

Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind

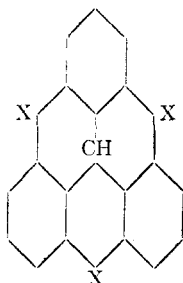
I. Trimethylentriphenylmethantriketon

Von

Richard Weiß und Julius Korczyn

Vorgelegt in der Sitzung vom 3. April 1924

Unter den bisher dargestellten Triphenylmethanderivaten findet sich keines, in dem die drei Phenylreste noch durch drei weitere Atome oder Atomgruppen miteinander verbunden sind. Eine solche Verbindung müßte nebenstehende Konstitution besitzen,



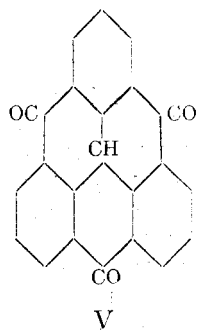
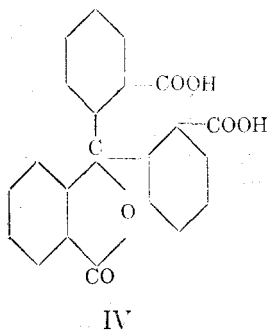
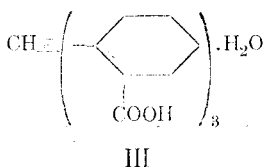
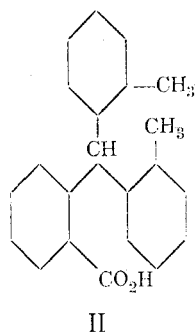
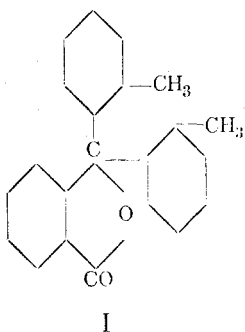
wobei X das verbindende Glied darstellt. Es schien der Mühe wert, einen derartigen Körper darzustellen, zumal seine Überführung in das entsprechende Triphenylmethylderivat von Wichtigkeit wäre, da das zentrale Kohlenstoffatom drei Sechsringen angehört und der dreifache Ringschluß stereochemisches Interesse bietet.

Der folgende Weg führte uns zum Ziel: Phthalsäureanhydrid gab mit *o*-Tolylmagnesiumbromid zusammengebracht *o*-Ditolylphthalid (I), das durch Natriumamalgam zur *o*-Ditolylphenylmethancarbonsäure (II) reduziert wurde. Diese ließ sich in alkalischer Lösung mittels Kaliumpermanganat zur Triphenylmethantricarbonsäure 2, 2', 2'' (III) oxydieren, die mit einem Molekül Wasser krystallisiert. Zur Prüfung, ob nicht etwa durch Oxydation das zentrale Methanwasserstoffatom durch Sauerstoff ersetzt worden ist, wobei ein Phthalidderivat (IV) hätte entstehen müssen, wurde mittels Diazomethan der Methyl ester der Säure dargestellt. Die Analyse desselben ergab die Anwesenheit dreier Methoxylgruppen, während das Phthalid nur zwei hätte enthalten können. Die Triphenylmethantricarbonsäure gab schließlich auf zwei Wegen, durch Wasserabspaltung mittels konzentrierter Schwefelsäure und durch Überführung in das Säurechlorid durch Einwirkung

von Thionylchlorid und nachherige Behandlung mit Aluminiumchlorid das gewünschte Trimethylentriphenylmethantriketon (V).

Der dreifache Ringschluß geht nach beiden Methoden überraschend leicht vor sich. Das Triketon ist tiefblau, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer- oder unlöslich. Es ist leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure, ziemlich löslich in Pyridin und kann aus *o*-Toluidin umkrystallisiert werden.

