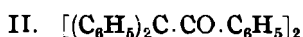
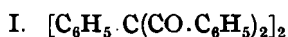


**181. Stefan Goldschmidt und Friedrich Nagel:
Versuche zur Synthese symmetrischer aryl- und benzoyl-substituierter Äthane.**

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 4. April 1930.)

Homologe der Triphenyl-halogen-methane, in denen die Phenylreste ganz oder teilweise durch Acylgruppen, z. B. Benzoylgruppen, ersetzt sind, sind von erheblichem Interesse, denn man sollte von ihnen durch Herausnehmen des Halogens zu Äthanen gelangen, die als die bimolekularen Muttersubstanzen (II und I) eines neuen Typs von negativ substituierten Methylen anzusprechen sind, von denen als erster Vertreter das monomere Radikal (III) durch Goldschmidt und Mitarbeiter beschrieben worden ist¹⁾.

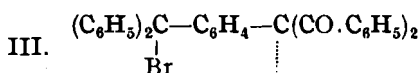


IV. Phenyl-dibenzoyl-brom-methan.

V. Diphenyl-benzoyl-brom-methan.

VI. 9-Brom-9-benzoyl-fluoren.

VII. 9.-Brom-9-benzoyl-2.7-dibrom-fluoren.



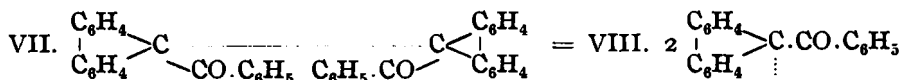
Wir haben deshalb versucht, durch Reaktion der Halogen-methane IV—VII mit Silberpulver zu solchen Äthanen zu gelangen. Der Umsatz des Halogens erfolgt zwar in allen Fällen vollständig durch mehrstündiges Kochen in benzolischer Lösung, aber wir konnten die gesuchten Äthane sicher nur in 2 Fällen isolieren.

Beim Umsatz von Diphenyl-benzoyl-brom-methan entstehen Produkte, in denen die Anwesenheit eines Äthans durch seine Dissoziationsfähigkeit nachzuweisen ist. Die Lösungen des Reaktionsproduktes zeigen nämlich unter Luft-Abschluß beim Erwärmen auf etwa 80° eine rotgelbe Färbung, die beim Abkühlen wieder verschwindet, bei erneutem Erwärmen aber wiederkehrt; durch Schütteln mit Luft wird die Färbung dauernd zerstört. Wir zögern aber trotzdem, das farbige Dissoziationsprodukt als Diphenyl-benzoyl-methyl anzusprechen, weil einmal das Reaktionsprodukt des Brom-methans mit Silberpulver nicht zur Krystallisation zu bringen ist, und weil es nicht gelingt, durch Einwirkung von Brom auf dasselbe, Diphenyl-benzoyl-brom-methan zu isolieren. Die Umsetzung zum gesuchten Äthan kann deshalb nur eine Nebenreaktion darstellen.

Aus Phenyl-dibenzoyl-brom-methan entsteht mit Silberpulver eine krystallisierte Substanz, die die Bruttozusammensetzung eines *symm.* Diphenyl-tetrabenzoyl-äthans (I) besitzt. Jedoch sind uns auch hier Zweifel an der Konstitution eines einfachen Äthans aufgestiegen, weil das Umsetzungsprodukt recht reaktionsträge ist und durch Brom nicht in Phenyl-dibenzoyl-brom-methan zurückgeführt wird, vielmehr darauf unter Bildung eines Körpers der Zusammensetzung $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Br}$ reagiert, der aus dem Dimeren $[\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2]_2$ nur unter Ersatz einer Phenylgruppe durch Brom entstanden sein kann. Wir verzichten auf eine Erörterung der möglichen Konstitution des Dimeren und seines Bromierungsproduktes, weil das vorliegende Versuchsmaterial zu einer einigermaßen sicheren Begründung nicht ausreicht.

¹⁾ B. 61, 829 [1928].

