

Über Derivate des 1,3-Diphenylhydrindens

Von

Richard Weiß und Sami Luft

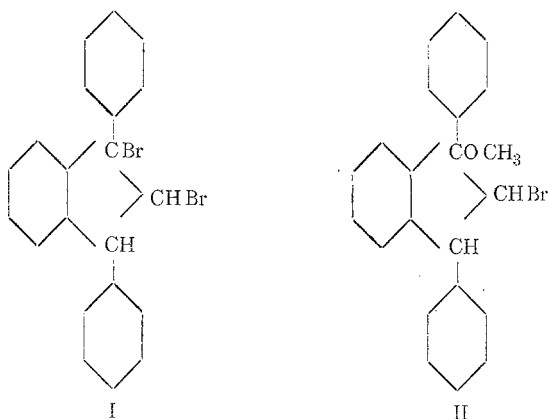
Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1927)

Zu Derivaten des 1,3-Diphenylhydrindens, die unser Interesse erweckten, suchten wir auf mehreren Wegen zu gelangen.

Da wir unsere Arbeit für kurze Zeit unterbrechen mußten, veröffentlichen wir noch vor Erreichung des erstrebten Zieles unsere bisher erlangten Resultate.

Durch Anlagerung von Brom an das nach Ziegler¹ dargestellte 1,3-Diphenylinden erhielten wir das 1,3-Diphenyl-1,2-dibromhydrinden (I), das weiße Krystalle darstellt, die sich von 92 bis 96° zersetzen.

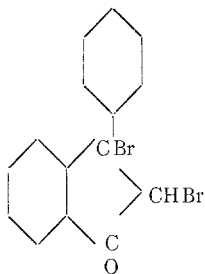


Durch Kochen mit Methylalkohol wird in dieser Verbindung ein Bromatom, offenbar das in 1-Stellung befindliche, durch die Methoxylgruppe ersetzt. Das so erhaltene 1,3-Diphenyl-1-methoxy-2-bromhydrinden (II) bildet weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 150 bis 151°. Alle Versuche, das in dieser Verbindung noch vorhandene Bromatom gegen andere Substituenten auszutauschen, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis.

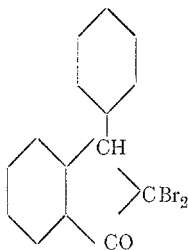
Da also das 1,3-Diphenylinden sich als ein für unsere Zwecke ungünstiges Ausgangsmaterial erwiesen hatte, wandten wir uns der Bearbeitung des 3-Phenylhydrindons-1 zu und wollten noch vor der Einführung einer zweiten Phenylgruppe die Wasserstoffatome des

¹ A. 443, 161.

Fünfringes durch geeignete Substituenten ersetzen. Die nach der Methode von Vorländer¹ dargestellte $\beta\beta$ -Diphenylpropionsäure gab beim Behandeln mit Thionylchlorid das entsprechende Säurechlorid, das weiter mit Aluminiumchlorid zu dem schon bekannten 3-Phenylhydrindon-1 kondensiert wurde. Auf dieses wirkte Brom substituierend unter Bildung eines Dibrom-3-phenylhydrindons-1 ein, das gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 123 bis 124° darstellt. Die beiden Bromatome können sich entweder in 2, 3-Stellung (III) oder in 2·2 Stellung (IV) befinden.

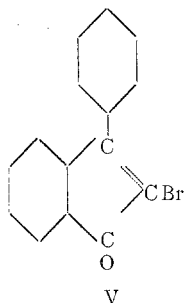


III



IV

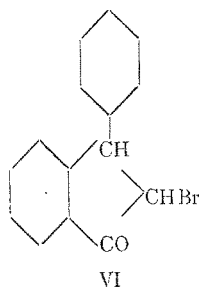
Die mit dieser Verbindung angestellten Versuche lassen keine sichere Entscheidung zwischen beiden Formeln treffen, doch halten wir die 2, 3-Stellung der Bromatome für die wahrscheinlichere, da beim Erhitzen der Verbindung mit Methylalkohol im Rohr Bromwasserstoffabspaltung unter Bildung des 2-Brom-3-phenylindons-1 (V) eintritt. Im Falle der 2, 2-Stellung wäre bei der gleichen Reaktion die Entstehung des 3-Phenyl-1, 2-diketohydrindens zu erwarten. Das 2-Brom-3-phenylindon-1 bildet orangegelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 112—113°. Es entsteht aus dem Dibromprodukt auch beim Behandeln mit Pyridin oder Chinolin.



