

0,02 Torr siedet. Ausbeute: 1,1g = 55 % d. Th. Das IR-Spektrum ist mit dem Literatur-Spektrum ⁷⁾ identisch.

N-Benzoyl-isothiocyanat (21)

2,02 g (0,01 Mol) *N*-Dichlormethylen-benzamid (20) werden analog 12 umgesetzt. Sdp._{0,02}: 67–71°. Ausbeute: 0,8 g = 48 % d. Th.

Die Verbindung ergibt dasselbe IR-Spektrum wie eine Vergleichssubstanz, die aus Benzoylchlorid und Bleirhodanid hergestellt worden ist.

Anschrift: Prof. Dr. R. Neidlein, 69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364.

[Ph 453]

J. Bertram

Reaktionen von Diphenylcarbinolen mit Phosphorsäure

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Tübingen
(Eingegangen am 1. Juli 1974).

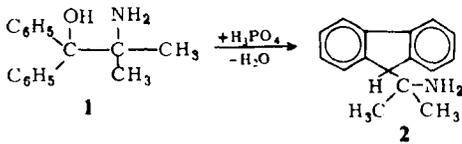
Während 1,1-Diphenyl-2-methyl-2-aminopropanol-(1) (1) mit Phosphorsäure zum 2-Amino-2-(9'-fluoreno)-propan (2) reagiert, ist eine analoge Reaktion bei verschiedenen 1,1-Diphenylcarbinolen nicht festzustellen. Es finden vielmehr Umlagerungs- oder Eliminierungsreaktionen statt; die anfallenden Substanzen wurden hauptsächlich mittels NMR- und MS-Messungen in ihrer Struktur aufgeklärt.

Reactions of Diphenylcarbinols with Phosphoric Acid

In contrast to the reaction of 1,1-diphenyl-2-methyl-2-aminopropanol-(1) (1) with phosphoric acid to 2-amino-2-(9'-fluoreno)-propane (2), no analogous reaction is observed with various 1,1-diphenylcarbinols; rearrangement and elimination reactions are found. The products of these reactions are investigated mainly by NMR- and mass spectrometry.

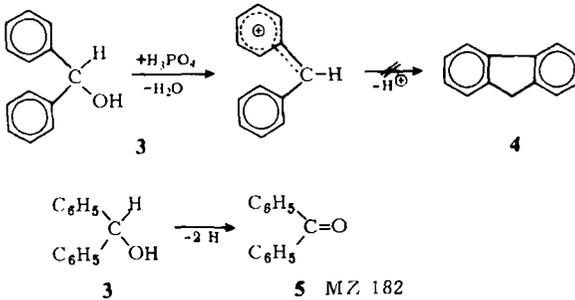
Bei den Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsmechanismus der Hydraminspaltung 2. Art¹⁾ wurden 1,1-Diphenylcarbinolderivate untersucht, von denen das 1,1-Diphenyl-2-methyl-2-aminopropanol-(1) (1) in ungewöhnlicher Weise zum 2-Amino-2-(9'-fluoreno)-propan (2) reagierte.

1 H. Auterhoff u. J. Bertram, Arch. Pharmaz. 306, 881 (1973).



Die in diesem Zusammenhang unerwünschte Fluorenbildung – es sollte der Einfluß des alkylierten C-2 auf die Hydraminspaltung untersucht werden – erschien dennoch so interessant, daß die Bedingungen für diese Reaktion näher aufgeklärt werden sollten.

Zunächst wurde als einfachste Verbindung das Diphenylcarbinol (3) unter den üblichen Bedingungen mit Phosphorsäure umgesetzt. 3 sollte in folgender Weise zu Fluoren (4) reagieren:

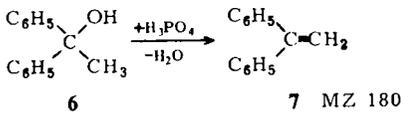


Chromatographisch konnte jedoch dieser Reaktionsweg ausgeschlossen werden, denn Fluoren hat R_f 0,42, die Reaktionsprodukte von 3 dagegen haben R_f 0,33, 0,27 und 0,1 (Chloroform/Hexan 8 + 2; Adsorbens: Kieselgel 60 F 254 "Merck").