Beim Umsatz von 9-Brom-9-benzoyl-fluoren mit Silberpulver erhält man ein kristallisiertes Produkt, dessen Konstitution als Dibenzoyl-difluorenyl (VII) sichersteht. Sie folgt daraus, daß es durch Brom-Ein-



wirkung wieder in 9-Brom-9-benzoyl-fluoren zurückverwandelt wird, und daß seine Lösungen in hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Benzoesäure-ester, beim Erhitzen sich violett färben. Da solche heiße farbige Lösungen beim Verdünnen dem Beerschen Gesetze nicht gehorchen, so muß dem Auftreten der Farbe, das sich auch bei Luft-Zutritt oft wiederholen läßt, eine schwache Dissoziation des Dibenzoyl-difluorenyls (VII) in das Radikal Benzoyl-fluorenyl (VIII) entsprechen. In Übereinstimmung mit der erwähnten Untersuchung von Goldschmidt und Mitarbeitern scheint das Benzoyl-fluorenyl als Keto-methyl unempfindlich oder sehr wenig empfindlich gegen Sauerstoff zu sein. Wir haben schließlich, um die Ergebnisse zu kontrollieren und den Einfluß der Substitution auf das Dissoziations-Gleichgewicht der neuen Äthane kennen zu lernen, noch das 2.7-Dibrom-9-benzoyl-fluoren in analoger Weise in das Bis-[9-benzoyl-2.7-dibrom-fluorenyl-9] verwandelt. Das Äthan zeigt dieselben Eigenschaften wie die brom-freie Muttersubstanz; es dissoziiert ebenfalls nur schwach bei erhöhter Temperatur; die Brom-Substitution übt also keinen wesentlichen Einfluß auf die Dissoziations-Fähigkeit des Äthans aus.

Über den elektrochemischen Charakter des Methan-Kohlenstoffs in den tertiären Aryl-benzoyl-methanen.

Tertiäre Halogen-methane lassen sich durch Vanadosalze in die zugehörigen Äthane überführen. J. B. Conant²⁾ hat so eine Reihe interessanter Homologen der Hexaaryl-äthane aufgebaut. Wir haben die Methode auch an den von uns untersuchten Beispielen verwendet, um die durch Umsatz mit Silberpulver nicht zugänglichen Äthane vielleicht auf diesem Wege zu erhalten. Aber selbst bei sehr subtilen Bedingungen (-20°) erhält man aus Diphenyl-benzoyl-brom-methan, Phenyl-dibenzoyl-brom-methan und Benzoyl-brom-fluoren nur die zugehörigen halogen-freien Methane. Deren Entstehung ist unter der Annahme verständlich, daß die als Zwischenprodukte auftretenden Methyle eine viel größere Tendenz zur Aufnahme von Wasserstoff besitzen, als dies sonst bei den in dieser Beziehung reaktionsträgen Radikalen mit 3-wertigem Kohlenstoff bekannt ist. Während das Methan-Kohlenstoffatom in den Triaryl-methan-Verbindungen ein ausgesprochen positives, metall-ähnliches Verhalten zeigt, ist hier in den benzoyl-substituierten Methan-Derivaten der Charakter des Zentral-Kohlenstoffs elektronegativer geworden. Die Auffassung, daß dem Methan-Kohlenstoffatom hier ein elektronegativer Charakter zukomme, wird durch den Umsatz der Halogen-methane mit Kaliumjodid bzw. Thiosulfat sehr gut gestützt. Die C-Br-Bindung verhält sich ganz ähnlich wie eine N-Halogen-Bindung. So setzt das Dibenzoyl-phenyl-brom-methan aus neutraler Kaliumjodid-Lösung in Aceton Jod

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, II 572 [1925] u. f.

in Freiheit, ebenso wird das Brom durch Thiosulfat allein entfernt. Reaktionsprodukt ist in beiden Fällen Dibenzoyl-phenyl-methan und nicht das Äthan (oder ein Umlagerungsprodukt desselben), das auch hier sofort weiteren Wasserstoff aufnimmt. Auch das Benzoyl-brom-fluoren setzt, wenn auch langsam, mit Kaliumjodid Jod in Freiheit; Reaktionsprodukt ist aber nicht das Benzoyl-fluoren, sondern das weiter oben beschriebene Äthan. Dies entspricht dem weniger elektronegativen Charakter des Methan-C-Atoms.

Beschreibung der Versuche.

Farbloses Phenyl-dibenzoyl-methan.

Wir hielten uns bei der Darstellung des gelben Isomeren an die Vorschrift von J. Meisenheimer und K. Weibezahn³⁾; das gelbe Produkt (0.5 g) wurde 2 Tage mit viel absol. Alkohol gekocht; beim Erkalten scheiden sich dann farblose Krystalle ab (0.3 g). Schmp. 149°. Misch-Schmp. mit Tribenzoyl-phenyl-methan vom Schmp. 150°: 125–130.

0.1164 g Sbst.: 0.3574 g CO₂, 0.0594 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂. Ber. C 83.94, H 5.37.

C₂₈H₂₀O₃. Ber. C 83.16, H 4.99. Gef. C 83.76, H 5.71.

Phenyl-dibenzoyl-brom-methan.

