

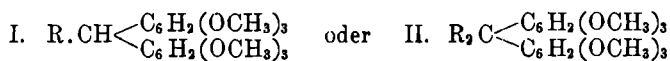
193. Tibor Széki:

Über einige neue Körper der Triphenylmethan-Reihe.

[Mitteilung a. d. Chem. Laboratorium der Kgl. F.-L.-Universität z. Kolozsvár.]

(Eingegangen am 17. Mai 1911.)

Wie schon früher beobachtet wurde, kann das, im Oxyhydrochinon-trimethyläther zu einer Methoxygruppe in *para*-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch Brom¹⁾, oder durch eine Nitro-²⁾ oder Acetyl³⁾-Gruppe leicht ersetzt werden. Die Beweglichkeit dieses Wasserstoffatoms veranlaßte mich zu versuchen, den Oxyhydrochinon-trimethyläther mit Aldehyden und Ketonen den Typen gemäß



zu kondensieren. Wie aus dem Folgenden ersichtlich, vereinigen sich aromatische Aldehyde mit Oxyhydrochinon-trimethyläther äußerst leicht nach der Formel I zu Triphenylmethan-Derivaten. Aliphatische Aldehyde, sowie die aliphatischen und aromatischen Ketone lassen sich — bei den unten angegebenen Verhältnissen — mit Oxyhydrochinon-trimethyläther nicht kondensieren. Jedoch ist es mir gelungen, durch ein anderes Verfahren Aceton und einige andere ketonartige Körper mit Oxyhydrochinon-trimethyläther in Reaktion zu bringen. Die Konstitution dieser Verbindungen — über welche ich später berichten will — ist aber eine ganz andere.

Kondensationen des Oxyhydrochinon-trimethyläthers.

Mit Benzaldehyd: 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-triphenylmethan,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3]_2$.

Ein Mol.-Gew. Benzaldehyd (1 g) wurde mit zwei Mol.-Gew. Oxyhydrochinon-trimethyläther (3.3 g) in 5 ccm Eisessig gelöst und unter Schütteln 5 ccm konz. Salzsäure (1.19) bei Zimmertemperatur hinzugefügt. Das unter leichter Erwärmung sich bildende Triphenylmethanderivat scheidet sich größtenteils während einer halben Stunde aus. Man läßt das Ganze 24 Stunden lang stehen, filtriert alsdann die gelblich-rote Flüssigkeit von den Krystallen ab und wäscht sie schließlich mit wenig Alkohol. Die von den Krystallen abfiltrierte Flüssigkeit liefert, mit Alkohol versetzt, nach einigem Stehen weitere geringe Mengen des Kondensationsproduktes. Um die Substanz zu

1) B. 43, 2681 [1910].

2) Ar. 245, 276 [1907]; B. 39, 3681 [1906].

3) B. 48, 1965 [1910].

reinigen, krystallisiert man sie aus heißem Alkohol oder Eisessig um. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 2 g. Schmp. 130.5°.

Die ganz reine Verbindung bildet schneeweiße Krystalle, welche in Benzol, Chloroform sehr leicht, in siedendem Alkohol oder Eisessig gut löslich sind. Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie mit gelblich-roter Farbe aufgenommen.

Nach den unten angegebenen Analysen, dem Molekulargewicht und den Methoxylbestimmungen entsteht die Verbindung — unter Wasser-
austritt — aus einem Mol. Benzaldehyd und zwei Mol. Oxyhydrochinontrimethyläther.

0.1972 g Subst.: 0.5108 g CO₂, 0.1157 g H₂O.

C₂₅H₂₈O₆. Ber. C 70.75, H 6.60.

Gef. » 70.64, » 6.51.

Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege nach Beckmann bestimmt.

Lösungsmittel Urethan:

Subst. 0.3153 g, Urethan 17.74 g, Depression 0.215°.

C₂₅H₂₈O₆. Ber. Mol.-Gew. 424. Gef. 415.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.2004 g Subst.: 0.6622 g AgJ.