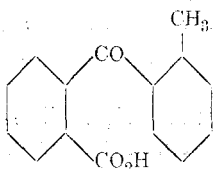
Bei der Einwirkung von Tolylmagnesiumbromid auf Phthalsäureanhydrid entsteht als Nebenprodukt *o*-Toluylo-*o*-benzoesäure (VI), die über ihren Methylester gereinigt wurde.



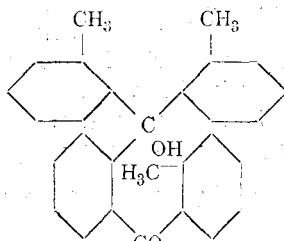
Da Phthalsäurediäthylester in organischen Lösungsmitteln leichter löslich ist als Phthalsäureanhydrid, wurde zuerst *o*-Tolylmagnesiumbromid auf diesen Ester einwirken gelassen, dabei treten jedoch 3 Moleküle *o*-Tolylmagnesiumbromid mit dem Ester in Reaktion und es entsteht ein Trimethyl-*o*-benzhydryl-benzophenon (VII).

Bei der Reduktion des Ditolylphthalids zum Phthalin fanden wir in kleiner Menge einen mit dem Phthalid isomeren Körper, der bei 173 bis 175° schmolz, doch war seine Menge zu gering, um ihn weiter bearbeiten zu können.

Obwohl die Versuche noch nicht abgeschlossen sind, veröffentlichen wir das bis jetzt vorliegende Tatsachenmaterial, um uns das Arbeitsgebiet zu sichern. Es wird die Reduktion und die



VI



VII

Überführung des Triketon in das entsprechende Triphenylmethyl-derivat angestrebt. Ferner wollen wir noch die Darstellung weiterer Triphenylmethanderivate versuchen, bei denen der dreifache Ring-schluß durch andere Atome oder Atomgruppen zustande kommt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Orthobromtoluol.

Da sich in der Literatur keine genaue Angabe zur Darstellung von *o*-Bromtoluol aus *o*-Toluidin mit Hilfe von Kaliumbromid vorfindet, geben wir hier das von uns angewandte Verfahren an.

Zu 100 *g* *o*-Toluidin läßt man unter kräftigem Rühren langsam eine erkaltete Mischung von 70 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure und 200 *cm*³ Wasser zutropfen. Unter weiterem Rühren füllt man nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur mit Eis und Wasser auf einen Liter auf und fügt hierauf eine Lösung von 64 *g* Natriumnitrit tropfenweise zu, bis freie salpetrige Säure nachgewiesen werden kann, doch kann man erst $\frac{1}{4}$ Stunde nach dem letzten Nitritzusatz prüfen. Die erhaltene Diazolösung gießt man in eine Aufschlammung von 160 *g* Kupferbromür in einer Lösung von 200 *g* Kaliumbromid in 400 *g* Wasser. Sofort bildet sich eine lockere, sehr voluminöse, rote Doppelverbindung. Man läßt unter öfterem Umrühren 2 bis 3 Tage stehen, wobei sich die rote Verbindung in ein dunkelbraunes Öl umwandelt. Die überstehende Lösung, in der eine ziemliche Menge Bromtoluol emulgiert ist, wird solange destilliert, bis das Übergewende keine Öltröpfchen mehr mit sich führt. Dann wird das Öl, das die Hauptmenge des Bromtoluols enthält, mit Wasserdampf destilliert. Von den vereinigten Destillaten wird das Wasser abgehoben und aus dem stark gelben Bromtoluol das darin enthaltene Kresol mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Über Natriumsulfat getrocknet, zeigt das Bromtoluol den richtigen Siedepunkt (182°). Ausbeute 500₀ der Theorie.

Di-orthotolylphthalid (I).

