

mit Jodkalium gefällt und das abgeseugte Jodid-Perjodid-Gemisch (da das anwesende Eisenchlorid dabei Jod frei macht, ist dem Jodid dunkles Perjodid beigemischt) mit wäßriger schwefliger Säure behandelt. Man erhält so das Triphenyl-pyryliumjodid als ein rotes, feinkrystallinisches, in Wasser beträchtlich lösliches Salz. Zur Reinigung wird es in Alkohol gelöst und durch Äther-Zusatz wieder abgeschieden. Es schmilzt bei 222°. Durch Kochen mit Phenyl-hydrazin in benzolischer Suspension wird es in ein fast farbloses Krystallpulver verwandelt. Dieses neue Jodid liefert, in Alkohol gelöst und mit alkalihaltigem Wasser behandelt, keine gefärbte Anhydrobase.

263. Wilhelm Schneider und Fritz Seebach:
Sulfo-essigsäure als Kondensationsmittel, II. ¹⁾): Synthese des
symm. Tri-p-anisyl-benzols aus Anisol.

[Mitteilung aus der I. Chemischen Anstalt der Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. Juli 1921.)

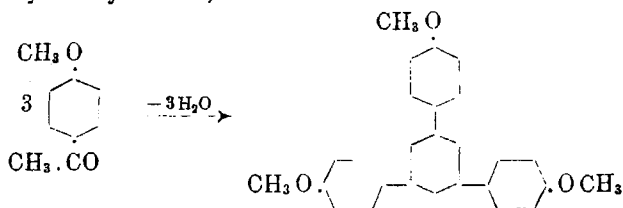
Einen gänzlich anderen, nach den Erfahrungen mit Acetophenon unerwarteten Verlauf, nimmt die Reaktion zwischen Anisol und Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von »Sulfo-essigsäure«, wenn man die gleichen Versuchsbedingungen wählt, wie sie in der vorangehenden Abhandlung zur Erzielung einer guten Ausbeute an Methyl-diphenyl-pyryliumverbindungen aus Acetophenon angewandt wurden, d. h. wenn man die Menge der konz. Schwefelsäure bei der Bereitung des Acetylierungsgemisches verdoppelt. Man erhält dann keine Spur von der bekannten Methyl-dianisyl-pyryliumverbindung, dafür aber zwei neue Reaktionsprodukte: Eine farblose, krystallisierte, nicht salzartige Verbindung von der Zusammensetzung $C_{27}H_{24}O_3$, und daneben ein rotes, schwefelhaltiges Salz, dessen Zusammensetzung und Natur noch der näheren Aufklärung harret.

Die farblose Verbindung ist nach ihren Eigenschaften als das bisher noch unbekannte symmetrische Tri-*p*-anisyl-1.3.5-benzol, $C_6H_3(C_6H_4.OCH_3)_3$, aufzufassen. Es konnte gezeigt werden, daß dieser Körper auch aus isoliertem *p*-Methoxy-acetophenon unter gewissen abgeänderten Versuchsbedingungen mit Sulfo-essigsäure als Katalysator erhalten werden kann. Seine Bildung bietet eine Analogie zur Entstehung von Mesitylen ²⁾ aus Aceton, sowie von *symm.*

¹⁾ Als erste Abhandlung vergl. W. Schneider und H. Meyer: Über Pyranhydrone usw., B. 54, 1484 [1921].

²⁾ Meyer-Jacobson, ll. 1, 110.

Triphenyl-benzol aus Acetophenon¹⁾ und von *symm. p*-Tolyl-benzol aus *p*-Tolyl-methyl-keton²⁾:



Die Verbindung zeigt auffallende Farbreaktionen, z. B. Halochromie-Erscheinungen, und dürfte als Ausgangsmaterial zur Darstellung einer Reihe interessanter Derivate des Triphenyl-benzols dienen. Wir sind mit dahin zielenden Arbeiten beschäftigt und wollen fürs erste uns auf die Beschreibung des Trianisyl-benzols selbst und des ihm zugrunde liegenden Phenols, des *symm. Tri*-[*p*-oxy-phenyl]-benzols, beschränken.

Versuche.

symm. Tri-p-anisyl-benzol.

Es wird ein Acetylierungsgemisch aus 100 ccm Essigsäure-anhydrid und 30 ccm konz. Schwefelsäure durch vorsichtiges, mehrstündiges Erwärmen auf 75–80° bis zum Verschwinden der freien Schwefelsäure bereitet³⁾. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur werden in dieses 30 ccm Anisol eingetragen und gut durchgemischt. Im Laufe von 5–10 Min. erwärmt sich die Mischung auf etwa 50°. Sobald die Wärmeentwicklung aufgehört hat, hängt man den Kolben in Wasser von 45–50° und bewahrt ihn darin unter Einhaltung dieser Temperatur mindestens 24 Stdn. auf. Schon nach Verlauf von 6–8 Stdn. beginnt Krystallisation. Sie erfüllt allmählich den ganzen Kolbeninhalt mit einer festen Krystallmasse.