Für das Hauptprodukt mit dem R_f 0,1 wurde ein Mol.-Gew. von 182 ermittelt, das sich mit der Bildung von Benzophenon (5) erklären läßt. Die ms, IR-spektroskopischen und dc Daten stimmen mit denen des Benzophenons überein. Die Reaktion von 3 zu 5 wäre als Oxidation zu deuten und würde somit eine oxidative Wirkung der Phosphorsäure bedingen, die aber allgemein erst bei Temperaturen über 350° zu beobachten ist²⁾. Das Gemisch wurde jedoch nur bis 100° erhitzt, so daß vermutlich eine Luftoxidation stattgefunden hat.

Die homologe Verbindung Diphenylmethylcarbinol (6) gibt mit Phosphorsäure als Hauptprodukt 1,1-Diphenyläthen (7), das aus 6 durch Wasserabspaltung entsteht:

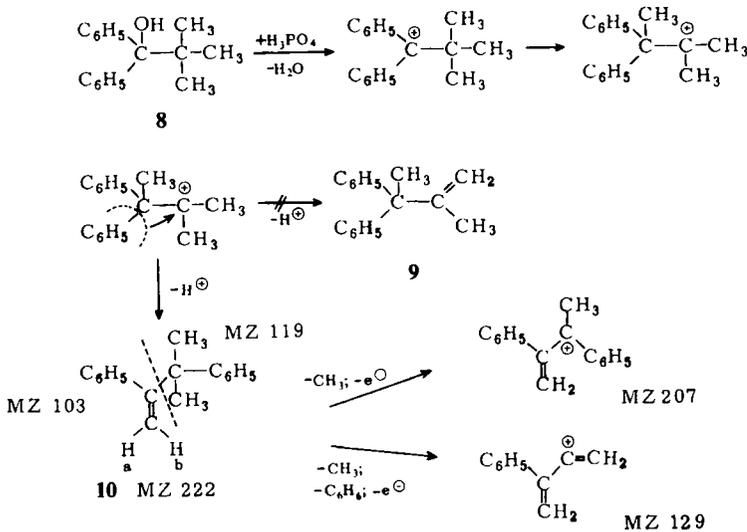
2 Cotton/Wilkinson, Anorganische Chemie, 3. Aufl.; S. 412, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1974.



Dies geht aus dem NMR-Spektrum (CDCl_3) hervor, das ein Singulett zweier olefinischer Protonen bei $\delta = 5,48$ ppm und das Signal von zehn aromatischen Protonen bei $\delta = 7,35$ ppm zeigt. Auch das MS deutet mit einem Molekülpeak von 180 m/e auf die Struktur 7.

Das zweite Reaktionsprodukt ist aufgrund des MS ein dimeres Produkt von 7 mit dem Mol.-Gew. 360.

Während bei 6 lediglich Wasser abgespalten wird, kommt es bei der Reaktion des 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-propanols-(1) (8) hauptsächlich zu einer zweifachen Umlagerung des primär entstandenen Carbeniumions:



Im Gegensatz zu 8 ist im IR-Spektrum von 10 keine OH-Absorption sichtbar. Im NMR-Spektrum von 10 erscheinen ein Singulett zweier Methylgruppen bei $\delta = 1,4$ ppm, ein Multipllett der zehn aromatischen Protonen bei $\delta = 6,6-7,4$ ppm und die Signale der zwei olefinischen Protonen bei $\delta = 5,1$ und $5,35$ ppm.