V

Beim Zusammenbringen des Dibromprodukts mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid trat zwar Reaktion unter Erwärmung ein, es konnte jedoch aus dem Reaktionsgemenge nur unverändertes

Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Erst die Einwirkung von 2·5 Mol Phenylmagnesiumbromid unter Erwärmen veränderte das Ausgangsmaterial unter Bildung eines 2-Brom-3-phenylhydrindons-1 (VI). Die gelblichen Krystalle schmolzen bei 78 bis 80°. Es liegt hier einer der seltenen Fälle vor, wo Phenylmagnesiumbromid bloß reduzierend wirkt.



Kohler¹ beschreibt ein bei 89 bis 90° schmelzendes Produkt, das er aus Phenyl-dibrompropionylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten hat und dem er die Formel eines 3-Phenyl-2-bromhydrindons-1 zuschreibt. Die Schmelzpunkte der Kohler'schen Verbindung und der von uns gewonnenen zeigen eine Differenz von 8 bis 10°. Da die Kohler'sche Methode unübersichtlich ist und auch schlechte Ausbeuten liefert, stellten wir die Verbindung durch direkte Einwirkung der genau berechneten Menge Brom auf Phenylhydrindon dar. Sie zeigte die gleichen Eigenschaften wie die von Kohler beschriebene Verbindung. Mischschmelzpunkte mit dem bei der Grignardierung des Dibromkörpers erhaltenen Produkt zeigten keine Depression.

Das aus dem Dibromprodukt durch Bromwasserstoffabspaltung gewonnene Bromphenylindon (V) reagierte mit Phenylmagnesiumbromid zusammengebracht in erwarteter Weise. Das isolierte Produkt war zwar ölig, gab aber nach dem Acetylieren ein Acetylderivat, das gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 115 bis 117° bildet und dem die Formel eines 1, 3-Diphenyl-2-brom-3-acetoxyindens zuzuschreiben ist (VII).

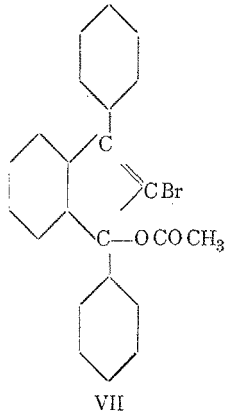
In einer anderen Versuchsreihe bearbeiteten wir das von Gabriel² dargestellte 2, 2-Dimethyl-1, 3-diketohydrinden und ließen darauf unter abgeänderten Bedingungen Phenylmagnesiumbromid einwirken. Aus dem Reaktionsgemenge konnte eine bei 139 bis 141° schmelzende Verbindung isoliert werden, deren Analyse die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_2$ ergab (VIII). Es ist also bloß eine Phenylgruppe in normaler Weise an das Diketon angelagert worden.

¹ C. 1910, II, 570 Am. chem. Journ., 44, 60.

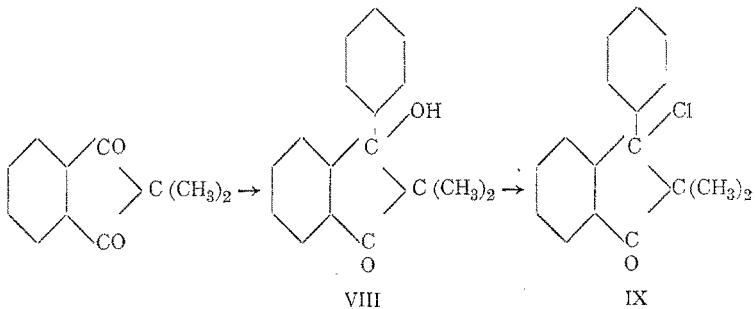
² B. 26, p. 958.

Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, da andere dialkylierte 1,3-Di-karbonylverbindungen wie der Dialkylacetessigester, mit Grignard'schen Verbindungen in abnormaler Weise unter Säurespaltung reagieren.