Ber. OCH₃ 43.86. Gef. OCH₃ 43.59.

In ähnlicher Weise bilden sich auch mit anderen Aldehyden analoge Körper.

Mit m-Nitrobenzaldehyd: 3-Nitro-2'.4'.5'.2''.4''.5''-hexamethoxy-triphenylmethan, NO₂.C₆H₄.CH[C₆H₂(OCH₃)₃]₂.

Dieser Körper wurde aus 1.5 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 3.3 g Oxyhydrochinontrimethyläther genau auf die Weise, wie das Hexamethoxytriphenylmethan gewonnen. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet er citronengelbe Nadelchen vom Schmp. 117°, welche in Chloroform, in siedendem Benzol, Alkohol oder Eisessig leicht löslich sind. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit gelblich-roter Farbe.

0.2152 g Subst.: 0.5050 g CO₂, 0.1146 g H₂O.

C₂₅H₂₇O₈N. Ber. C 63.96, H 5.75.

Gef. » 63.99, » 5.91.

Mit p-Nitrobenzaldehyd: 4-Nitro-2'.4'.5'.2''.4''.5''-hexamethoxy-triphenylmethan, NO₂.C₆H₄.CH[C₆H₂(OCH₃)₃]₂.

Krystallisiert aus Alkohol in citronengelben Krystallen, die wie der obige Nitrokörper bei 117° schmelzen. (Eine Mischprobe schmolz bei 105°.)

0.2166 g Sbst.: 0.5045 g CO₂, 0.1130 g H₂O.
 C₂₅H₂₇O₈N. Ber. C 63.96, H 5.75.
 Gef. » 63.52, » 5.79.

Mit Vanillin: 4-Oxy-3.2'.4'.5'.2''.4''.5''-heptamethoxy-triphenylmethan,
 (HO).(CH₃O).C₆H₅.CH[C₆H₄(OCH₃)₃]₂.

In gleicher Weise wurden 1.5 g Vanillin und 3.3 g Oxyhydrochinontrimethyläther in Eisessiglösung mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Das Kondensationsprodukt krystallisiert aus Eisessig in feinen weißen Nadelchen die bei 187.5° schmelzen. Es löst sich leicht in Chloroform, Eisessig, schwerer in Benzol. Die Krystalle werden beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure kirschrot gefärbt.

0.2193 g Sbst.: 0.5332 g CO₂, 0.1232 g H₂O.
 C₂₆H₃₀O₈. Ber. C 66.38, H 6.38.
 Gef. » 66.31, » 6.24.

Mit Salicylaldehyd: 2-Oxy-2'.4'.5'.2''.4''.5''-hexamethoxy-triphenylmethan,
 HO.C₆H₄.CH[C₆H₄(OCH₃)₃]₂.

Aus 1.2 g Salicylaldehyd und 3.3 g Oxyhydrochinontrimethyläther — wie die vorher beschriebenen Verbindungen — erhalten. Das Reaktionsgemisch färbt sich beim Hinzufügen der Salzsäure intensiv rotviolett.

Die feinen weißen Krystalle dieser Verbindung lösen sich ziemlich leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform, in siedendem Alkohol oder Eisessig. Nach längerem Stehen an der Luft färben sich die Krystalle an der Oberfläche schwach gelb. Schmp. 176°.

0.1949 g Sbst.: 0.4850 g CO₂, 0.1086 g H₂O.
 C₂₅H₂₈O₇. Ber. C 68.18, H 6.36.
 Gef. » 67.86, » 6.19.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natrium wird der Körper unschwer acetyliert. Die Acetylverbindung, aus Alkohol krystallisiert, bildet weiße Krystalle, die bei 148—149° schmelzen.

0.2085 g Sbst.: 0.5124 g CO₂, 0.1150 g H₂O.
 C₂₇H₃₀O₈. Ber. C 67.21, H 6.12.
 Gef. » 67.02, » 6.12.

Mit p-Oxy-benzaldehyd: 4-Oxy-2'.4'.5'.2''.4''.5''-hexamethoxy-triphenylmethan,
 HO.C₆H₄.CH[C₆H₄(OCH₃)₃]₂.