Die beiden Protonen a und b bilden ein AB-System mit der für das System $\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ typischen Kopplungskonstanten 2 Hz^3 . Lage und Aufspaltung der Si-

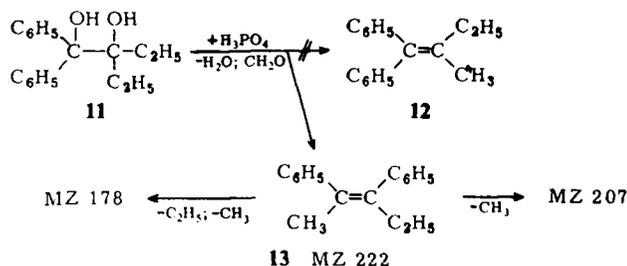
3 D. H. Williams u. I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 130, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

gnale sind identisch mit denen der olefinischen Protonen von α -Methylstyrol, welches sich von **10** nur durch Substitution der Methylprotonen unterscheidet, die auf die Lage und Aufspaltung der olefinischen Protonenresonanzen einen geringen Einfluß hat.

Das zunächst denkbare erste Umlagerungsprodukt **9** scheidet aufgrund des NMR-Spektrums aus, zumal **9** auch energetisch weniger günstig als **10** ist, in dem sich die Doppelbindung in Konjugation zum Phenylring befindet. Weitere Aussagen liefert das MS, welches auch den Molekülpeak mit 222 m/e angibt. **9** sollte das Fragment 181 m/e geben, welches aber nicht auftritt.

Ebenso auf der Bildung eines primären Carbeniumions beruhen die Reaktionen des 1,1-Diphenyl-2-äthyl-butandiols-(1,2) (**11**). **11** gibt mit Phosphorsäure mehrere Produkte, von denen die Substanzen Rf 0,65, 0,52 und 0,42 isoliert wurden (Chloroform/Hexan 8 + 2; Adsorbens: Kieselgel 60 "Merck").

Die Substanz Rf 0,65 enthält nach dem IR-Spektrum keine Hydroxyl- oder Carbonylgruppe. Eine Absorption bei 1620/cm deutet auf eine C=C-Bindung in Konjugation zum Aromaten. Im NMR-Spektrum erscheint das Multiplett von zehn aromatischen Protonen bei $\delta = 7,1-7,6$ ppm, bei $\delta = 2,9$ ppm ein Quartett zweier Methylenprotonen mit der Kopplungskonstanten 7,5 Hz. Die gleiche Kopplungskonstante finden wir im Triplet dreier Methylprotonen bei $\delta = 1,32$ ppm, womit eine Äthylgruppe nachgewiesen ist. Dem Triplet überlagert ist ein Singulett dreier Methylprotonen bei $\delta = 1,25$ ppm. Diesen Ergebnissen zufolge scheinen die Strukturen **12** und **13** denkbar. Das MS zeigt neben dem Molekülpeak 222 m/e einen Peak bei 178 m/e, der nur bei **13** zu erklären ist.

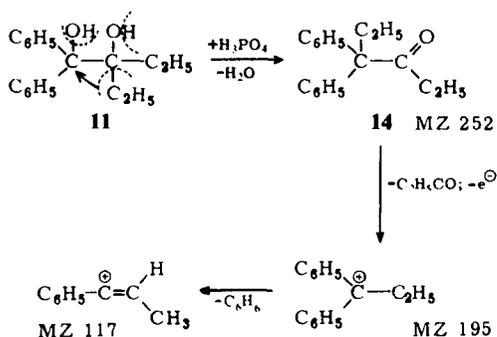


Das UV-Spektrum läßt aufgrund der Maxima bei 282 und 216 nm die cis-Form vermuten, da die Maxima des cis-Stilbens bei 280 und 222 nm, die des trans-Stilbens dagegen bei 295 und 226 nm liegen⁴⁾.

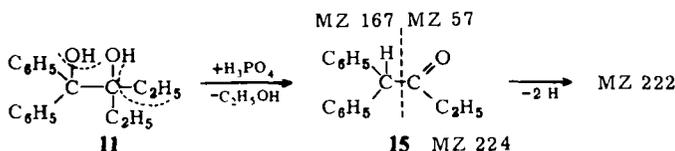
Die Substanz Rf 0,52 zeigt im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1700/cm, im NMR-Spektrum sieht man zehn aromatische Protonen bei $\delta = 7,1-7,5$ ppm, vier Methylenprotonen bei $\delta = 2,2-2,6$ ppm und sechs Methylprotonen bei $\delta =$

4 A. Smakula u. A. Wassermann, Z. physik. Chem. Abt. A 155, 357 (1931).

0,6–1,0 ppm. Die Aufspaltung in zwei Quartetts und zwei Triplets beweist zwei Äthylgruppen und damit Struktur **14**. Im MS von **14** sind neben dem Molekülpeak 252 m/e zwei intensive Peaks bei 195 und 117 m/e vorhanden.