Phenyl-dibenzoyl-methan wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach Zugabe von überschüssigem Brom 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Zur Reinigung wurde vorsichtig aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 80°.

4.094 mg Sbst.: 9.98 mg CO₂, 1.56 mg H₂O. — 4.773 mg Sbst.: 2.375 mg AgBr.

C₂₁H₁₅O₂Br. Ber. C 66.49, H 3.99, Br 21.08. Gef. C 66.48, H 4.26, Br 21.14.

Versuche zur Hydrolyse des Brom-methans durch Alkohol: Durch absol. Alkohol wird die Substanz selbst nach 2 $\frac{1}{2}$ -tägigem Kochen kaum verändert; erhitzt man jedoch 0.1 g Sbst. mit 60-proz. Alkohol 6 Stdn., so tritt teilweise Hydrolyse ein; zur Neutralisation des entbundenen Bromwasserstoffs wurden verbraucht 0.76 ccm n_{10} -NaOH, ber. 2.64.

Umsatz mit Jodwasserstoff: 0.1 g Sbst. wurden in Alkohol gelöst und mit angesäuertem Jodkalium-Lösung versetzt. Das in Freiheit gesetzte Jod wurde mit n_{10} -Thiosulfat entfärbt. Verbr. 5.4 ccm, ber. 5.28.

Umsatz von Dibenzoyl-phenyl-brom-methan mit Silber.

Zum Umsatz wurde eine Apparatur verwendet, wie man sie zur Darstellung des Triphenylmethyls benützt. Vor Benützung wurde sie jeweils 5 Stdn. im Hochvakuum bei 100–150° getrocknet. Der Versuch selbst wurde, nachdem die Apparatur mit luft-freier trockner Kohlensäure gefüllt war, im schwachen Kohlensäure-Strom ausgeführt; hierzu wurde 1 g Phenyl-dibenzoyl-brom-methan in Benzol gelöst und mit 4 g Silberpulver 5 Stdn. gekocht. Dann wurde vom Silber abgegossen und im Vakuum, weiterhin unter Sauerstoff-Ausschluß, bis fast zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein von gelben Schmierem durchsetzter, farbloser Körper; die Schmierem können durch Äther in Lösung gebracht werden. Zur Reinigung wurde in wenig Benzol gelöst, mit einer Mischung gleicher Volumina Äther und Alkohol versetzt; beim Stehen in Kältemischung erhielt man durch Reiben feine Prismen vom Schmp. 203°. Arbeitet man nicht, wie angegeben, in CO₂-

³⁾ B. 54, 3205 [1921].

Atmosphäre, sondern in Luft, so erhält man zwar das gleiche Reaktionsprodukt, aber in schlechterer Ausbeute.

4.088 mg Sbst.: 12.64 mg CO₂, 1.93 mg H₂O.

[C₂₁H₁₅O₂]₂. Ber. C 84.3, H 5.03,
Gef. „ 84.33, 84.18, „ 5.28, 5.46.

Durch Kochen mit starker Salzsäure wird die Substanz nicht verändert, durch 3-tägiges Kochen mit alkohol. Lauge wird sie nur teilweise unter Bildung von Benzoesäure zersetzt. Setzt man das Phenyl-dibenzoyl-brom-methan mit Naturkupfer C um, so erhält man nur das Kupfersalz des Phenyl-dibenzoyl-methans.

Umsatz des Diphenyl-tetrabenzoyl-äthans mit Brom.

Die Substanz wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und überschüssiges Brom zugegeben. Nach 1-stdg. Kochen wurde das Lösungsmittel verdampft. Bei längerem Stehen erhielt man feine Nadelchen, die aus absol. Alkohol umkrystallisiert wurden. Unter vielen Versuchen, die zur Darstellung des Bromproduktes unternommen wurden, lieferten nur wenige die gewünschte Substanz. Trotz vielfacher Variation der Versuchs-Bedingungen können wir keine sichere Methode der Darstellung geben. Die Substanz schmilzt bei 212°; Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial 180–185°. In konz. Schwefelsäure löst sie sich langsam unter Gelbfärbung.

4.263 mg Sbst.: 11.18 mg CO₂, 1.68 mg H₂O. — 3.945 mg Sbst.: 10.38 mg CO₂, 1.47 mg H₂O. — 0.1515 g Sbst.: 0.0475 g AgBr.

C₃₆H₂₈O₄Br. Ber. C 71.88, H 4.17, Br 13.34. Gef. C 71.76, 71.76, H 4.41, 4.17, Br 13.34.

Umsatz von 9-Benzoyl-9-brom-fluoren mit Silberpulver.

