

Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind

VI. Trimethylen-triphenylmethan-triketone-4-karbonsäure und ihre Reduktion

Von

RICHARD WEISS und FRITZ MÜLLER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1931)

Durch orientierende Versuche hatten wir feststellen können, daß die von R. WEISS und seinen Mitarbeitern¹ dargestellten Trimethyltriphenylmethantriketondikarbonsäuren in alkalischer Lösung durch Zinkstaub zu hellfarbigen Produkten reduziert werden, die jedoch äußerst unbeständig sind und in Berührung mit Luft bald wieder in die dunkelblauen Ausgangssäuren übergehen. Es lag nahe, diese Farbänderung einer Umwandlung der Ketonsauerstoffatome in sekundär-alkoholische Hydroxylgruppen zuzuschreiben und eine Stabilisierung der letzteren durch Azylierung anzustreben. Für die Untersuchung dieser Reaktion schien uns eine Trimethyltriphenylmethantriketone-monokarbonsäure geeigneter als eine Triketondikarbonsäure, zumal das kleinere Molekulargewicht der ersteren ein bequemerer Umkristallisieren des Azyloxyproduktes erwarten ließ.

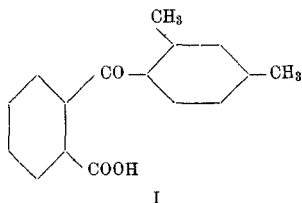
Der Weg zur Synthese der gewünschten Trimethyltriphenylmethantriketone-monokarbonsäure war uns schon durch eine Arbeit von R. WEISS und J. G. REICHEL² gewiesen. Diese Autoren gewannen durch Einwirkung von *o*-Tolylmagnesiumbromid auf Benzoyl-*o*-benzoesäure in glatter Reaktion das Phenyl-*o*-tolylphthalid.

In Anlehnung an diese Methode brachten wir die nach Angaben F. MEYERS³ dargestellte *m*-Xyloyl-*o*-benzoesäure (I) mit *o*-Tolylmagnesiumbromid zur Reaktion, wobei analog dem oben

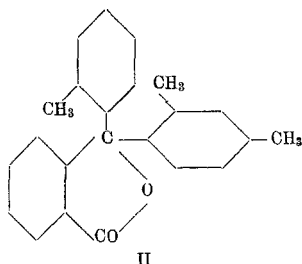
¹ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 307 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 281.

² Monatsh. Chem. 53—54, 1929, S. 187 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Supplement 1929, S. 187 ff.

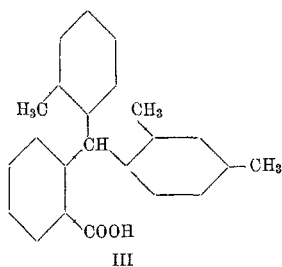
³ Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 637.



erwähnten Falle das *m*-Xylyl-*o*-tolyl-phthalid $C_{23}H_{20}O_2$ (II) entstand, das, aus Eisessig umgelöst, tonnenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 185° lieferte.

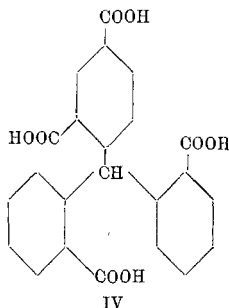


3%iges Natriumamalgam in alkoholischer Lösung reduzierte das Phthalid zum *m*-Xylyl-*o*-toluol-phthalin $C_{23}H_{22}O_2$ (III), das aus Eisessig in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt $222\text{--}223^\circ$ kristallisiert.



Charakterisiert wurde diese Säure durch ihren Methylester $C_{24}H_{24}O_2$, der aus ihr durch Einwirkung von Diazomethan in absolut-ätherischer Lösung dargestellt wurde. Aus seiner heiß-gesättigten Lösung in absolutem Methylalkohol fällt der Körper beim Erkalten in farblosen Blättchen aus, die bei $73\text{--}75^\circ$ schmelzen.

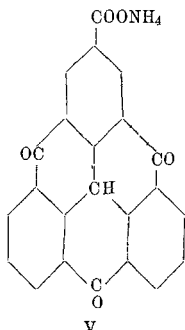
Durch Oxydation des in verdünntem Alkali gelösten Phthalins (III) mit Kaliumpermanganat erhielten wir die Triphenylmethan-2, 2', 2'', 4-tetrakarbonsäure $C_{23}H_{16}O_8$ (IV), die aus ihrer alkalischen Lösung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure pulverig ausfällt.



Aus 50%igem Alkohol resultierten sechseckige, blättchenförmige Kristalle, die bei 144° schmolzen. Der verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkt der Verbindung ließ das Vorliegen eines kristallwasserhaltigen Produktes vermuten. Beim Trocknen der Verbindung im Vakuum bei 100° nahm das Gewicht desselben um zirka 4% ab.

Auch von dieser Säure wurde der Methylester $C_{27}H_{24}O_8$ zur weiteren Charakterisierung dargestellt. Er entstand in absolutätherischer Lösung beim Zusammenbringen mit Diazomethan und ergab aus absolutem Methylalkohol farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 126°.