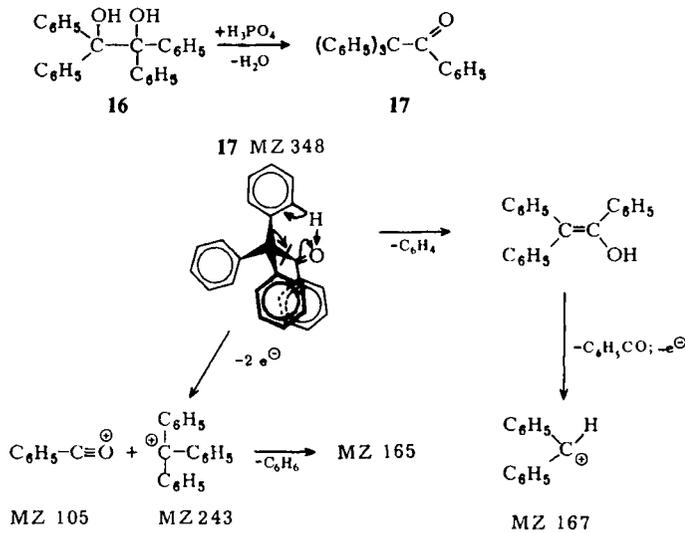


Aufgrund des IR-Spektrums liegt auch bei der Substanz Rf 0,42 eine Carbonylgruppe vor. Das NMR zeigt ein Triplett bei $\delta = 1,02$ ppm, entsprechend drei Methylprotonen, das Quartett zweier Methylprotonen bei $\delta = 2,58$ ppm und das Multipllett von zehn aromatischen Protonen bei $\delta = 7,1-7,5$ ppm. Von der chemischen Verschiebung her könnte das Proton mit dem Signal bei $\delta = 5,12$ ppm einer Diphenylmethinstruktur entstammen. Dies spricht für die Verbindung **15**, deren Struktur durch das MS mit dem Molekülpeak 224 m/e und dem Basispeak 167 m/e bewiesen wird.



Des weiteren wurden Substanzen isoliert, deren MS Molekülpeaks bei 388 m/e aufwiesen. Eine Fluorenbildung konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Als letzte Substanz wurde das Tetraphenylglykol (**16**) untersucht, welches nach Behandlung mit Phosphorsäure ein einheitliches Reaktionsprodukt **17** ergab. Das IR-Spektrum zeigt eine Carbonylbande bei 1680/cm, das NMR-Spektrum nur ein Signal aromatischer Protonen bei $\delta = 7,2$ ppm. Das MS ergibt einen Molekülpeak von 348 m/e und Fragmentpeaks bei 243, 167, 165 und 105 m/e. Alle Daten sprechen für die Struktur **17**:



Ein Fluorenderivat, welches den Peak bei 165 m/e ebenfalls erklären würde, liegt nicht vor, da im NMR-Spektrum ein hierfür charakteristisches Protonensignal bei $\delta = 3,8$ ppm fehlt.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse ist festzustellen, daß Carbinole der allgemeinen Struktur $\text{Ar} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ (R=H oder Alkyl) mit Phosphorsäure nicht zu Fluorenderivaten reagieren. Auch auf 1,1-Diphenylglykol-(1,2)-derivate ist diese Reaktion nicht allgemein zu übertragen. Stattdessen wird beobachtet, daß leicht wandernde Substituenten wie ein Phenyl- oder Äthylrest Umlagerungs- oder Eliminierungsreaktionen bewirken, die schließlich zu Carbonylverbindungen oder Olefinen führen.