Aus Alkohol weiße Krystalle, die in Benzol ziemlich, in Chloroform äußerst leicht löslich sind. Schmp. 205°.

0.1974 g Sbst.: 0.4916 g CO₂, 0.1125 g H₂O.
 C₂₅H₂₈O₇. Ber. C 68.18, H 6.36.
 Gef. » 67.92, » 6.33.

Methoxylbestimmung nach Zeisel.

0.1916 g Sbst.: 0.6168 g AgJ.

Ber. OCH_3 42.27. Gef. OCH_3 42.46.

Mit Piperonal: 3.4-Methylendioxy-2'.4'.5'.2''.4''.5''-hexamethoxy-triphenylmethan, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2]_3$.

1.5 g Piperonal und 3.3 g Oxyhydrochinontrimethyläther liefern durch Kondensation ein in farblosen Nadelchen (aus Alkohol) kristallisierendes Produkt vom Schmp. 137°. Es ist in Benzol, Chloroform, in siedendem Alkohol und Eisessig leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit prachtvoller tiefvioletter Farbe.

0.2184 g Sbst.: 0.5858 g CO_2 , 0.1210 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_8$. Ber. C 66.66, H 5.98.

Gef. » 66.90, » 6.15.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung.

Lösungsmittel Urethan.

Sbst. 0.8092 g, Urethan 17.46 g, Depression 0.205°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_8$. Ber. Mol.-Gew. 468. Gef. 432.

Mit Asarylaldehyd: Tris-(2.4.5-trimethoxy-phenyl)-methan, $[(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{CH}$.

Aus 1.6 g Asarylaldehyd und 3.3 g Oxyhydrochinontrimethyläther in guter Ausbeute erhältlich.

Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Eisessig; kristallisiert daraus in weißen Nadeln vom Schmp. 184°.

Dieser Triphenylmethankörper ist vollständig identisch mit der Verbindung, welche der eine von uns mit Fabinyi aus Asarylaldehyd durch Erwärmen mit Salzsäure dargestellt hat¹⁾.

0.2193 g Sbst.: 0.5220 g CO_2 , 0.1284 g H_2O . — 0.2128 g Sbst.: 0.5096 g CO_2 , 0.1282 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_9$. Ber. C 65.36, H 6.61.

Gef. » 64.91, 65.31, » 6.50, 6.69.

Mit Protocatechualdehyd: 3.4-Dioxy-2'.4'.5'.2''.4''.5''-hexamethoxy-triphenylmethan, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2]_3$.

Aus 1.3 g Protocatechualdehyd und Oxyhydrochinontrimethyläther wurde ebenso ein in weißen Nadelchen — vom Schmp. 202° — kristallisierendes Produkt erhalten. Es ist in Chloroform und siedendem Eisessig leicht, in Alkohol verhältnismäßig schwer, in Benzol, sowie

¹⁾ B. 43, 2676 [1910].

in Laugen sehr schlecht löslich. Durch Kochen mit verdünnter Lauge lösen sich die Krystalle mit schwach rötlicher Farbe.

0.1942 g Sbst.: 0.4674 g CO₂, 0.1068 g H₂O.

C₂₃H₂₈O₈. Ber. C 65.78, H 6.14.

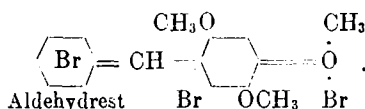
Gef. » 65.63, » 6.11.

Ihr Diacetylderivat, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, schmilzt bei 124°.

C₂₉H₃₂O₁₀. Ber. C 64.44, H 5.92.

Gef. » 64.18, » 6.27.