Zu einer aus 70 cm^3 ($= 100 g$) *o*-Bromtoluol und 15 g Magnesium in 200 g absolutem Äther erhaltenen Lösung von *o*-Tolylmagnesiumbromid läßt man eine heiße Aufschlammung von 35 g Phthalsäureanhydrid in 500 cm^3 absoluten Benzols zufließen.¹

Nach dem Stehen über Nacht wird das Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die Äther-Benzolschicht abgehoben, auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand durch Wasserdampfdestillation von Verunreinigungen befreit. Im Kolben verbleibt eine krystallinische Masse, die mit 8prozentiger Natronlauge einige Male ausgekocht wird, bis der alkalische Auszug beim Ansäuern keine Fällung mehr gibt.

Der alkaliunlösliche Rückstand wird durch viermaliges Umkrystallisieren aus Eisessig analysenrein erhalten. Er schmilzt von 128 bis 131°.

0·2057 g Substanz gaben 0·6334 g CO_2 und 0·1086 g H_2O .

Ber. für $C_{22}H_{18}O_2$:	84·030/0 C,	5·770/0 H;
gef.:	83·98	5·91

Für die weitere Verarbeitung des Phthalids wurde das Rohprodukt nur einmal aus Eisessig umkrystallisiert. Der abgesaugte Eisessig gibt beim Eindampfen bis zur beginnenden Trübung eine zweite, fast ebenso reine Krystallisation. Ausbeute 80% der Theorie.

Aus den alkalischen Auszügen erhält man beim Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure einen geringen Niederschlag von *o*-Toluylo-benzoesäure (VI). Da sich die ungereinigte Säure nicht umkrystallisieren ließ, stellten wir durch Einleiten von Salzsäuregas in die in der zehnfachen Menge absoluten Methylalkohols gelöste Säure den Methylester dar, der bei 12 mm zwischen 210 und 214° überging. Das Destillat erstarrte über Nacht zu einer festen, krystallinischen Masse von nicht unangenehmem Geruch und schmolz bei 37 bis 39°. Zur Analyse verwendeten wir zweimal destillierten Ester.

¹ Weiß und Heidrich ließen zu einer ätherischen Lösung von *o*-Tolylmagnesiumbromid, erhalten aus 9·2 g *o*-Bromtoluol und 1·3 g Magnesium, eine absolut ätherische Lösung von 5·9 g Phthalsäurediäthylester zutropfen. Dabei schied sich zuerst eine ölige Schicht ab, die bald krystallinisch erstarrte. Nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure wurde die ätherische Schichte abgehoben und der Äther abdestilliert. Aus dem Rückstand ließ sich durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig und hierauf aus Alkohol das Trimethyl-*o*-benzhydryl-benzophenon vom Fp. 124 bis 126° analysenrein gewinnen.

Die Analyse wurde von Seka ausgeführt.

6·40 mg Substanz ergaben 20·05 mg CO_2 und 3·82 mg H_2O .

Ber. für $C_{29}H_{26}O_2$:	85·670/0 C,	6·450/0 H;
gef.:	85·46	6·67

0·2038 g Substanz gaben 0·5644 g CO₂ und 0·0949 g H₂O.

Ber. für C₁₆H₁₄O₃: 75·580% C, 5·550% H;
gef.: 75·53 5·21

Die aus dem gereinigten Ester durch Verseifen mit 10prozentiger alkoholischer Kalilauge wieder in Freiheit gesetzte Säure ließ sich nun aus 5prozentigem Alkohol umkrystallisieren. Sie schmolz unscharf bei 127 bis 130°.

0·1992 g Substanz gaben 0·5455 g CO₂ und 0·0870 g H₂O.

Ber. für C₁₅H₁₂O₃: 74·970% C, 5·040% H;
gef.: 74·68 4·89

Di-orthotolylphenylmethan-*o*-carbonsäure (II).

25 g Ditolyphthalid werden in der Hitze in 500 cm³ Alkohol gelöst und im Laufe von 5 Stunden in kleinen Portionen mit 200 g 3prozentigem Natriumamalgam versetzt. Man setzt dann das Kochen noch weitere 5 Stunden fort, destilliert den Alkohol ab und kocht den Rückstand öfters mit Wasser aus. Eine kleine Menge Substanz bleibt ungelöst. Die gesammelten Filtrate werden heiß mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene Ditolyphenylmethancarbonsäure abfiltriert und aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 17·5 g, d. i. 70% der Theorie. Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieb der Fp. konstant bei 241 bis 243°.

