

Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind

II. Trimethylen-triphenylmethan-triketon-dikarbonsäuren

Von

Richard Weiß, Armin Spitzer und Jakob L. Melzer

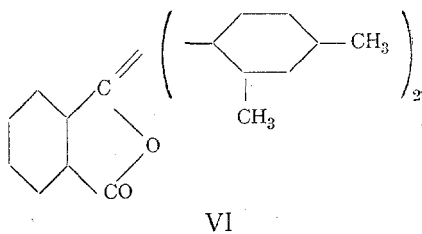
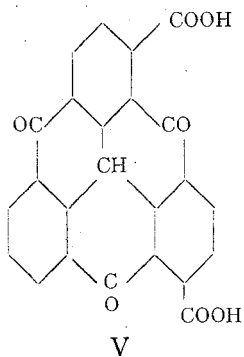
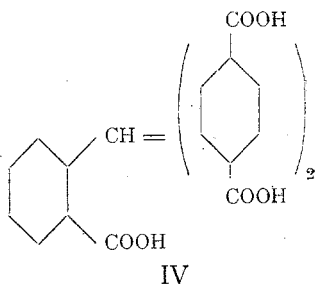
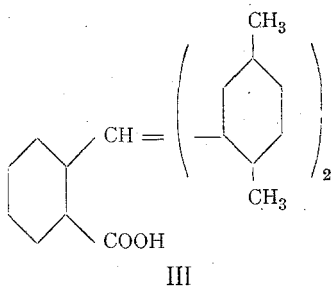
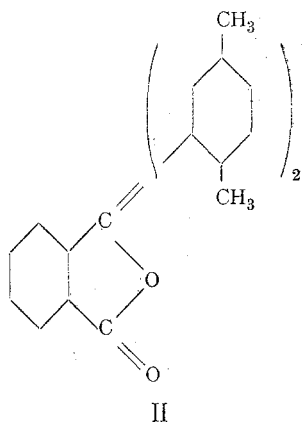
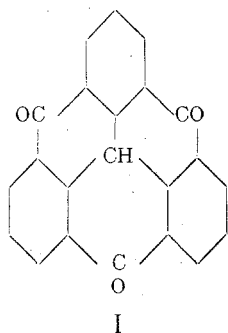
(Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien)

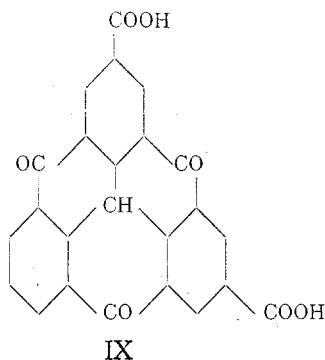
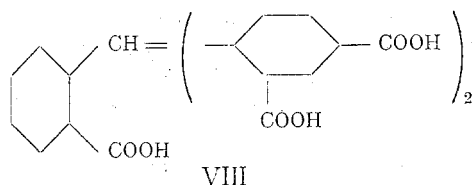
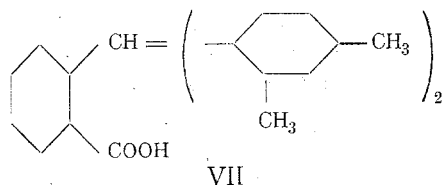
(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1926)

Das Trimethylen-triphenylmethan-triketon (I) stellten Weiß und Korczyn¹ über eine Reihe von Zwischenprodukten aus dem Di-*o*-tolylphthalid dar, das sie durch Einwirkung von *o*-Tolylmagnesiumbromid auf Phthalsäureanhydrid gewannen. Da Abkömmlinge dieser neuen Körperklasse vielleicht für die Farbstoffchemie Bedeutung erlangen könnten, schien es angezeigt, zur Gewinnung ähnlich konstituierter Verbindungen die Grignard'sche Reaktion durch technisch geeignetere zu ersetzen. Dieser Absicht folgend, stellten wir aus Phthalylchlorid und *p*-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid das Di-*p*-xylylphthalid (II) dar, das weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 180 bis 184° bildet. Dieses konnte durch Reduktion mittels Na-Amalgam in alkoholischer Lösung zum *p*-Xylophthalin (III) reduziert werden, Krystalle vom Schmelzpunkt 235 bis 236°, das in alkalischer Lösung durch KMnO₄ zur Triphenylmethan-2, 2', 2'', 5, 5'-pentakarbonsäure (IV) oxydiert wurde. Diese ist schwer löslich in heißem Wasser, fällt beim Erkalten der Lösung amorph aus und konnte auf keine Weise im krystallisierten Zustand erhalten werden. Deshalb wurde sie durch Diazomethan in ihren Pentamethylester übergeführt, der aus Methylalkohol in weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 138 bis 143° erhalten wurde. Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure geht die freie Pentakarbonsäure wie auch ihr Pentamethylester unter dreifachem Ringschluß in die tiefblaue Trimethylen-triphenylmethan-dikarbonsäure über (V), deren Struktur durch die Synthese festgelegt ist. Da dieser Körper nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, und seine Veresterung auch nicht gelang, wurde sein in blauen Nadeln krystallisierendes Natriumsalz analysiert und festgestellt, daß es 3¹/₂ Mole Wasser und 3 Atome Natrium enthält, was nur durch tautomere Umlagerung einer Ketogruppe in eine phenolische Hydroxylgruppe bedingt sein kann.