Beschreibung der Versuche

Schmp.: unkorrigiert, Kofler Heiztisch-Mikroskop; NMR-Spektren: Varian A 60, TMS äußerer Standard (CDCl_3); MS: Varian MAT CH 7, 70 eV, Direkteinlaß, Ionenquellentemp. 250°; UV: Beckman DB-GT; IR: Beckman IR 8; SC: 40 cm lange Säule mit Kieselgel 0,2–0,5, 2,5 cm ϕ , Elutionsgeschwindigkeit: 30 Tr./min.; DC: Sorbens: Kieselgel 60 "Merck".

Reaktion mit H_3PO_4

1 T. des zu untersuchenden Stoffes wurde mit 10 T. H_3PO_4 (99,9 %, kristallin) 3 Std. bei 100° umgesetzt. Nach Abkühlen wurde das Gemisch mit 100 T. H_2O verdünnt, nach 3 Std. mit Chloroform extrahiert, die Chloroformauszüge nach Trocknung mit Na_2SO_4 eingengt und der Rückstand über Paraffin nachgetrocknet.

Reaktion des Diphenylcarbinols (3)

Abweichend von der obigen Vorschrift wurden 0,3 g **3** mit 6 g H_3PO_4 umgesetzt. Es resultierten 250 mg Rohprodukt, welches mit Chloroform/Hexan 20 + 80 sc von den Substanzen Rf 0,33 und 0,27 gereinigt wurde. Durch Nachelution mit Chloroform erhielt man 150 mg des Hauptproduktes **5**, Schmp. 48°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ (182,2) Ber.: C 85,69; H 5,53; Gef.: C 85,12; H 6,01.

1,1-Diphenyläthen (7)

0,4 g **6** wurden mit H_3PO_4 umgesetzt. Aus dem Ansatz konnten 0,35 g Rohprodukt gewonnen werden, welches sc mit Chloroform/Hexan 20 + 80 getrennt wurde. Es fielen 270 mg **7** (Rf 0,37) und 60 mg der Substanz Rf 0,22 an.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (180,3) Ber.: C 93,29; H 6,71; Gef.: C 92,95; H 6,10.

MS von **6**: M^+ 198, m/e 183 (base peak), 184, 121, 105, 77, 51, 43.

MS von **7**: M^+ 180, (base peak), m/e 179, 178, 165, 152, 102, 77, 76, 63, 51.

MS des Dimeren: M^+ 360, m/e 345, 269, 268, 267, 180, 179, 178, 167, 165 (base peak).

1,1-Diphenyl-2,2-dimethylpropanol-(1) (8)

2,43 g Magnesiumspäne werden mit wenig Äther gerade bedeckt und hierzu langsam 15,7 g Brombenzol zugegeben. Nach beendeter Reaktion erwärmt man 30 Min. zum Sieden und gibt dann 4,6 g Pivalinsäureäthylester "Merck" zu. Nach 3stdg. Erwärmen zum Sieden läßt man das Gemisch über Nacht stehen und zerlegt es dann mit eisgekühlter verdünnter H_2SO_4 . Die wäßrige Phase wird mehrmals mit Äther extrahiert, der Äther mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und H_2O gewaschen. Nach Abdampfen des Äthers verbleiben 9,5 g Rohprodukt, welches mit Chloroform/Hexan 1 + 1 sc gereinigt wurde. Bei einer Auftragsmenge von 2 g Rohprodukt erhält man 1 g **8** (Rf: 0,34), dessen Struktur durch NMR und IR gesichert ist. Die Verunreinigungen besitzen Rf 0,5.

NMR (CDCl_3): $\delta = 1,2$ ppm 9 Methylprotonen als Singulett; $\delta = 7,0-7,6$ ppm 10 aromatische Protonen als Multiplett; $\delta = 2,2$ ppm Hydroxylprotonen, austauschbar mit D_2O .

IR (CHCl_3): OH-Bande bei 3310/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ (240,3) Ber.: C 84,96; H 8,39; Gef.: C 84,52; H 8,74.

