

Über die Kondensation von Diphensäureanhydrid mit Toluol

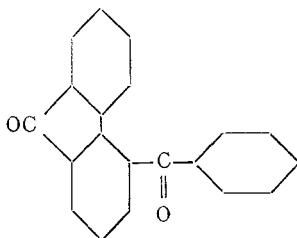
von

stud. phil. **Hans Pick.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

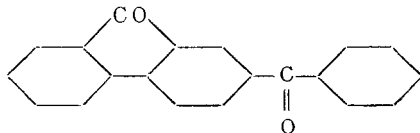
(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Im hiesigen Laboratorium hat R. Goetz¹ durch Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Benzol nach Friedel-Crafts ein saures und ein neutrales Produkt erhalten. Das saure Produkt war die Diphenylenketonkarbonsäure, das neutrale ein Diketon:



Benzoylfluorenol

Ein Isomeres des letzteren hat dann M. Fortner² durch Oxydation eines Benzoylfluorenols (gewonnen durch Kondensation von Fluoren und Benzoylchlorid mittels der Aluminiumchloridmethode) dargestellt.



¹ Monatshefte für Chemie, Bd. 22, 1037 (1901).

² Ebenda, Bd. 23, 921 (1902).

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt habe ich die Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid studiert.

Für die Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Toluol hat sich nach verschiedenen Versuchen das folgende Verfahren als das beste erwiesen:

In einem Kolben mit schräg aufgesetztem Rückflußkühler wurden 10 g Diphensäureanhydrid in zirka 1 l Toluol unter mäßigem Erwärmen gelöst und bis zum Ende einer merkbaren Reaktion mit pulverisiertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Die zuerst farblose Lösung wird mit dem Fortschreiten der Reaktion zuerst gelb, endlich dunkelrot. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit Wasser und Salzsäure zersetzt, wobei sich voluminöse, feste Massen abscheiden. Die Trennung der wässerigen von der Toluolschichte wurde nun ohne vorheriges Abfiltrieren der festen Bestandteile mittels Scheidetrichter vorgenommen und jede der Schichten durch ein eigenes Filter von den festen Massen befreit.

Die letzteren wurden nochmals mit Salzsäure behandelt, der feste Rückstand abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Sodalösung digeriert. Hierauf wurde filtriert und das alkalische Filtrat angesäuert. Es bilden sich harzige, hellgelbe Klumpen, welche in Alkohol gelöst wurden. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich gelbe Nadeln ab, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 227° zeigten. Dieser Schmelzpunkt ist identisch mit dem der Fluorenonkarbonsäure, welche Graebe und Aubin¹ beschrieben haben. Die geringe Löslichkeit der von mir isolierten Substanz, selbst in siedendem Wasser, ist ein weiterer Beleg für die Identität der beiden Körper.

Die durch ein Faltenfilter gegossene Toluollösung wurde durch wiederholtes Schütteln mit Sodalösung vom sauren Reaktionsprodukt befreit. Dieses isoliert, ergab den Schmelzpunkt 227° (Fluorenoncarbonsäure).

Das Toluol wurde hierauf mit Wasserdampf vertrieben und das zurückbleibende dunkelrote Öl mit Äther behandelt,

¹ Annalen, Bd. 247, 257 (1889).

in welchem das Kondensationsprodukt weniger löslich ist als die es begleitende Schmiere. Auf diese Weise konnte ich einen gelben Körper in prismatischen Nadeln erhalten, der, aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, den Schmelzpunkt 128° hatte. In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich mit orange-roter Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Er ist sehr leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Alkohol und Aceton, weniger leicht löslich in Eisessig und Äther.

Die Konstitutionsformel des erhaltenen Produktes war wahrscheinlich durch die eines Toluylfluorenonns gegeben. Um eine Bestätigung solcher Annahme zu finden, wurde die Synthese dieses Körpers durch Kondensation des Chlorids der Fluorenoncarbonsäure mit Toluol und Aluminiumchlorid versucht. Diese Versuche waren von Erfolg begleitet. Sie gaben von vornherein bessere Ausbeuten, die nach häufigen Modifikationen des Verfahrens bis zu 80% des angewandten Chlorids gesteigert werden konnten, was aber immer noch nur einem Drittel der theoretischen entspricht.

Die Darstellung des Chlorids der Fluorenoncarbonsäure wurde mittels des von H. Meyer¹ angegebenen Thionylchloridverfahrens ausgeführt, das Goetz schon zu demselben Zwecke mit bestem Erfolg verwendet hatte. Ein Umkristallisieren des so erhaltenen Säurechlorids ist unnötig, da die geringen Spuren des dem Säurechlorid noch anhaftenden Thionylchlorids den Verlauf der Reaktion in keiner Richtung zu beeinflussen scheinen.

Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Fluorenoncarbonsäurechlorid und Toluol.

Zu einer Lösung von 50 g Fluorenoncarbonsäurechlorid in 1.5 l Toluol wurden unter gelindem Erwärmen 75 g pulverisierten wasserfreien Aluminiumchlorids langsam hinzugefügt. Die im Anfange gelbe Lösung wird allmählich dunkelrot, endlich schwarzgrün. Während des Zusatzes von Al_2Cl_6 ist die Temperatur unter dem Siedepunkt des Toluols zu halten. Die

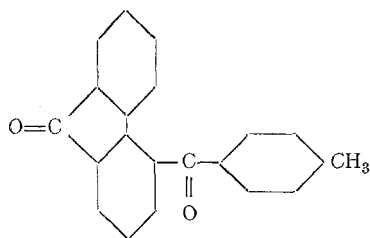
¹ Monatshefte für Chemie, Bd. 22, 109 (1901).

erkaltete Lösung wurde unter Eiskühlung mittels kleiner Eisstückchen und Salzsäure zersetzt. Die sich abscheidenden festen Massen wurden abfiltriert und die wässrige von der Toluolschicht im Scheidetrichter getrennt.

Das Toluol enthält nach gelungener Kondensation nur geringe Mengen sauren Produktes gelöst, welche durch Schütteln mit Sodalösung entfernt wurden. Die entsäuerte Toluollösung wurde dann mit Wasser geschüttelt, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagierte und dann mit Wasserdampf abdestilliert. Es bleibt ein dunkelrotes Öl zurück, das beim Erkalten sofort fest wird. Mit Äther digeriert, scheiden sich alsbald gelbe Nadelchen ab, während die rote Schmiere in Lösung geht. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigen sie den Schmelzpunkt 128°.

Da dieser Schmelzpunkt mit demjenigen des durch Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Toluol erhaltenen Körpers übereinstimmt, war die Identität der beiden Produkte gegeben.

Einerseits die Tatsache, daß bei der Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Toluol als Hauptprodukt Fluorenoncarbonsäure nachgewiesen wurde, andererseits die Synthese des Produktes aus Fluorenoncarbonsäurechlorid und Toluol lassen die Strukturformel des Kondensationsproduktes als die eines Toluylluorenonns schreiben:¹



Auch die Analyse des Körpers steht mit dieser Formel in Einklang.

¹ Die Parastellung der Methylgruppe entspricht der allgemeinen Erfahrung.

- I. 0·1320 g Substanz gaben 0·4097 g Kohlensäure und 0·0690 g Wasser.
 II. 0·1264 g Substanz gaben 0·5025 g Kohlensäure und 0·0692 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{14}O_2$
C	84·64	84·40	84·56
H	5·00	4·67	4·6

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Toluy(4)-Fluorenon.

Zu 3 g Kondensationsprodukt, das in wenig Alkohol gelöst war, wurden 6 g salzsaures Phenylhydrazin in einer wässrigen Lösung von 8 g Natriumacetat zugefügt. Nach zweistündigem Kochen mit aufgesetztem Rückflußkühler wurde die noch heiße dunkelrote Lösung unter kräftigem Rühren mit einem Glasstab in viel Wasser gegossen, wobei sich ein eidottergelber Körper in Flocken abscheidet. Es wurde abfiltriert und mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen. Der Schmelzpunkt war unscharf; die Substanz zersetzt sich bei 82°.

Der so erhaltene Körper, der in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, konnte nicht kristallinisch erhalten werden.

Ein Teil der Substanz wurde über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Stickstoffbestimmung unterworfen. Die gefundene Zahl ergibt, trotzdem die angewendete Menge des salzsauren Phenylhydrazins eigentlich ein Dihydrazon erwarten ließ, daß ein Monohydrazon entstanden war:

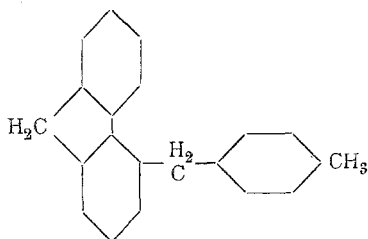
0·2280 g Substanz gaben bei 20° Temperatur und 733 mm Barometerstand 15 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{27}H_{20}ON_2$
N	7·25	7·21

Der zurückbleibende Teil des Monohydrazons wurde nochmals mit überschüssigem Phenylhydrazin behandelt, ohne daß die Bildung eines Dihydrazons erreicht werden konnte. Ebenso verlief die Einwirkung von Benzylphenylhydrazin erfolglos. Auch die Oximierung des Diketons, welche in saurer und alkalischer Lösung versucht wurde, mißlang.