¹ R. Weiß u. J. Korczyn, M. 45, 207.

Die gleiche Reaktionsfolge führte vom Phthalsäureanhydrid und *m*-Xylol ausgehend über das Di-*m*-xylylphthalid (VI), Schmelzpunkt 159 bis 162°, das *m*-Xylolphthalin (VII), Schmelzpunkt 234 bis 240°, zur Triphenylmethan 2, 2' 2'', 4, 4''-pentakarbonsäure (VIII), die ebenfalls keine Krystallisationsfähigkeit zeigte und wieder durch ihren Pentamethylester charakterisiert wurde. Schmelzpunkt 160 bis 162°. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure





entstand aus dieser Verbindung die dunkelblaue Trimethylen-triphenylmethan-triketon-dikarbonsäure (IX), die wieder in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und amorph ist, daher wurde auch sie in ihr Natriumsalz übergeführt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Di-*p*-xylylphthalid (II).

Eine Lösung von 30 g frisch vorbereitetem Phthalyl-chlorid und 30 g *p*-Xylol in 100 cm³ Schwefelkohlenstoff, die stets auf einer Temperatur von 40 bis 50° erhalten wurde, versetzten wir im Laufe einer halben Stunde in mehreren Portionen mit 45 g Aluminiumchlorid und erhitzen das Gemenge noch weitere 3 Stunden. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes und Zersetzung des Rückstandes mit Wasser und Salzsäure schied sich das Phthalid ab, das mit verdünnter Lauge gewaschen und hierauf aus Alkohol

mehrmals umgelöst Krystalle vom Schmelzpunkt 180 bis 184° lieferte. Ausbeute bis 50% der Theorie. Der Körper ist in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich.

0·1910 g Substanz gaben 0·5864 g CO₂ und 0·1125 g H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₂O₂: C 84·170%, H 6·470%;

gef. C 83·480%, H 6·590%.

Neben dem Di-*p*-xylylphthalid bildete sich bei dieser Reaktion auch etwas 1·4 Dimethylanthrachinon, das sich nach dem Kochen des Rohproduktes mit alkoholischer Kalilauge beim Erkalten der Lösung in gelben Nadeln abschied, während das Phthalid als Alkalisalz im Filtrat gelöst blieb und aus diesem durch Abdampfen des Alkohols und Ansäuern des Rückstandes gefällt werden konnte.

Di-*m*-xylylphthalid (VI)

wurde in der gleichen Weise wie die entsprechende *p*-Verbindung gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig schmolz es bei 159 bis 162° Ausbeute. 25% der Theorie.

0·1863 g Substanz gaben 0·5699 g CO₂ und 0·1033 g H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₂O₂: C 84·170%, H 6·470%;

gef. C 83·430%, H 6·210%.

p-Xylolphthalin (III).

Eine siedende Lösung von 25 g Di-*p*-xylylphthalid in 700 cm³ Alkohol wurde im Laufe von 4 Stunden mit 200 g dreiprozentigen Natriumamalgams versetzt und darauf noch 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Lösen des Natriumsalzes in heißem Wasser schied sich auf Zusatz von Salzsäure das Phthalin ab und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 235 bis 236°. Die Ausbeuten waren gering, bestenfalls 10% der Theorie.

0·1862 g Substanz gaben 0·5675 g CO₂ und 0·1145 g H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₄O₂: C 83·670%, H 7·030%;

gef. C 83·120%, H 6·880%.

m-Xylolphthalin (VII)

konnte auch nach der vorstehend beschriebenen Reduktionsmethode aus Verbindung VI erhalten werden. Ausbeute 50% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig Krystalle vom Schmelzpunkt 234 bis 240°.

0·1811 g Substanz gaben 0·5563 g CO₂ und 0·1149 g H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₄O₂: C 83·670%, H 7·030%;

gef.: C 83·780%, H 7·100%.

Triphenylmethan-2, 2', 2'', 5, 5'-pentakarbonsäure (IV).