I. 0·2026 g Substanz gaben 0·6116 g CO₂ und 0·1115 g H₂O.

II. 0·1924 g » » 0·5806 g CO₂ » 0·1023 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₂₀O₂: 83·500% C, 6·380% H;
gef.: I. 82·33 } % C, I. 6·16 }
 II. 82·30 } II. 5·95 } % H.

Da die Analysenresultate mit der berechneten Zusammensetzung nicht übereinstimmten, wurde das Phthalin auf folgendem Weg gereinigt. Wir lösten zweimal umkrystallisierte Ditolyphenylmethancarbonsäure zum größten Teil in der theoretischen Menge Kaliumcarbonatlösung und versetzten das heiße, klare Filtrat mit einer siedenden Kupfersulfatlösung. Das ausgeschiedene, sehr schwer lösliche Kupfersalz wurde nach dem Erkalten abgesaugt, in heißem Wasser aufgeschlämmt und durch Versetzen mit konzentrierter Salzsäure die freie Ditolyphenylmethancarbonsäure ausgefällt. Sie zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den Fp. 241·5 bis 243°.

0·2021 g Substanz gaben 0·6161 g CO₂ und 0·1141 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₂₀O₂: 83·500% C, 6·380% H;
gef.: 83·14 6·32

0·0181 g Substanz in 0·17145 g Kampfer gelöst zeigten eine Depression des Schmelzpunktes um 14·0°.

Mol.-Gew. ber. 316, gef. 302.

Bei der Reduktion mit Zink in alkoholischer Ätzkalilösung ist die Ausbeute an Phthalin bedeutend schlechter.

Aus dem in Alkalien unlöslichen Rückstand läßt sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig eine geringe Menge eines Körpers gewinnen, der nach dreimaligem Umkrystallisieren konstant bei 174 bis 176° schmolz.

0·1794 g Substanz gaben 0·5518 g CO₂ und 0·0870 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₈O₂: 84·03% C, 5·77% H;

gef.: 83·89 5·43

Triphenylmethantricarbonsäure (III).

Einer siedenden Lösung von 10 g Natriumcarbonat in $\frac{3}{4}$ l Wasser fügt man 5 g Phthalin zu, wobei ein geringer Teil ungelöst bleibt. Hierauf versetzt man mit einer wässrigen Lösung von 15 g Kaliumpermanganat, erhitzt durch 20 Stunden zum Sieden, und ersetzt von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser. Um das Stoßen der Flüssigkeit zu verhüten, leitet man zweckmäßig einen schwachen Kohlensäurestrom durch den Kolben. Gegen Ende der Operation hört man mit dem Wasserzusatz auf, so daß schließlich das Volumen der Flüssigkeit nur mehr zirka $\frac{1}{4}$ l beträgt. Das überschüssige Permanganat wird durch Alkohol zerstört und die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert. Da die aus dem alkalischen Filtrat gefällte Säure sich als ein Gemenge zweier Substanzen erwies, wurde angenommen, daß die Tricarbonsäure mit durch weitere Oxydation entstandener Diphenylphthalid-dicarbonsäure 2, 2' verunreinigt war. Daher wurde die vom Braunstein abfiltrierte Lösung im Laufe von 2 Stunden unter fortwährendem Kochen mit 20 g 3prozentigem Natriumamalgam versetzt. Die abfiltrierte, zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene Tricarbonsäure abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an Rohprodukt bis zu 4·2 g.

