

Über die Einwirkung des Phthalylchlorids auf *m*-Methoxybenzoesäure und *m*-Kresolmethyläther

Von

Richard Weiß und Walter Knapp

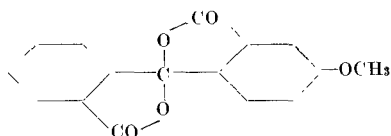
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1923)

Durch die hier berichteten Versuche wurde die synthetische Darstellung einer Dimethoxy-triphenylmethan-tricarbonsäure angestrebt, die weiter auf die Fähigkeit, unter Wasserabspaltung intramolekulare Ringschlüsse erleiden zu können, geprüft werden sollte. So hofften wir zu einer ähnlich konstituierten Verbindung zu gelangen, wie sie R. Weiß und Korczyn¹ durch Abspaltung von 3 Molen Wasser aus Triphenylmethan-*o*-tricarbonsäure erhielten.

Der kürzeste Weg zur Erreichung dieses Zieles würde wohl über ein Kondensationsprodukt von Phthalylchlorid mit *m*-Oxybenzoesäure führen, falls diese Reaktion ein Triphenylmethanderivat ergäbe. Aber schon Limpricht² hat festgestellt, daß bei Einwirkung von Phthalylchlorid auf *m*-Oxybenzoesäureäthylester die Wasserstoffatome der phenolischen Hydroxylgruppen mit den Chloratomen des Phthalylchlorids als Salzsäure austreten unter Bildung des Esters der in freiem Zustande unbeständigen Phthalyl-*m*-oxybenzoesäure. Die erwünschte Kohlenstoffbindung fand also nicht statt.

Aus diesem Grunde versuchten wir die Einwirkung des Phthalylchlorids in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf die *m*-Methoxybenzoesäure. Es trat nun zwar Reaktion ein, die neue Verbindung erwies sich aber als ein Derivat des Diphenylmethans, das 4'-Methoxy-benzophenon-2, 2' -dicarbonsäuredilacton (I)



I

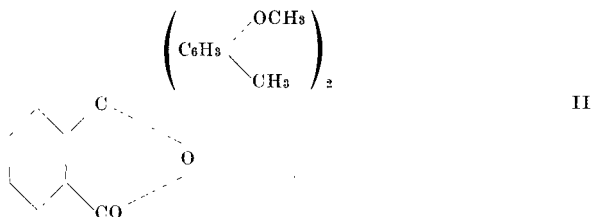
Auch der Methylester der *m*-Methoxybenzoesäure gab bei Einwirkung von Phthalylchlorid und Anwesenheit von Aluminiumchlorid denselben Körper.

Nachdem sich also dieser Weg als ungangbar erwiesen hatte, wurde Phthalylchlorid mit dem Methyläther des *m*-Kre-

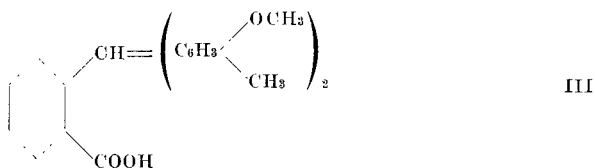
¹ R. Weiß und J. Korczyn, Monatsh. f. Ch. 45, 207. Siehe auch R. Weiß, A. Spitzer und J. Melzer, Monatsh. f. Ch. 47, 281.

² K. Limpricht, Ann. 303, 274 ff.

sols zur Reaktion gebracht. Das entstandene Produkt konnte in keiner Weise zur Kristallisation gebracht werden. Seine Eigenschaften und die aus ihm erhaltenen Verbindungen zeigen eindeutig, daß ihm die Konstitution eines *m*-Kresolphthalein-dimethyläthers (II) zukommt.

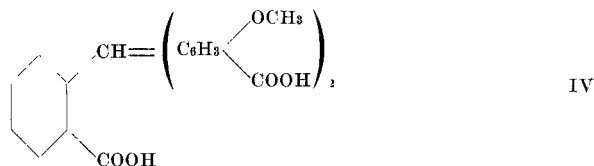


Durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wurde er nämlich in eine kristallinische Verbindung übergeführt, die durch die Analysen als *m*-Kresolphthalin-dimethyläther identifiziert wurde (III).



Der Körper schied sich aus heißem Methylalkohol und Benzol in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 170° ab. Die Analysenresultate zeigten, daß in den Kristallen eine Doppelverbindung des Phthalins mit dem Lösungsmittel vorliegt. Auch durch längeres Erhitzen der Verbindung im Vakuum auf 100° konnte das absorbierte Lösungsmittel nicht vollständig entfernt werden. Um die molekular gebundene Menge desselben einwandfrei feststellen zu können, lösten wir das Phthalin aus Dichloräthylen um. Die vollständige Analyse des so erhaltenen Produktes bewies, daß 4 Mole des Phthalins 1 Mol des Dichloräthylens binden.