Ein Versuch, das entstandene Oxyketon mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid zur Reaktion zu bringen, hatte keinen



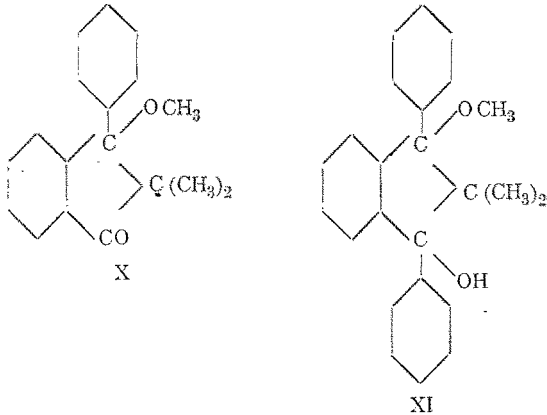
Erfolg. Das Ausgangsmaterial würde unverändert zurückgewonnen. Da wir das Ausbleiben der Reaktion dem Vorhandensein der freien Hydroxylgruppe zuschrieben, ersetzten wir diese unter Einwirkung von Chlorwasserstoffgas durch ein Chloratom. Das entstandene



Chlorid (IX) bildet gelbe derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 107 bis 109°. Beim bloßen Kochen mit Methylalkohol wurde das Chloratom gegen die Methoxygruppe ausgetauscht. Der so gewonnene Methyläther (X) stellt weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 160 bis 162° dar. Bemerkenswerterweise schmilzt dieser Methyläther höher als der entsprechende Alkohol, während gewöhnlich durch Ätherifizierung einer Hydroxylgruppe der Schmelzpunkt erniedrigt wird.

Das Methoxyderivat gab bei neuerlichem Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid eine Verbindung der Zusammensetzung

$C_{24}H_{24}O_2$, die weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 172 bis 174° darstellt. Dem entstandenen Produkt muß also die Konstitutionsformel eines 1, 3-Diphenyl-2, 2-dimethyl-1-oxy-3-methoxyhydrindens (XI) zugeschrieben werden.



Die Arbeit wird fortgesetzt.

Experimentelles.

Darstellung des 2, 3-Dibrom-1, 3-diphenylhydrindens (I).

Zu einer absolut ätherischen Lösung von 2 g Diphenylinden ließen wir eine Lösung von 1·2 g Brom in Äther unter Kühlung und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit zufließen. Unter Entfärbung trat sofort Reaktion ein. Nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum wurde die zurückgebliebene rauchende Krystallmasse mit Petroläther verrieben, rasch abgesaugt und sofort aus Ligroin umkrystallisiert. In reinem Zustand ist die Substanz beständig, doch bräunen sich die farblosen Krystalle bei längerem Stehen. Sie zersetzen sich bei 92 bis 96°. Die Ausbeute beträgt 85 bis 90% der Theorie.

0·2079 g Substanz gaben 0·1822 g AgBr.

Gef.: 37·30% Br.

Ber. für $C_{21}H_{16}Br_2$: 37·35% Br.

Darstellung des 1, 3-Diphenyl-2-brom-1-methoxyhydrindens (II).

1 g Dibromdiphenylhydrinden wurde in Portionen in kochenden Methylalkohol eingetragen. Nach dem Erkalten schieden sich farblose Krystalle ab, die aus Methylalkohol umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 150 bis 151° zeigten.

I. 0·2157 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1358 g AgJ.

II. 0·2242 g » » 0·1094 g AgBr.

Gef.: 8·32% OCH₃, 20·77% Br.

Ber. für C₂₂H₁₉OBr: 8·18% OCH₃, 21·08% Br.

Darstellung des 2, 3-Dibrom-3-phenylhydrindons-1 (III).

Zu einer Lösung von 3 g Phenylhydrindon in Chloroform ließen wir eine Chloroformlösung von 4·8 g Brom, das sind 4 Mol, unter Kühlung langsam zufließen. Nach kurzer Zeit begann die Entwicklung von Bromwasserstoff, weshalb die Lösung durch ein Chlorkalziumrohr vor Feuchtigkeit geschützt wurde. Nach Vollendung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und hinterließ eine gelbliche Krystallmasse, die aus Ligroin umkrystallisiert bei 123 bis 124° schmolz. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0·2112 g Substanz gaben 0·2175 g AgBr.

Gef.: 43·83% Br.

Ber. für C₁₅H₁₀OBr₂: 43·68% Br.

Darstellung des 2-Brom-3-phenylindons-1 (V).