Das in verdünnter Natriumlauge gelöste *p*-Xyloolphthalin wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich mit etwas mehr als der berechneten Menge KMnO_4 versetzt. Nachdem auch nach längerem Erhitzen keine Entfärbung mehr eintrat, wurde das überschüssige Permanganat durch Zusatz von Alkohol reduziert und das abgeschiedene Mangandioxyd abfiltriert. Da vielleicht auch das zentrale Methanwasserstoffatom zur Hydroxylgruppe oxydiert worden sein konnte, erhitzen wir die alkalische Lösung mit dreiprozentigem Natriumamalgam, von dem 40 g auf 1 g des Ausgangsmaterials verwendet wurden. Das Filtrat schied nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Pentakarbonsäure amorph ab. Alle Versuche, sie krystallisiert zu erhalten, schlugen fehl. Ausbeute 25% der Theorie.

Ebenso ließ sich das *m*-Xyloolphthalin (VIII) zur Triphenylmethan-2, 2', 2'', 4, 4'-pentakarbonsäure (VIII) oxydieren, wobei eine Ausbeute von 73·8% der Theorie erzielt wurde. Auch diese Verbindung konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

Deshalb stellten wir in der üblichen Weise aus beiden isomeren Säuren in ätherischer Lösung mittels Diazomethan ihre Pentamethylester dar. Der Triphenylmethan-2, 2', 2'', 5, 5'-pentakarbonsäure-pentamethylester zeigte aus Methylalkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 138 bis 143°.

0·1780 g Substanz gaben 0·4227 g CO_2 und 0·0791 g H_2O .

0·1628 g » » 0·3581 g AgJ (nach Zeisel).

Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{O}_{10}$: C 65·14%, H 4·91%, OCH_3 29·04%;

gef. C 64·77%, H 4·97%, OCH_3 29·06%.

Der Triphenylmethan-2, 2', 2'', 4, 4'-pentakarbonsäure-pentamethylester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 160 bis 162°.

0·1870 g Substanz gaben 0·4512 g CO_2 und 0·0791 g H_2O .

0·1840 g » » 0·3975 g AgJ (nach Zeisel).

Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$: C 65·14%, H 4·91%, OCH_3 29·04%;

gef. C 65·80%, H 4·73%, OCH_3 28·54%.

Trimethylen-triphenylmethan-triketon-3, 3'-dikarbonsäure (V).

Je 1 g Triphenylmethan-2, 2', 2'', 5, 5'-pentakarbonsäure wurde mit 15 *cm*³ Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1·84 eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei die Lösung sich bald dunkelblau färbte und hierauf beim Eingießen in viel Wasser die Dikarbonsäure in dunkelblauen Flocken abschied. Da die Verbindung hartnäckig Schwefelsäure zurückhielt, wurde sie nach dem Abfiltrieren in 1 *n* Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. Alle Versuche, sie in krystallisiertem Zustand zu erhalten, scheiterten. Deshalb stellten wir ihr Natriumsalz dar, das sich durch Zusatz von etwas Alkohol aus ihrer eingeengten Lösung in 1 *n* Natronlauge

krystallinisch abschied. Durch mehrmaliges Umlösen aus Wasser wurde die Verbindung analysenrein erhalten.

20·810 *mg* Substanz gaben 40·670 *mg* CO₂ und 4·949 *mg* H₂O.¹

50·840 *mg* » » 19·200 *mg* Na₂SO₄.

Ber. für C₂₄H₇O₇Na₃ + 3·5 H₂O: C 53·420/0, H 2·620/0, Na 12·800/0;

gef. C 53·300/0, H 2·660/0, Na 12·230/0.

In der gleichen Weise wurde die Wasserabspaltung bei der Triphenylmethan-2, 2', 2'', 4, 4'-pentakarbonsäure und die Reindarstellung des Natriumsalzes der Trimethylen-triphenylmethan-triketon-4, 4'-dikarbonsäure (IX) durchgeführt.

0·1730 *g* Substanz gaben 0·3647 *g* CO₂ und 0·0274 *g* H₂O.

0·2122 *g* » » 0·0862 *g* Na₂SO₄.

Ber. für C₂₄H₇O₇Na₃ + 1·5 H₂O: C 57·250/0, H 2·000/0, Na 13·720/0.

gef. C 57·490/0, H 1·760/0, Na 13·150/0.

Die Analysen liefern also Werte, die auf einen Wassergehalt der Salze schließen lassen und anzeigen, daß auch eines der drei Ketonsauerstoffatome nach vorhergehender Enolisierung ein Atom Natrium bindet.²

Die freien Säuren sind in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Dagegen lösen sie sich mit blauer Farbe in konz. Schwefelsäure und verdünnten Alkalien. Beide Verbindungen sind unschmelzbar. Beim Erhitzen bleiben sie bis 250° unverändert, oberhalb dieser Temperatur beginnt allmählich die Zersetzung.

¹ Diese Analyse wurde vom chem. Laboratorium Dr. H. Weil in München ausgeführt.

² Zur Analyse wurden die Salze bei 100° getrocknet.