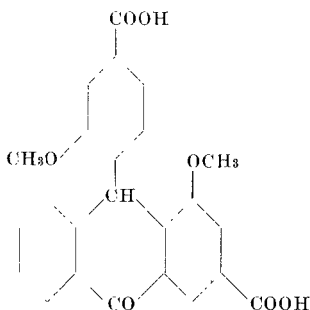
Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde aus dem *m*-Kresolphthalin-dimethyläther die Dimethoxy-triphenylmethan-tricarbonsäure (IV) erhalten.



Diese besaß ebensowenig wie ihr mittels Diazomethans in üblicher Weise hergestellter Methylester Kristallisationsfähigkeit; die Analysenwerte zeigten jedoch eindeutig die ge-

forderte Zusammensetzung. Das Kalium- und Natriumsalz der Säure scheidet sich aus Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden Kristallen ab.

Der Dimethoxy-triphenylmethan-tricarbonsäure wurde durch Eintragen in schmelzendes Chlorzink Wasser entzogen. Es bildete sich ein amorpher dunkelbrauner Körper, der in organischen Lösungsmitteln schwer, in konzentrierter Schwefelsäure und in wässrigen Alkalien leicht mit brauner Farbe löslich war; die Lösung in Alkalien zeigte starke grüne Fluoreszenz. Zur Reinigung für die Analyse wurde die Substanz in Natronlauge gelöst und nach dem Filtrieren durch Salzsäure wieder gefällt. Die Elementaranalyse ergab Werte, die auf die Formel $C_{24}H_{18}O_7$ stimmten. Es wurde also bloß 1 Mol Wasser abgespalten. Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß nur die aus dem Phthalylrest stammende Carboxylgruppe sich in Orthostellung zum zentralen Methankohlenstoffatom befindet. Aus Analogiegründen nehmen wir an, daß in dieser Körperreihe die Methoxygruppen in Orthostellung zum Methankohlenstoffatom haften. Die so entstandene Verbindung ist also als 1, 2'-Dimethoxy-9-phenylanthron-3, 4'-dicarbonsäure zu bezeichnen (V).



V

Versuchsteil.

4'-Methoxy-benzophenon-2,2'-dicarbonsäure-dilacton (I).

Zu einer Lösung von 30 g frisch destilliertem Phthalylchlorid und 22 g *m*-Methoxybenzoesäure in 80 cm³ Schwefelkohlenstoff wurden im Laufe von 10 Minuten nach und nach unter häufigem Schütteln 35 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt. Dann wurde unter Rückfluß und Feuchtheitsausschluß im Wasserbad so lange auf 40–50° erwärmt, bis Salzsäureentwicklung nur mehr in geringem Maße erfolgte (3 Stunden). Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde zum Reaktionsgemisch langsam und unter Kühlung mäßig verdünnte Salzsäure hinzugegeben. Das Rohprodukt wurde nun, um unverändert gebliebenes Ausgangsmaterial zu entfernen, mit Wasser ausgekocht.

Das Dilacton ist in Benzol schwer, in Eisessig leicht löslich und scheidet sich aus heißem Methylalkohol und Toluol in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 183° aus. Ausbeute 16.5 g (40% der Theorie).

0.1839 g Substanz gaben 0.1554 g AgJ.

0.1789 g „ „ 0.4426 g CO_2 und 0.0542 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5$: 68.07% C, 3.57% H, 11.00% OCH_3 .

Gef.: 67.47% C, 3.39% H, 11.16% OCH_3 .

m-Kresolphthalein-dimethyläther (II).

10 g frisch destilliertes Phthalylchlorid und 12 g *m*-Kresolmethyläther, gelöst in 30 cm^3 Schwefelkohlenstoff, wurden in der oben beschriebenen Weise durch 15 g pulverisiertes Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht und der üblichen Aufarbeitung unterworfen. Das Reaktionsprodukt war ölig und konnte nicht in festem Zustande erhalten werden. Es wurde daher in Äther aufgenommen und mit verdünnter Lauge mehrmals durchgeschüttelt, wobei sich die wässrige Lösung rot färbte, was auf das Vorhandensein von bei der Reaktion als Nebenprodukt entstandenem *m*-Kresolphthalein hinweist. Das nach dem Abdestillieren der ätherischen, über Chlorecalcium getrockneten Lösung zurückbleibende Öl erstarrte nach kurzer Zeit zu einer halbfesten, gelblich gefärbten Masse, die allen Versuchen, sie in kristallinischen Zustand überzuführen, widerstand. Ausbeute 15 g (80% der Theorie).

m-Kresolphthalin-dimethyläther (III).