2-Phenyl-3-methyl-3-phenylbuten-(1,2) (10)

Bei der Reaktion von 0,4 g **8** mit H_3PO_4 erhält man 360 mg Rohprodukt, dessen Komponenten mit den Rf-Werten 0,2 und 0,15 (Hexan) auf einer Kieselgel 60-Fertigsäule, Größe B, der Firma "Merck" mit Hexan getrennt wurden. Das Elutionsmittel wurde mit 1 atü durch die Säule gepreßt. Die Detektion des Eluates erfolgte mittels eines Beckman DB in einer Durchlaufküvette bei 260 nm. Von **10** (Rf 0,2) wurden 150 mg isoliert. Die zersetzliche zweite Komponente (20 mg) wurde verworfen.

MS von **10**: M^+ 222 (base peak), m/e 207, 129, 119, 103.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}$ (222,3) Ber.: C 91,84; H 8,16; Gef.: C 90,90; H 7,93.

1,1-Diphenyl-2-äthylbutandiol-(1,2) (11)

11 wurde nach der gleichen Methode wie 8 aus 0,1 Mol Äthylmagnesiumbromid und 0,02 Mol Benzilsäuremethylester⁵⁾ hergestellt. Das ölige Rohprodukt zeigte im DC nur geringe Verunreinigungen und wurde deshalb nicht weiter gereinigt.

NMR: Triplett der 6 Methylprotonen bei $\delta = 1,1$ ppm, Quartett der 4 Methylenprotonen bei $\delta = 2,65$ ppm, OH-Signal bei $\delta = 4,8$ (mit D₂O eliminiert) ppm, Multipllett der 10 aromatischen Protonen bei $\delta = 7,25$ ppm (CDCl₃).

MS: $M-H_2O^+$ 252, m/e 241, 223, 183, 184, 105 (base peak), 87, 77, 51.

C₁₈H₂₂O₂ (270,4) Ber.: C 79,96; H 8,20; Gef.: C 80,23; H 8,94.

Reaktion von 11 mit H₃PO₄

Aus dem Reaktionsansatz von 2 g 11 und 20 g H₃PO₄ erhielt man 1,2 g eines orangeroten Rohproduktes. Das im Fließmittel Chloroform/Hexan 8 + 2 entwickelte DC zeigt Flecke Rf 0,65 (13), 0,52 (14), 0,42 (15) und 0,28, daneben noch einen schwachen Fleck Rf 0,38 und eine rote Zone Rf = 0,06–0,12. 1 g Rohprodukt wurden sc mit Chloroform/Hexan 8 + 2 getrennt und dabei von der Substanz 13 60 mg, von 14 100 mg und von 15 150 mg dc rein gewonnen. Die Substanz Rf 0,28 liefert im DC mit Chloroform/Benzol 6 + 4 als Fließmittel 2 Flecke, deren Rf-Werte für eine sc Trennung aber zu nahe beieinander liegen. Nach einer ms Untersuchung wurde auf eine weitere Aufklärung dieser beiden Substanzen verzichtet.

C₁₈H₂₀O = 14 (252,4) Ber.: C 85,67; H 7,99; Gef.: C 84,46; H 7,27.

C₁₆H₁₆O = 15 (224,3) Ber.: C 85,68; H 7,19; Gef.: C 85,80; H 6,72.

Tritylphenylketon (17)

Da sich 16⁶⁾ mit geschmolzener krist. H₃PO₄ schlecht mischt, wurde hier ein Ansatz von 0,2 g 16 und 4 g H₃PO₄ 5 Std. auf 100° erwärmt und dann in der beschriebenen Weise weiterverarbeitet. Es fielen 110 mg einer kristallinen Substanz vom Schmp. 178° an, die dc bei Entwicklung mit Chloroform/Hexan 7 + 3 den Rf 0,41 zeigt. (Rf von 16: 0,5).

NMR (CDCl₃): Signal der aromatischen Protonen bei $\delta = 7,2$ ppm. MS: M^+ 348, m/e 243 (base peak), 167, 165, 105, 57.

C₂₆H₂₀O (348,4) Ber.: C 89,62; H 5,79; Gef.: C 90,24; H 5,28.

5 S. F. Acree, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2765 (1904).

6 S. F. Acree, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2761 (1904).