1 g Benzoyl-brom-fluoren⁴⁾ wird in Benzol mit 2.5 g Silberpulver (Kahlbaum) 4 Stdn. wie oben unter Luft-Ausschluß gekocht. Beim Abdestillieren des Benzols im Vakuum verbleiben helle Schmierer; löst man diese in Eisessig, so scheiden sich beim Stehen Krystalle ab, die noch 2-mal aus Eisessig umkrystallisiert werden. Die farblosen Prismen schmelzen dann bei 168°. Läßt man die Schmelze wieder erkalten und erhitzt von neuem, so liegt der Schmp. bei 199°. Bei einer anderen Darstellung erhielten wir schon durch Verreiben mit Äther Krystalle, die, aus Alkohol umgelöst, bei 199° schmolzen; Misch-Schmp. mit der ersten Substanz unverändert.

4.169 mg Sbst.: 13.62 mg CO₂, 1.82 mg H₂O.

C₄₀H₂₆O₂. Ber. C 89.22 H 4.83. Gef. C. 89.10 H 4.88

Verhalten beim Erhitzen: Erwärmt man eine farblose Lösung der Substanz in Benzoesäure-äthylester, so färbt sich die Lösung violett; beim Abkühlen verschwindet die Färbung wieder und kehrt bei erneutem Erhitzen zurück. Beim Verdünnen von am Siedepunkt des Benzoesäure-esters befindlichen Lösungen der Substanz ist das Beersche Gesetz nicht gültig.

9-Benzoyl-2.7-dibrom-fluoren.

Der Körper wurde nach der von W. Wislicenus⁵⁾ für Benzoyl-fluoren gegebenen Vorschrift aus 2.7-Dibrom-fluoren⁶⁾ und Benzoesäure-äthylester sinngemäß dargestellt. Nach dem Ausschütteln mit Eiswasser und Ligroin wurde filtriert. Dabei blieben 3 g eines roten Körpers zurück,

⁴⁾ B. 39, 1288 [1906].

⁵⁾ B. 48, 1321 [1915].

⁶⁾ B. 38, 3765 [1905].

die nicht weiter untersucht wurden. Das Benzoylprodukt wurde nach dem Ausfällen mit Kohlendioxyd 2-mal aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 3 g aus 9 g Dibrom-fluoren.

4.127 mg Sbst.: 8.42 mg CO₂, 1.06 mg H₂O.

C₂₀H₁₁OBr₂. Ber. C 56.99, H 2.82. Gef. C 55.64, H 2.87,

9-Brom-9-benzoyl-2.7-dibrom-fluoren.

Eine Lösung von 1 g Benzoyl-2.7-dibrom-fluoren in Chloroform wurde mit etwas rotem Phosphor und $\frac{1}{2}$ ccm Brom versetzt. Als nach 6-stdg. Kochen das Brom verschwunden war, wurde nochmals die gleiche Menge Brom zugesetzt und weitere 18 Stdn. im Sieden erhalten. Beim Eindampfen der Lösung verblieb eine gelbe Substanz, die mit Äther gewaschen und aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert wurde. Ausbeute 1 g. Schmp. 177°.

4.770 mg Sbst.: 8.21 mg CO₂, 0.97 mg H₂O.

C₂₀H₁₁OBr₃. Ber. C 47.36, H 2.18. Gef. C 46.04, H 2.27.

Bis-[2.7-dibrom-9-benzoyl-9-fluorenyl].

I. 1 g Tribrom-benzoyl-fluoren wurde in benzolischer Lösung mit Silberpulver wie oben 4 Stdn. in CO₂-Atmosphäre gekocht. Das Reaktionsprodukt fällt bereits beim Einengen aus. Nach völligem Eindampfen wäscht man mit Äther und krystallisiert aus Benzol um. Weiße Nadeln, die bei 263° schmelzen.

II. 1 g Dibrom-benzoyl-fluoren wurde wie oben, jedoch nur mit $\frac{1}{2}$ ccm Brom 6 Stdn. behandelt. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wurde mit Äther ausgefällt. Das Rohprodukt wurde in viel heißem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und auf Zimmer-Temperatur abgekühlt. Die ausgeschiedenen gelblichen Krystalle schmelzen bei 263°. Misch-Schmp. mit dem oben erhaltenen Körper unverändert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Abkühlen in Kältemischung weniger reine Krystalle ab (Schmp. 171—195°).

4.373 mg Sbst.: 9.04 mg CO₂, 1.07 mg H₂O. — 4.533 mg Sbst.: 9.34 mg CO₂, 1.11 mg H₂O.

