benzol im Vak. verjagt. Das Ditolylsulfid-nitril hinterblieb als Öl.

Dieses wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen Perhydrol versetzt; am nächsten Tage wurden einige weitere Tropfen Perhydrol zugegeben und in Abständen von je $\frac{1}{2}$ Tage so fortgefahren, bis das Ditosylacetonitril auskrystallisierte. Es mißlang bei mehreren Versuchen, den richtigen Zeitpunkt zur Isolierung der Krystalle zu treffen; bei etwas längerem Stehenlassen des Oxydationsgemisches ging dann alles unter Abspaltung von Cyanwasserstoff wieder in Lösung. Bestenfalls wurden aus 1 g öligem Nitril 0.3 g Ditosylacetonitril erhalten. Aus Alkohol farblose Krystalle, Schmp. 160°; leicht löslich in verd. Lauge, beim Ansäuern wieder

⁷⁾ Wilson Baker u. Carruthers, Journ. chem. Soc. London 1937, 481.

ausgeschieden; bei schwachem Erwärmen auch in 2-n. Soda leicht löslich. In Alkohol mit Ferrichlorid gaben alle Präparate die gleiche schwache Bräunlichrosa-Färbung. Mit ätherischem Diazomethan sofortige heftige Reaktion; nach Verdampfen des Äthers verblieb stets ein Öl, aus dem keine Krystalle zu gewinnen waren.

$C_{16}H_{15}O_4NS_2$. Ber. C 55.0, S 18.4. Gef. C 55.4, S 18.3.

ω -Cyan-acetophenon: Darstellung nach Gabriel u. Eschenbach, aber aus 9 g Chloracetophenon statt 10 g Bromacetophenon. Aus 27 g Chlor-acetophenon wurden 12 g reines Cyanacetophenon erhalten, Schmp. 83° .

Indirekte Bromtitration: Nach Kontrolle durch Titration von reinem unverdünnten Acetessigester (gef. 7.6% Enol) wurde Cyanacetophenon in dem angegebenen Lösungsmittel über Nacht stehengelassen, dann in Alkohol von -15° gegossen und verd. alkoholische Bromlösung sehr schnell zugegeben (bei etwas langsamerer Zugabe ist kein Haltepunkt zu erkennen) und sofort mit 10-proz. β -Naphthollösung das Brom entfernt, dann wie üblich titriert (n_{10} -Thiosulfat; log Fakt. 00300).

Cyan-acetophenon	Lösungsmittel	ccm n_{10} -Thiosulfat	% Enol gef.	Bemerkung
0.5398	50 ccm Alkohol	11.5	15.9	} Zugabe des Naphthols erst nach 5 Sek.
0.5464	„	11.2	15.2	
0.5423	„	11.4	15.7	
0.5393	„	17.2	23.7	
0.5115	„	12.8	18.6	} Gleichgewicht bei tieferer Temperatur eingestellt.
0.5375	„	13.3	18.4	
0.5455	„	17.5	19.0	
0.5368	50 ccm Methanol	3.8	5.3	
0.5478	„	3.8	5.2	
0.5443	„	4.1	5.6	
0.5319	10 ccm Chloroform	12.0	16.8	

Zusatz nach der Niederschrift: In dem uns erst jetzt zugänglich gewordenen Januarheft des Journ. Amer. chem. Soc. sind das Di-tolylsulfid-acetamid und das Ditosylacetamid von d'Ouille u. Connor⁸⁾ ebenfalls beschrieben; die Befunde stimmen überein.

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 33 [1938].