(4)-Tolyfluoren.



Ein 1 *m* langes Glasrohr wurde folgendermaßen beschickt: 10 *cm* Zinkstaub, dann 5 *g* Tolyfluorenon mit der zehnfachen Menge Zinkstaub äußerst sorgfältig vermischt, hierauf eine ungefähr 30 *cm* lange Schichte mit Zinkstaub überzogener Bimssteinstücke. Eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Destillation besteht im Einhalten niedriger Temperatur, die über schwache Rotglut nicht steigen darf. Auch wird der Wasserstoffstrom derart reguliert, daß nicht mehr als zwei Blasen in der Sekunde aufsteigen.

Beim Befolgen dieser Anordnung ist das Destillat ein hellgelbes Öl, welches nach dem Erkalten kristallinisch erstarrt. Wird jedoch stark erhitzt, so destilliert ein rotes Öl über, das selbst in einer Kältemischung von Kohlensäure und Aceton nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Das Destillat wurde in Aceton gelöst und die Lösung mit Tierkohle entfärbt, dann aus Methylalkohol umkristallisiert. Es scheiden sich weiße Nadeln ab vom Schmelzpunkt 72° . Aus der Analyse wie aus der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von Beckmann geht hervor, daß dem Körper die Strukturformel eines Tolyfluorens zukommt.

0·1682 *g* Substanz gaben 0·5747 *g* Kohlensäure und 0·1052 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}$
C	93·2	93·3
H	6·95	6·7

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode in Chloroformlösung.

Zahl	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Konzentration der Lösung	Siedepunkts-erhöhung	Ge-fundenes Molekular-gewicht	Be-rechnet für $C_{21}H_{18}$
I		0·1456	0·0060	0·075	296	
II		0·1111	0·0107	0·139	281	
III	24·01	0·1506	0·0169	0·226	275	270
IV		0·1010	0·0211	0·286	271	
V		0·2277	0·0306	0·426	263	

Die Oxydation der Methylgruppe des Toluyl-(4)-Fluorenonns konnte ich trotz mehrerer, nach verschiedenen Methoden angestellter Versuche nicht erzielen.

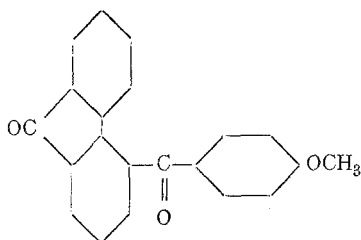
Kondensation des Chlorids der Fluorenoncarbonsäure mit Anisol.

In eine Lösung von 10 g Säurechlorid und 12 g Anisol in zirka 200 cm^3 Ligroin wurden 20 g Aluminiumchlorid nach und nach eingetragen. Nach nahezu zweistündigem Erhitzen am Wasserbade, wobei die zuerst gelbe Lösung allmählich dunkelrot wird, um sich endlich wieder etwas heller zu färben, wurde erkalten und über Nacht stehen gelassen. Schon gegen Ende des Erhitzens hatten sich am Boden des Kolbens rote Schmierer abgesetzt. Über Nacht war das Ligroin ganz entfärbt und der Boden des Kolbens mit einem roten Harze bedeckt. Nach dem Abgießen des Ligroins wurde der Rückstand mit Wasser und Salzsäure behandelt. Dann wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zur Absonderung

unveränderten sauren Produktes mit Sodalösung geschüttelt. Die lange Dauer dieser Operation ließ eine ziemlich geringe Ausbeute an Kondensationsprodukt vermuten.

Nach Abscheidung des sauren Produktes und Entfernung überschüssigen Carbonates wurde der Äther abdestilliert; es blieb eine Schmiere zurück, aus der sich mit Methylalkohol weiße Kristalle isolieren ließen. Schmelzpunkt 95° .

Zufolge ihrer Bildung aus Fluorenoncarbonsäurechlorid und Anisol kommt der Substanz die Strukturformel zu:



Auch die Methoxybestimmung spricht für eine derartige Zusammensetzung dieses Körpers.

0·2565 g Substanz gaben 0·1715 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}O_3H_{14}$
OCH_3	8·82	9·87

Die vorliegende Untersuchung fortzusetzen, wurde ich durch private Gründe verhindert und mußte mich daher begnügen, die vorstehend mitgeteilten Resultate in dieser unvollständigen Form zur Veröffentlichung zu bringen.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Goldschmiedt für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen ergebensten Dank auszusprechen.