Die farblosen Krystalle sind in einer tief roten, zähen Flüssigkeit eingebettet. Nach Verlauf der angegebenen Zeit läßt man erkalten, fügt 150–180 ccm Alkohol hinzu und läßt einen Tag stehen.

Der Alkohol löst zunächst die Krystallmasse auf, scheidet sie aber, namentlich bei Kühlung mit Eiswasser, nahezu vollständig wieder ab, falls man vorsichtig etwas Wasser bis zur beginnenden Trübung zugibt.

Die Substanz wird scharf abgesaugt, in eiskaltem Alkohol aufgeschlämmt, wieder isoliert und endlich aus siedendem Alkohol um-

¹⁾ Beilstein, III. Aufl., II. 300; II* 131.

²⁾ Claus, J. pr. [2] 41, 405 [1890].

³⁾ Vergl. voraufgehende Abhandlung S. 2289.

krystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 142°. Man erhält in der Regel etwa $\frac{1}{2}$ von der angewandten Menge Anisol in Form des Trianisyl-benzols. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. Recht schwer löst sie sich in Ligroin oder Petroläther.

0.2310 g Sbst.: 0.6946 g CO₂, 0.1348 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 0.5751 g CO₂, 0.1106 g H₂O. — 0.2308 g Sbst.: 0.6898 g CO₂, 0.1272 g H₂O.

C₂₇H₂₄O₃. Ber. C 81.78, H 6.11.

Gef. » 81.90, 81.57, 81.51, » 6.23, 6.45, 6.17.

Molekulargewichts-Bestimmung in gefrierendem Benzol (K = 49.27).

0.3088 g Sbst., in 15.35 g Benzol: $\Delta = 0.250^\circ$. — 0.5858 g Sbst., in 21.48 g Benzol: $\Delta = 0.367^\circ$.

C₂₇H₂₄O₃. Ber. Mol.-Gew. 396. Gef. Mol.-Gew. 396, 366.

Auch aus dem isolierten *p*-Methoxy-acetophenon läßt sich das Trianisyl-benzol durch Kondensation bereiten, allerdings nicht unter Verwendung des gleichen Kondensationsgemisches. In diesem Falle erhält man, ebenso wie aus Acetophenon, nur eine gute Ausbeute an Pyryliumverbindung. Verwendet man nämlich Anisol zu der Umsetzung mit dem wie oben angegeben bereiteten Gemisch aus Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure, so wird die darin noch vorhandene Menge unverbrauchten Essigsäure-anhydrids etwa gerade verbraucht zur Überführung des Anisols in das Methylketon, und die Kondensation des letzteren findet in Abwesenheit von Essigsäure-anhydrid in dem Gemisch von Eisessig und Sulfoessigsäure statt. Ist Essigsäure-anhydrid als solches noch vorhanden, so kondensiert sich das Methoxy-acetophenon mit diesem zur Pyryliumverbindung.

Man kann unter Berücksichtigung dieser Überlegung die Reaktion aber auch mit Methoxy-acetophenon in der Richtung der Bildung von Trianisyl-benzol leiten, wenn man, wie folgt, verfährt: 100 ccm Essigsäure-anhydrid werden in der oben beschriebenen Weise mit 30 ccm konz. Schwefelsäure in das Kondensationsgemisch verwandelt. Um die darin noch enthaltene Menge Essigsäure-anhydrid in Essigsäure überzuführen, werden 8 ccm Wasser hinzugegeben. Vermengt man nun 7 g *p*-Methoxy-acetophenon mit 30 ccm der erhaltenen erkalteten Flüssigkeit und erhitzt 24 Stdn. auf 45–50°, so kann man aus der Reaktionsmasse 1.2 g des gleichen Trianisyl-benzols isolieren.

Das Trianisyl-benzol löst sich in konz. Schwefelsäure mit schöner, tief violetter Farbe. Nach einigen Minuten verschwindet diese Farbe schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen und macht einer wesentlich helleren, braunroten Platz. Beim Verdünnen mit etwa dem dreifachen Volumen Wasser scheidet sich dann eine Sulfonsäure in farblosen Nadeln ab.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Trianisyl-benzols gegen Brom. Die Lösung der Substanz in Eisessig, Chloroform oder Äthylnitrat wird durch eine Spur Brom, als Dampf oder in Lösung zugefügt, für einen kurzen Augenblick vorübergehend smaragdgrün gefärbt. Weitere Zugabe einer neuen Spur Brom ruft die Erscheinung in der wieder entfärbten Lösung nicht wieder hervor. Die grüne Additionsverbindung von Trianisyl-benzol mit Brom ist bei tiefen Temperaturen in Form von schönen, lebhaft grünen Krystallen abscheidbar, wenn man z. B. seine Lösung in Äthylnitrat mit Äther-Kohlensäure-Schnee abkühlt und dann größere Mengen Brom hinzugibt. Leider läßt sich die Verbindung aber nicht isolieren, denn in dem Maße, wie die Kältewirkung des Äther-Kohlensäure-Schnees ausgeschaltet wird, verliert sie ihre schöne, grüne Farbe, und die Krystalle verwandeln sich in einen schmutzig braunen Niederschlag; zugleich tritt Bromwasserstoff auf. Das dabei offenbar entstehende Brom-Substitutionsprodukt soll später untersucht werden.

symm. Tri-[*p*-oxy-phenyl]-benzol, $C_6H_3(C_6H_4.OH)_3$.