20 g des gereinigten *m*-Kresolphthalein-dimethyläthers wurden in 200 cm^3 Methylalkohol gelöst und in die zum Sieden erhitzte Lösung 200 g 3%igen Natriumamalgams im Laufe von 3 Stunden eingetragen. Nach weiterem dreistündigem Kochen wurde der Methylalkohol zur Gänze abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und filtriert. Beim Ansäuern fiel das Produkt in gelblich gefärbten Flocken aus.

Der Körper kristallisiert aus Eisessig in farblosen Blättchen; aus Benzol ergaben sich feine Nadeln, aus Methylalkohol schied sich ein Produkt ab, das $\frac{3}{4}$ Mole Kristallmethylalkohol enthielt. Ausbeute: 15 g (75% der Theorie).

0.2044 g Substanz gaben 0.3201 g AgJ.

0.1723 g „ „ 0.4668 g CO_2 und 0.1077 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4 + \frac{3}{4} \text{CH}_3\text{OH}$: 74.21% C, 6.80% H, 21.32% OCH_3 .

Gef.: 73.89% C, 6.99% H, 20.69% OCH_3 .

Ein aus Dichloräthylen umgelöstes Produkt lieferte folgende Analysenresultate:

0.1511 g Substanz gaben 0.4105 g CO_2 und 0.0822 g H_2O .

0.2034 g „ „ 0.0414 „ AgCl.

Ber. für $4 C_{24}H_{24}O_4 + C_2H_2Cl_2$: 73·42% C, 6·17% H, 4·43% Cl.
 Gef.: 74·09% C, 6·12% H, 5·04% Cl.

Beide Verbindungen wurden nach dem Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur analysiert.

Das Kaliumsalz des *m*-Kresolphthalindimethyläthers ist in verdünntem Alkohol ziemlich schwer löslich und bildet weiße perlmutterglänzende Blättchen.

Dimethoxy-triphenylmethan-tricarbonsäure (IV).

3 g *m*-Kresolphthalindimethyläther wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und mit einer 5·5 g enthaltenden wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Beim Erwärmen auf dem kochenden Wasserbad trat bald Abscheidung von Mangandioxydhydrat ein. Nach fünfstündigem Erhitzen wurde der Überschuß des Kaliumpermanganats durch Zusatz von Alkohol zerstört. Sodann wurde vom Braunstein abfiltriert; um das Phthalidderivat, das durch Oxydation des zentralen Methanwasserstoffatoms entstehen könnte, wieder zu reduzieren, wurden zum klaren Filtrat 30 g 3%igen Natriumamalgams gegeben und bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung am Wasserbad erwärmt. Nach der Zersetzung des Amalgams wurde die Lösung vom Quecksilber dekantiert und nach dem Filtrieren mit Salzsäure angesäuert. Die Tricarbonsäure fiel in amorphen schneeweißen Flocken aus. Ausbeute fast quantitativ.

Sowohl die Tricarbonsäure als auch ihr mittels Diazomethans hergestellter Methylester zeigten keine Kristallisationsfähigkeit. Die Säure wurde daher in amorphem Zustande analysiert.

0·2086 g Substanz gaben 0·2346 g AgJ.
 0·1732 g „ „ 0·4235 g CO₂ und 0·0778 g H₂O.
 Ber. für C₂₄H₂₀O₈: 66·03% C, 4·62% H, 14·23% OCH₃.
 Gef.: 66·69% C, 5·03% H, 14·86% OCH₃.

Eine konzentrierte, heiße Lösung der Säure in Kalium- oder Natriumhydroxyd schied beim Erkalten glänzende, farblose Kristalle ab, die auch in reinem Wasser schwer löslich waren.

Wasserabspaltung aus der Dimethoxy-triphenylmethan-tricarbonsäure und Bildung der 1, 2' - Dimethoxy-9-phenylanthron-3, 4' - dicarbonsäure.

1 g der analysenreinen Tricarbonsäure wurde fein zerrieben in 20 g schmelzendes Chlorzink eingetragen. Das Gemisch färbte sich sofort braun. Die Schmelze wurde $\frac{1}{4}$ Stunde auf 200° gehalten und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure

zersetzt. Zur Befreiung von Verkohlungsprodukten wurden die abgeschiedenen Klumpen in verdünnter Natronlauge gelöst und filtriert. Beim Ansäuern der grün fluoreszierenden braunen Lösung fiel der Körper in amorphen, dunkelbraunen Flocken wieder aus. In diesem Zustande wurde er auch analysiert. Ausbeute 50% der Theorie.

21·150 *mg* Substanz gaben 53·860 *mg* CO₂ und 8·710 *mg* H₂O³.

Ber. für C₂₄H₁₈O₇: 68·88% C, 4·34% H.

Gef.: 69·45% C, 4·61% H.

Die Verbindung erlitt, im Vakuum erhitzt, bei 250° Zersetzung.

³ Diese Mikroanalyse wurde im chemischen Laboratorium des Dr. Weil in München ausgeführt.