© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Ueber die Reduction des Triphenylacetonitrils.

Von

H. Biltz.

Mendius*) fand im Jahre 1862, dass Nitrile bei der Behandlung mit nascierendem Wasserstoff vier Wasserstoffatome addieren und in primäre Amine übergehen nach der allgemeinen Gleichung

$$X-CN+4H = X-CH_2\cdot NH_2.$$

Als Reductionsmittel verwandte Mendius Salzsäure und Zink, von denen ein grosser Ueberschuss in der Weise zu dem Nitril gesetzt wurde, dass eine tagelang andauernde Wasserstoffentwickelung in der Masse statt fand. Aber auch so war die Ausbeute schlecht. Besser erwies sich in vielen Fällen, wie Ladenburg**) fand, die zuerst von Wischnegradski angewandte Methode der Reduction mit Natrium und Alkohol. In manchen Fällen versagte diese Methode jedoch. So fand Bamberger***), dass aromatische Nitrile durch Natrium und Alkohol teilweise unter Blausäureabspaltung und Bildung von Kohlenwasserstoffen nach folgendem Schema reagieren:

$$X-CN+H_2 = HCN+X\cdot H;$$

ein anderer Teil des Nitrils dagegen wird in das Amin resp. Reductionsproducte desselben übergeführt. Es wurde z. B. aus Benzonitril: Benzol, Cyanwasserstoff und Benzylamin und aus dem zur Addition geneigteren α Naphtonitril: ein

---

*) Mendius. A. **121**,129. 1862.

) Ladenburg. B. **18,2956. 1885.

***) Bamberger. B. **20**,1702. 1887.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Dihydronaphtalin, Cyanwasserstoff und Tetrahydronaphtobenzylamin gewonnen.*)

Zufällig machte ich nun vor einiger Zeit die Beobachtung, dass das den aromatischen Körpern durch seinen Gehalt an drei Phenylgruppen nahestehende, sonst aber unzweifelhaft aliphatische Triphenylacetonitril $(C_6H_5)_3C \cdot CN$ sich den eben genannten Reductionsmitteln gegenüber ebenso wie aromatische Nitrile verhält; nur bildet sich bei ihm quantitativ der Kohlenwasserstoff und keine Spur des Amins.

Diese Reaction habe ich einer näheren Prüfung unterworfen.

Mit der Reduction des Triphenylacetonitril hat sich zuerst Elbs**) beschäftigt, leider aber nur sehr kurze Angaben über seine Versuche veröffentlicht. Er giebt an der angeführten Stelle an, dass sich Triphenylacetonitril durch Zink und Salzsäure — also nach der Mendiusschen Reaction — sehr langsam zu Triphenylaethylamin reducieren lasse:

$$(C_6H_5)_3C \cdot CN + 4H = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

Das Triphenylaethylamin sei eine sehr krystallisationsfähige Substanz, die bei 116° schmelze und sehr beständig sei; sein Chlorhydrat ist merkwürdiger Weise in Wasser kaum, in Alkohol sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 247°.

Diesen Versuch habe ich oftmals wiederholt, ohne jemals zum gleichen Resultat zu kommen. Das zu meinen Versuchen dienende Triphenylacetonitril stellte ich mir nach O. und E Fischers***) Methode durch Erwärmen des Chlorids $(C_6H_5)_3CCl$ mit Quecksilbercyanid auf 150 - 170° oder nach der Elbsschen†) Methode her. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus mit wenig Wasser versetztem Eisessig kann das Präparat gereinigt werden. Absolut weiss erhielt ich es durch Erwärmen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf 120—150°, wodurch der Schmelzpunkt von 125.5° auf 126.5° erhöht wurde; den von O. und E. Fischer angegebenen Schmelzpunkt von 127.5° konnte ich bei zahlreichen Schmelz-

---

*) Bamberger, Lodter. B. **20**,1703. 1887.
) Elbs. B. **17,700. 1884.
**) O. und E. Fischer. A. **194**,260. 1878.
†) Elbs. B. **17**,700. 1884.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

punktbestimmungen verschiedener Präparate nie beobachten. Die Reinheit des Präparates wurde durch Stickstoffbestimmungen erwiesen.

0.1982 gr. Subst. gaben 8.8 cc. Stickstoff,
0.2086 - - - 9.4 - -
abgelesen bei 7 5° und 769 5 mm.
- - 9.5° - 761.0 -

		berechnet:	gefunden:
N.	1)	5.20 %	5.44 %
	2)		5.42 %

Bei drei Reductionsversuchen konnte ich weder bei Zimmertemperatur noch in der Siedehitze, weder in absolut alkoholischer Lösung noch mit wässriger Salzsäure selbst bei einer Einwirkung von mehr als zwei Wochen auch nur die geringste Spur des von Elbs beschriebenen Reductionsproductes auffinden, vielmehr wurde das angewandte Nitril, wie in einigen Versuchen quantitativ festgestellt wurde, unverändert zurückgewonnen. Ebensowenig führte die Anwendung anderer Reductionsmittel zum Ziel, wie die Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub, von Zinnchlorür.