Selbst durch oft wiederholtes Umkrystallisieren ließ sich die Säure nicht analysenrein erhalten. Um sie analysieren zu können, wurden 1·2 g Rohprodukt in 50 cm³ siedendem Alkohol gelöst, 15 cm³ heiße, wässrige, 10prozentige Natriumcarbonatlösung zugefügt und nach dem Abfiltrieren das Natriumsalz auskrystallisieren gelassen. Dieses wurde in Wasser gelöst und die freie Säure durch Fällen mit konzentrierter Salzsäure abgeschieden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz sie bei 303° unter Dunkel-färbung. Die Analyse zeigt die Anwesenheit von einem Molekül Krystallwasser.

0·2034 g Substanz gaben 0·5004 g CO₂ und 0·0907 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₈O₇: 67·00% C, 4·60% H;

gef.: 67·10 4·99

Triphenylmethantricarbonsäuretrimethylester.

1 g analysenreine Tricarbonsäure (Fp. 303°) wurde in absolutem Methylalkohol gelöst und mit dem aus 3·5 cm³ Nitrosomethylurethan entwickelten, in Äther gelösten Diazomethan versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde die noch stark gelbe Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Stunde unter Wasserausschluß am Rückflußkühler gekocht und hierauf das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Zyklohexan und dann aus wenig Benzol umkrystallisiert. Fp. 170°.

0·1952 g Substanz gaben 0·5110 g CO₂ und 0·0872 g H₂O.

Ber. für C₂₅H₂₂O₆: 71·74₀% C, 5·30₀% H;
gef.: 71·40 5·00

Bei der Methoxylbestimmung unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid lieferten 0·1136 g Substanz 0·1832 g Jodsilber.

Ber. 22·26₀% OCH₃;
gef.: 21·31₀% OCH₃.

Trimethylentriphenylmethantriketon (V).

1·5 g Tricarbonsäure werden mit 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure übergossen und 1 Stunde lang im kochenden Wasserbad erhitzt, wobei der Kolben durch ein Chlorcalciumrohr gegen Feuchtigkeit geschützt wird. Die tiefdunkelblaue Lösung wird heiß in 60 cm³ Wasser gegossen und noch warm durch einen Jenaer Glasgoochtiiegel filtriert. Ausbeute theoretisch.

Bis 450° erhitzt, konnte noch kein Schmelzen der Substanz beobachtet werden. Unter 12 mm Druck sublimierte sie zwischen 340 und 380° unter geringer Zersetzung. Doch dürfen nur ganz geringe Mengen für jede Sublimation verwendet werden. Bei Anwendung größerer Mengen tritt infolge des langen Erhitzens anscheinend tiefgreifende Veränderung ein. Der Körper ist in geringer Konzentration mit violetter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löslich. Sehr konzentrierte Lösungen erscheinen blau. In basischen Lösungsmitteln wie Pyridin, Chinolin, Anilin und *o*-Toluidin ist der Körper mit rein blauer Farbe löslich.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde aus ganz reiner Tricarbonsäure durch Kondensation mit konzentrierter Schwefelsäure (Kahlbaum) hergestellt. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde sie aus *o*-Toluidin umkrystallisiert, aus dem sie in mikroskopisch sichtbaren, zu Büscheln vereinigten, dunkelblauen Nadeln ausfiel. Das anhaftende Toluidin wurde mit Alkohol gewaschen und das Triketon im Vakuum bei 150° getrocknet.

I. 0·1993 g Substanz gaben 0·5953 g CO₂ und 0·0561 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₀O₃: 81·97₀% C, 3·13₀% H;
gef.: 81·46 3·15

Um denselben Körper auf einem zweiten Weg darzustellen, versetzten wir 0·15 g Tricarbonsäure mit der zur Lösung nötigen Menge Thionylchlorid und kochten eine Stunde unter Rückfluß. Das überschüssige Thionylchlorid wurde durch Abdestillieren und Trocknen im Vakuum entfernt, der Rückstand mit etwas Schwefelkohlenstoff und 0·6 g Aluminiumchlorid eine Stunde zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs verbleibende Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Der auf diesem Weg erhaltene Körper zeigt die gleichen Eigenschaften wie der durch Schwefelsäurekondensation hergestellte.