1 g Dibromphenylhydrindon wurde mit 6 cm³ Methylalkohol im eingeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres begannen sich aus der dunkelrot gefärbten Lösung rote Krystalle abzuscheiden, die aus Methylalkohol umkrystallisiert orangegelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 112 bis 113° ergaben. Ausbeute 60% der Theorie.

0·2060 g Substanz gaben 0·1360 g AgBr.

Gef.: 28·09% Br.

Ber. für C₁₅H₉OBr: 28·04% Br.

Das gleiche Produkt konnten wir auch beim Kochen des Dibromkörpers mit Pyridin oder Chinolin und Fällen mit angesäuertem Wasser erhalten. Es war aber durch schwarze Beimengungen unreinigt und konnte erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol rein gewonnen werden.

Darstellung des 2-Brom-3-phenylhydrindons-1 (VI).

Zu einer Lösung von 3 g Dibromphenylhydrindon in absolutem Benzol ließen wir eine ätherische Phenylmagnesiumbromidlösung, in üblicher Weise aus 3·5 g Brombenzol und 0·28 g Magnesiumspänen bereitet, zufließen. Es trat Erwärmung ein und die Lösung schied unter Grünfärbung einen krystallisierten Niederschlag ab. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch 3 Stunden gekocht. Nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure, Trennen und Abdestillieren

des Lösungsmittels unterwarfen wir das Reaktionsprodukt zwecks Reinigung einer Wasserdampfdestillation. Das nicht flüchtige Öl wurde ausgeäthert und die Lösung getrocknet. Sie hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers einen Rückstand, der nach kurzer Zeit zu krystallisieren begann. Aus Alkohol umkrystallisiert schmolzen die gelblichen Krystalle bei 78 bis 80°. Ausbeute 50%.

I. 0·2057 g Substanz gaben 0·1341 g AgBr.

II. 0·1894 g » » 0·4362 g CO₂ und 0·0676 g H₂O.

Gef.: 62·81% C, 3·99% H, 27·74% Br.

Ber. für C₁₅H₁₁OBr.: 62·71% C, 3·86% H, 27·84% Br.

Eine Chloroformlösung von 2 g Phenylhydrindon wurde unter Kühlung mit einer Lösung von 1·6 g Brom in Chloroform langsam versetzt. Unter Bromwasserstoffentwicklung trat Entfärbung ein. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben Krystalle zurück, die aus wenig Alkohol umgelöst, bei 88 bis 90° schmolzen.

0·2130 g Substanz gaben 0·1393 g AgBr.

Gef.: 27·83% Br.

Ber. für C₁₅H₁₁OBr.: 27·84% Br.

Darstellung des 2-Brom-1-acetoxy-1, 3-diphenylindens (VII).

Zu einer absolut benzolischen Lösung von 2 g Bromphenylinden ließen wir eine aus 2·4 g Brombenzol und 3·8 g Magnesiumspänen bereitete Phenylmagnesiumbromidlösung zufließen. Nach 3 stündigem Kochen wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Äther-Benzolschicht getrennt. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende braune Öl wurde zwecks Reinigung einer Wasserdampfdestillation unterworfen und das nicht flüchtige Öl mit Äther isoliert. Da es nicht zur Krystallisation zu bringen war, wurde es in das Acetylderivat übergeführt. Zu diesem Zweck kochten wir es mit der gleichen Menge geschmolzenem Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang. In Wasser geschüttet blieb nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids ein braunes Öl zurück, das nach dem Aufnehmen mit Äther, Trocknen und Vertreiben des Lösungsmittels eine Krystallmasse hinterließ. Mit wenig Äther verrieben, abgesaugt und aus Ligroin umkrystallisiert, resultieren gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 115 bis 117°.

I. 0·2207 g Substanz gaben 0·1008 g AgBr.

II. 0·1870 g » » 0·4587 g CO₂ und 0·0745 g H₂O.

Gef.: 66·90% C, 4·46% H, 19·44% Br.

Ber. für C₂₃H₁₇O₂Br.: 68·13% C, 4·23% H, 19·73% Br.