Dagegen wird, wie oben angegeben, Triphenylacetonitril in absolut alkoholischer Lösung durch Natrium leicht angegriffen. 5 gr. des Nitrils in 50 gr. Alkohol gelöst, wurden mit 8 gr. Natrium nach und nach versetzt. Unter starker Erwärmung und lebhafter Wasserstoffabscheidung löste sich das Natrium. Als alles gelöst war, wurde die Lösung mit Wasser versetzt, der Alkohol durch Kochen entfernt, wobei sich ein weisser Körper ausschied; dieser ballte sich flockig zusammen und wurde durch Filtrieren und Auswaschen mit Wasser von der Natronlauge getrennt. Die Ausbeute betrug 4.5 gr. Durch Destillation aus einer kleinen Retorte und Krystallisation aus Aether wurde es gereinigt: es stellte so prächtig glänzende lange schiefe Säulen dar, die zu starken Büscheln vereinigt waren. Der Schmelzpunkt liegt bei 93.5 - 94°. Ganz ebenso wie in aethylalkoholischer Lösung geht die Reduction in amylalkoholischer Lösung vor sich.

Die nähree Untersuchung ergab nun, dass der gebildete Körper nichts weiter als Triphenylmethan war: ein sorgfältig

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

gereinigtes Präparat von Triphenylmethan schmolz am selben Thermometer genau bei derselben Temperatur, wie der durch Reduction erhaltene Körper, die Krystallform die Herr Dr. Deecke zu untersuchen so freundlich war, war dieselbe wie bei reinem Triphenylmethan. Die Analyse ergab:

0.2081 gr. Substanz ergaben 0.7138 gr. CO_2, 0.1278 gr. H_2O.

d. h.

	berechnet:	gefunden:
C	93.44%	93.55%
H	6.56%	6.82%

Schliesslich gab der Körper die für Triphenylmethan so characteristische Fuchsinprobe.

Nach all dem ist kein Zweifel, dass Triphenylacetonitril durch Natrium und Alkohol quantitativ zu Triphenylmethan reduciert wird nach der Gleichung

$$(C_6H_5)_3C\cdot CN + 2H = (C_6H_5)_3CH + HCN.$$

Die gebildete Blausäure wurde in der wässrigen stark alkalischen Lösung, die vom Triphenylmethan abfiltriert war, durch die Ueberführung in Berlinerblau nachgewiesen.

Andere ebenfalls in alkalischer Lösung wirkende Reductionsmittel ergaben kein Triphenylmethan, ergaben vielmehr dass das Triphenylacetonitril eine grosse Beständigkeit besitzt. So konnte durch Behandeln einer alkoholischen Lösung des Nitrils mit Natron und Zinkstaub selbst bei 24stündigem Kochen keine Reduction herbeigeführt werden.

Dagegen gelang es durch sechsstündiges Erhitzen mit 50% Jodwasserstoffsäure und Phosphor (je 0.5 gr. Triphenylacetonitril, 1.2 gr. rothes Posphor, 10 gr. 50% Jodwasserstoffsäure) bei 210—215° einen Teil des Nitrils in Triphenylmethan überzuführen. Bei Temperaturen unter 200° wurde das Triphenylacetonitril nicht angegriffen, bei Anwendung rauchender (70%) Jodwasserstoffsäure ging die Reduction schon bei 170°, aber unvollständig vor sich; wurde länger und höher (über 200°) erhitzt — Versuche, bei denen nicht alle Röhren dem Druck mehr stand halten — so bildeten sich geringe Mengen eines etwa bei 65° schmelzenden Körpers, der bisher der spärlichen Ausbeute wegen noch nicht näher untersucht wurde. Eine etwa bei derselben Temperatur

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

schmelzende und wahrscheinlich mit ihm identische Substanz bildet sich, und zwar ebenfalls in ganz geringer Menge bei sehr lang andauernder Reduction des Triphenylacetonitrils mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Dieselbe soll, sobald grössere Mengen davon gewonnen wird, weiter untersucht werden. Auf jeden Fall ist sie das gesuchte Amin nicht, da sie keinen Stickstoff enthält.

Interessant ist, dass Natrium nur in alkalischer Lösung das Triphenylacetonitril zu Triphenylmethan reduciert. Als ich durch wiederholte Zugabe von Essigsäure zum Reductionsgemisch, das sich während der Reaction bildende Natron neutralisierte, wodurch die Lösung stets sauer blieb, wurde weder bei Zimmertemperatur noch bei Siedehitze des Aethylalkohols eine Reduction beobachtet, vielmehr das angewandte Nitril quantitativ zurückgewonnen.

Im Gegensatz zum Triphenylacetonitril lässt sich, wie Freund und Lentze *) unlängst feststellten, das Trimethylacetonitril wie alle bisher untersuchten Nitrile der Fettreihe zum Trimethylaethylamin reducieren.

Das Resultat der oben beschriebenen Versuche wäre demnach, dass Triphenylacetonitril durch Alkohol und Natrium quantitativ zu Triphenylmethan und Blausäure reduciert werden kann. Die von Elbs beschriebene Reduction zum Triphenylaethylamin kann, wie es scheint, nur unter besonderen Bedingungen gelingen, da ich bei keinem meiner Versuche das Auftreten der von Elbs beschriebenen Körper habe beobachten können, so dass eine nähere Beschreibung seiner Versuche sehr erwünscht wäre; die von mir bei der Reduction erhaltenen Nebenproducte bedürfen noch einer weiteren Untersuchung.

---

*) Freund, Lentze. B. 24,2150. 1891.

Greifswald, chem. Universitätslaboratorium.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mittheilungen aus dem naturwissenschaftlichen Vereine von Neu-Vorpommern und Rügen

Jahr/Year: 1892

Band/Volume: 24

Autor(en)/Author(s): Biltz H.

Artikel/Article: Ueber die Reduction des Triphenylacetonitrils 25-29