[C₂₀H₁₁OBr₂]₂. Ber. C 56.2, H 2.58. Gef. C 56.38, 56.2, H 2.74, 2.74.

Die Substanz verhält sich beim Erhitzen genau so wie die brom-freie Muttersubstanz (Färbung in siedendem Benzoessäure-ester).

Umsatz von Diphenyl-benzoyl-brom-methan mit Silberpulver.

1 g Diphenyl-benzoyl-brom-methan⁷⁾ wurde wie oben in CO₂-Atmosphäre 2 Stdn. mit 4 g Silberpulver in reinem Benzol gekocht. Dann wurde das Benzol abgedampft und das zurückbleibende gelbe Öl in Lignoïn (Sdp. 90—100°) heiß aufgenommen. Beim Abkühlen scheidet sich ein gelbliches, amorphes Pulver aus, das auch durch wiederholte Reinigung nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Lösungen des amorphen Körpers in Toluol oder Xylol färben sich beim Erhitzen rotgelb, beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder. Der Versuch läßt sich unter Luft-Ausschluß mehrmals wiederholen. Die heißen rotgelben Lösungen des Körpers lassen sich durch vor-

⁷⁾ A. Werner, B. 39, 1286 [1906].

sichtigen Zusatz von Bromlösung entfärben, aber es ist nicht gelungen, aus den beim Eindunsten erhaltenen Schmierem ein Bromprodukt zu isolieren.

Umsatz von Diphenyl-benzoyl-carbinol mit Vanadosulfat.

0.5 g Diphenyl-benzoyl-carbinol wurden in Eisessig gelöst und soviel konz. Salzsäure zugesetzt, daß gerade noch alles gelöst blieb. In CO₂-Atmosphäre wurde aus einer Bürette tropfenweise Vanadosulfat zugesetzt. Nach einiger Zeit fiel ein weißer Niederschlag aus, der auf einer Sinterglas-Nutsche abfiltriert wurde. Man wusch bis zum Verschwinden der Sulfat-Reaktion mit 50-proz. Essigsäure und krystallisierte nach dem Trocknen aus Alkohol um. Weiße Prismen vom Schmp. 133°; Misch-Schmp. mit Diphenyl-benzoyl-methan unverändert. Bei -20° verläuft die Reaktion genau so, nur langsamer.

Ein analoger Reduktionsversuch mit 9-Benzoyl-9-brom-fluoren führte zum 9-Benzoyl-fluoren.

Umsatz der Bromprodukte mit Kaliumjodid und Thio-sulfat.

Dibenzoyl-phenyl-brom-methan: a) Man löste in kaltem Alkohol und versetzte mit einer konz. wäßrigen Lösung von Kaliumjodid. Das in Freiheit gesetzte Jod wurde mit Thio-sulfat entfernt. Feine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 144°; Misch-Schmp. mit Dibenzoyl-phenyl-methan unverändert. b) Die Lösung in Alkohol wurde mit überschüssiger n_{10} -Thio-sulfat-Lösung versetzt. Aus der gelb gewordenen Flüssigkeit krystallisieren nach einiger Zeit gelbe Nadelchen vom Schmp. 143°, deren Menge sich durch Zusatz von Wasser vermehren läßt.

9-Benzoyl-9-brom-fluoren: Zu einer Lösung von 0.2 g Substanz in Aceton wurden 0.3 g Kaliumjodid in wenig Wasser gegeben. Die Flüssigkeit färbte sich durch entbundenes Jod langsam braun; man setzte solange n_{10} -Thio-sulfat zu, bis die Lösung dauernd entfärbt blieb (verbr. 5.6 ccm n_{10} -Thio-sulfat; ber. 5.75). Dann wurde mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wurde in Alkohol aufgenommen; bei längerem Stehen schieden sich prismatische Krystalle ab, die aus Alkohol umgelöst wurden. Schmp. 194°; Misch-Schmp. mit der auf S. 1215 beschriebenen Substanz 195°.

Diphenyl-benzoyl-brom-methan: Die Lösung in kaltem Aceton wurde mit konz. wäßriger Lösung von Kaliumjodid versetzt. Das langsamer als beim Dibenzoyl-phenyl-brom-methan freiwerdende Jod wird durch Thio-sulfat entfernt. Wenn kein Jod mehr frei wird, versetzt man mit Wasser und äthert aus. Der beim Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird in wenig kaltem absol. Alkohol in Lösung gebracht. Beim Stehen scheiden sich feine Nadelchen vom Schmp. 132° ab. Misch-Schmp. mit Diphenyl-benzoyl-methan 133°.