Darstellung des 3-Phenyl-3-oxo-2, 2-dimethylhydrindons-1 (VIII)

Eine absolut ätherische Lösung von 2 g des 2, 2-Dimethyl-1, 3-diketohydrindens wurde mit einer aus 1·8 g Brombenzol und

0·27 g Magnesium hergestellten Phenylmagnesiumbromidlösung tropfenweise versetzt. Es begann sich sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag abzuschneiden, der nach mehrstündigem Stehen rasch abgesaugt und mit absolutem Äther nachgewaschen wurde. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure und Verdampfen des getrockneten Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das nach dem Anreiben krystallisierte. Aus viel Ligroin umgelöst schmolzen die Krystalle von 139 bis 141°. Die Ausbeute betrug 20% der Theorie.

0·1755 g Substanz gaben 0·5189 g CO₂ und 0·1071 g H₂O.

Gef.: 80·64% C, 6·83% H.

Ber. für C₁₇H₁₆O₂: 80·91% C, 6·39% H.

Die beim Umkrystallisieren dieser Verbindungen erhaltenen Mutterlaugen schieden beim Eindampfen reichlich Krystalle ab. Diese wurden durch mehrfaches Umlösen aus Eisessig und Schwefelkohlenstoff gereinigt, bis der Schmelzpunkt nicht weiter anstieg. Wir erhielten auf diese Weise große nadelförmige Krystalle, die von 115 bis 125° schmolzen.

0·1529 g Substanz gaben 0·4601 g CO₂ und 0·0891 g H₂O.

Gef.: 82·07% C, 6·52% H.

Ber. für C₂₃H₂₂O₂: 83·59% C, 6·71% H.

Ber. für C₁₇H₁₆O₂: 80·91% C, 6·39% H.

Diese Analysenwerte zeigen, daß ein Gemenge des Diphenyldioxydimethylhydrindens und des Phenyloxydimethylhydrindons vorliegt.

Darstellung des 3-Phenyl-3-chlor-2, 2-dimethylhydrindons-1 (IX).

Durch eine benzolische Lösung von 1 g Phenyl dimethoxyhydrindon, in der sich 5 g gekörntes Chlorcalcium befanden, wurde ein trockener Chlorwasserstoffgasstrom geleitet. Nach dem Sättigen des Benzols wurde bei fortgesetztem Durchleiten 1½ Stunden gekocht. Vom Chlorcalcium abfiltriert hinterließ die Lösung nach dem Vertreiben des Benzols ein Öl, das beim Anreiben krystallisierte. Aus Ligroin umgelöst schmolzen die weißen Krystalle bei 107 bis 109°. Ausbeute 0·8 g.

I. 0·2115 g Substanz gaben 0·1081 g AgCl.

II. 0·1314 g > > 0·3606 g CO₂ und 0·0670 g H₂O.

Gef.: 74·85% C, 5·71% H, 12·64% Cl.

Ber. für C₁₇H₁₅OCl: 75·44% C, 5·59% H, 13·10% Cl.

Darstellung des 3-Phenyl-3-methoxy-2, 2-dimethylhydrindons-1 (X).

0·5 g Chlorid wurden in Methylalkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich weiße Krystalle ab, die aus Methylalkohol umgelöst von 160 bis 162° schmolzen. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0·2011 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1835 g AgJ.

Gef.: 12·05⁰/₁₀ OCH₃.

Ber. für C₁₈H₁₈O₂: 11·66⁰/₁₀ OCH₃.

Darstellung des 1, 3-Diphenyl-3-methoxy-1-oxy-2, 2-dimethylhydrindens (XI).

Zu einer absolut benzolischen Lösung von 1·5 g des Methoxykörpers ließen wir eine Phenylmagnesiumbromidlösung im Überschuß zufließen. Es trat unter Erwärmung Reaktion ein und die Lösung färbte sich rot. Nach dreistündigem Stehen wurde die inzwischen farblos gewordene Lösung mit Salzsäure zersetzt und das Lösungsmittel vertrieben. Es blieb ein Öl zurück, das nach kurzem Stehen krystallisierte. Aus wenig Benzol umgelöst schmolz die Substanz bei 172 bis 174°.

I. 0·1881 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1272 g AgJ.

II. 0·1422 g » » 0·4346 g CO₂ und 0·0890 g H₂O.

Gef.: 83·35⁰/₁₀ C, 7·00⁰/₁₀ H, 8·93⁰/₁₀ OCH₃.

Ber. für C₂₄H₂₄O₂: 83·67⁰/₁₀ C, 7·02⁰/₁₀ H, 9·01⁰/₁₀ OCH₃.