3 g Trianisyl-benzol werden im geschlossenen Rohr mit 20 ccm konz. Salzsäure 6—8 Stdn. auf 160° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs entweicht reichlich Chlormethyl. Die auf der Salzsäure schwimmende Krystallmasse wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und dann eingedunstet. Es hinterbleibt ein zäher Syrup, der allmählich krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird das rohe Phenol in verdünnter Natronlauge gelöst und daraus durch verd. Salzsäure in Form farb- und geruchloser Krystallnadeln gewonnen. Sie werden mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung schmilzt bei 229°; sie ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Wasser und Ligroin. Die ätherische Lösung reagiert mit Brom sofort unter Bildung einer fein krystallinischen Fällung. Salpetersäure erzeugt in der Eisessig-Lösung des Phenols die Abscheidung eines amorphen, gelben Nitrokörpers, der mit Alkalien krystallisierte, braune Salze liefert. Mit konz. Schwefelsäure wird keine Farbreaktion beobachtet.

0.1778 g Sbst.: 0.5290 g CO_2 , 0.0871 g H_2O . — 0.1709 g Sbst.: 0.5094 g CO_2 , 0.0792 g H_2O . — 0.1979 g Sbst.: 0.5905 g CO_2 , 0.0935 g H_2O .

$C_{24}H_{18}O_3$. Ber. C 81.32, H 5.12.

Gef. » 81.14, 81.31, 81.33, » 5.48, 5.17, 5.41.

symm. Tri-[*p*-acetoxy-phenyl]-benzol, $C_6H_3(C_6H_4.O.CO.CH_3)_3$.

Eine Probe des Tri-[oxy-phenyl]-benzols wurde mit der 6-fachen Menge Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat

$\frac{1}{4}$ Stde. lang am Rückflußkühler gekocht. Darauf wurde in heißes Wasser gegeben und das abgeschiedene Acetat in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung von Essigsäure durch Waschen mit Sodalösung befreit und mit Pottasche getrocknet, hinterließ beim freiwilligen Verdunsten in einer Krystallisierschale den Acetylkörper in Form farbloser, derber Krystallnadeln. Das Triacetat schmilzt bei 154° .

0.3179 g Sbst.: 0.8739 g CO_2 , 0.1547 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_6$. Ber. C 74.97, H 5.03.

Gef. » 74.97, » 5.45.

264. Wilhelm Schneider und Fritz Kunau: Sulfo-essigsäure als Kondensationsmittel, III.: Aceto-naphthol-methyläther und 2-Methyl-3-aceto- $[\beta$ -naphthochromon- α]¹⁾.

[Mitteilung aus der I. Chem. Anstalt der Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. Juli 1921.)

Läßt man das Acetylierungsgemisch aus Essigsäure-anhydrid und »Sulfo-essigsäure«, wie es zur Gewinnung der Pyryliumverbindung aus Anisol bereitet wurde²⁾, auf die Methyläther von α - und β -Naphthol einwirken, so erfolgt in beiden Fällen ebenfalls eine Reaktion. Im ersteren Falle konnte bisher als einziges Produkt der 4-Aceto-1-naphthol-methyläther (I.) isoliert werden, der von Gattermann³⁾ mit Hilfe der Aluminiumchlorid-Synthese aus α -Naphthol-methyläther und Acetylchlorid dargestellt worden ist. Der β -Naphthol-methyläther liefert aber neben dem Acetoderivat noch ein weiteres Reaktionsprodukt, einen Naphthochromon - Abkömmling.

Während die Gattermannsche Synthese beim Nerolin zum 3-Aceto-2-naphthol-methyläther (II.)⁴⁾ führt, erhält man mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Sulfo-essigsäure bemerkenswerterweise ein isomeres Keton, den Methyläther des 1-Aceto-2-naphthols (III.), den in allerjüngster Zeit erst K. Fries⁵⁾ durch Methylierung dieses von ihm durch Aluminiumchlorid-Behandlung aus β -Naphthol-acetat dargestellten neuen Aceto-naphthols gewann.

¹⁾ Über die Benennung dieser Verbindung siehe S. 2303, Fußnote 1.

²⁾ Vergl. die erste der beiden voranstehenden Abhandlungen, ferner W. Schneider und H. Meyer, B. 54, 1499 [1921].

³⁾ B. 23, 1208 [1890].

⁴⁾ O. N. Witt und Braun, B. 47, 3224 [1914]; K. Fries, B. 54, 709 [1921].

⁵⁾ a. a. O.