Die beschriebenen Kondensationsprodukte haben — mit Ausnahme der Nitroverbindungen und des 2-Oxy-hexamethoxy-triphenylmethans — die Fähigkeit, in Benzollösung sich mit Brom, unter Abspaltung von Trimethoxy-brom-benzol, zu braunen oder blauviolett, metallglänzenden Additionsprodukten zu vereinigen. Diese Körper sind mehr oder weniger beständige Verbindungen, und einige davon konnten in krystallisierter und analysierbarer Form isoliert werden. Den Analysen und Eigenschaften nach sind diese Additionsverbindungen höchstwahrscheinlich Diphenylmethanderivate von der folgenden Konstitutionsformel:



Die beschriebenen Kondensationsprodukte werden also durch Brom in zwei verschiedene Bromverbindungen gespalten, in einen salzartigen Diphenylmethankörper und in Trimethoxybrombenzol.

Bisher habe ich mich darauf beschränkt, die Bromadditionsverbindungen der mittels Vanillin und Piperonal dargestellten Kondensationsprodukte zu analysieren.

Brom-Additionsverbindung des aus Vanillin und Oxyhydrochinon-trimethyläther erhältlichen Kondensationsproduktes.

Durch Bromieren des Triphenylmethankörpers in Benzollösung dargestellt — 1.5 g Ausgangsmaterial in 20 ccm Benzol + 0.5 ccm Brom in 5 ccm Benzol. Die Flüssigkeit färbt sich violett, und das Additionsprodukt scheidet sich sofort aus. Dunkel blauviolette feine Krystalle.

0.1811 g Sbst.: 0.184 g AgBr. — 0.1942 g Sbst.: 0.1986 g AgBr.

C₁₇H₁₉O₅Br₂. Ber. Br 44.19. Gef. Br 43.78, 43.51.

Die von dem Bromadditionskörper abfiltrierte Lösung ließ nach Verdunsten des Benzols die Krystalle des Trimethoxybrombenzols zurück.

Brom-Additionsverbindung des aus Piperonal und Oxyhydrochinon-trimethyläther erhältlichen Kondensationsproduktes

bildet sich in ähnlicher Weise und sieht so aus, wie das obige Produkt.

0.2314 g Sbst.: 0.2434 g AgBr. — 0.2485 g Sbst.: 0.2590 g AgBr.

$C_{17}H_{15}O_5Br_3$. Ber. Br 44.52. Gef. Br 44.75, 44.35.

Mit Wasser behandelt, zersetzen sich diese Additionsverbindungen zu schmierigen Ölen, welche nach Vanillin bezw. Piperonal riechen. Die Spaltung des Moleküls erfolgt wahrscheinlich in derselben Weise, wie bei dem aus Asarylaldehyd durch Salzsäure dargestellten Nonamethoxy-triphenylmethan¹⁾ angegeben worden ist.

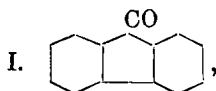
Kolozsvár, Mai 1911.

194. Hans Stobbe: Isomerie und Isomorphismus des gelben und des roten Fluorenketons.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 20. Mai 1911.)

Bei der Destillation des diphensauren Calciums erhielt Fittig²⁾ neben dem gelben Diphenylenketon (Fluorenketon),



einen »roten Körper«, den er seiner geringen Menge wegen nicht näher untersuchen konnte. Erst 23 Jahre später zeigte Kerp³⁾, daß diese Substanz durch Änderung der Versuchsbedingungen in größerer Ausbeute zu gewinnen sei, daß sie die gleiche empirische Zusammensetzung, das gleiche Molekulargewicht und ein sehr ähnliches chemisches Verhalten habe, wie das gelbe Fluorenketon. Beide Stoffe liefern beispielsweise bei der Reduktion den gleichen Fluorenalkohol und das gleiche Fluoren, ferner das gleiche Oxim und bei der Kalischmelze die gleiche Phenylbenzoesäure, nur mit dem Unterschiede, daß der rote Körper ungleich schwerer reagiert als der gelbe. Dieser Umstand veranlaßte Kerp, dem roten Körper die Ketonnatur abzusprechen,

¹⁾ B. 43, 2679 [1910].

²⁾ Fittig und Ostermayer, A. 166, 372 [1873]. — Fittig und Schmitz, A. 193, 117 [1878].

³⁾ B. 29, 228 [1896].