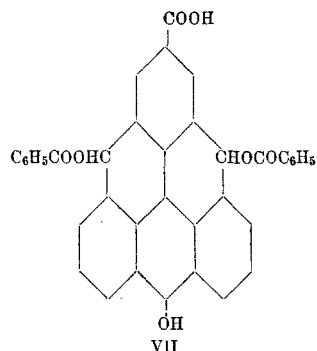
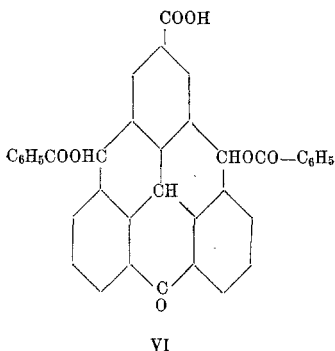
Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß spaltete die Tetrakarbonsäure drei Moleküle Wasser ab, wobei sich die Lösung dunkelblau färbte. Also auch hier erfolgte der dreifache Ringschluß mit der in allen analogen Fällen konstatierten Leichtigkeit. Beim Eingießen des Reaktionsgemenges in Wasser schied sich das Kondensationsprodukt in dunkelblauen amorphen Flocken ab. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich und löst sich mit tiefblauer Farbe in wässrigen Alkalien und konzentrierter Schwefelsäure. Leider ließ es sich nicht in den kristallisierten Zustand überführen. Jedoch gelang es uns, sein Ammoniumsalz zur Kristallisation zu bringen und die bei seiner Analyse erhaltenen Resultate stimmen mit den für seine Formel $C_{23}H_{13}O_5N$ berechneten Werten überein.



Das oben erwähnte Verhalten der Trimethyltriphenylmethantriketondikarbonsäuren gegenüber Reduktionsmitteln zeigte auch unsere Monokarbonsäure (V). Durch einen Vorversuch hatten wir uns davon überzeugt, daß sowohl die alkalische Lösung der reduzierten Säure wie auch das durch Säuren ausgefällte Reduktionsprodukt bei Luftzutritt rasch wieder oxydiert werden. Es war daher notwendig, unter Luftausschluß zu arbeiten und das Reaktionsprodukt durch Azylierung beständig zu machen. Wir füllten die wässerig-alkalische Lösung der Triketonmonokarbonsäure in ein Schlenkrohr, fügten Zinkstaub hinzu und brachten eine Filtriervorrichtung an, ähnlich der, die SCHLENK für das Arbeiten mit Metallalkylen empfohlen hat. Nachdem die Luft durch Wasserstoff vertrieben war, wurde die Reduktion durch Erhitzen des Gemenges auf dem Wasserbad durchgeführt. Hierbei nahm die anfänglich blaue Lösung allmählich eine goldgelbe Färbung an. Auf die unter Wasserstoffdurchleiten filtrierte Lösung ließen wir unter Kühlung einen Überschuß von Benzoylchlorid einwirken, wobei sich unter vollständiger Entfärbung der Lösung orangegelbe Flocken abschieden. Die von der mitgefällten Benzoesäure befreite Verbindung ergab, aus Anisol umgelöst, gelbbraune Prismen. Beim Erwärmen im Schmelzpunktröhrchen im ROTHSCHEM Apparat färbte sich die Verbindung allmählich blau, bevor noch Schmelzen eintrat.

Die Analyse ergab einen Gehalt von 76·47% C und 4·28% H; diese Werte lassen das Vorliegen einer Verbindung der Zusammensetzung $C_{37}H_{22}O_7$ wahrscheinlich erscheinen, die 76·79% C und 3·84% H enthält.

Die Einwirkung des Zinks in alkalischer Lösung auf die Triketonmonokarbonsäure hatte also eine Umwandlung zweier Ketongruppen in sekundär-alkoholische Hydroxylgruppen zur Folge und bei der nachfolgenden Azylierung traten zwei Benzoylreste in das Reduktionsprodukt ein (VI oder VII).



In dieser Konstitutionsformel ist die Haftstelle einer Benzoylgruppe und die Stellung des phenolischen Mittelringes zur Karboxylgruppe willkürlich angenommen worden. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die hier festgestellten Verhältnisse in vollem Einklang mit den Erfahrungen stehen, die bei den Reduktionen des Trimethyltriphenylmethantriketons gesammelt wurden und über die später berichtet werden wird.

Entsprechend der freien Karboxylgruppe ist die Verbindung in wässrigen Alkalien löslich, doch oxydiert sie sich bei Luftzutritt bald wieder zu einem blauen Produkt.

Versuchsteil.

m-Xylyl-*o*-tolyl-phthalid (II).

Eine absolut ätherische Lösung von *o*-Tolylmagnesiumbromid, bereitet aus 20 g *o*-Bromtoluol und 3 g Magnesium, wurde mit einer absolut benzolischen Lösung von 14 g *m*-Xyloyl-*o*-benzoesäure unter Wasserkühlung vereinigt. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde das gelbe Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure unter Kühlung zersetzt, die ätherisch-benzolische Schichte abgetrennt⁴ und das Lösungsmittel verdampft. Das zurückbleibende Öl wurde zur Entfernung des als Nebenprodukt entstandenen Ditolyls mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge extrahiert, um die nicht umgesetzte Xyloylbenzoesäure zu eliminieren. Das getrocknete Produkt ergab, aus Eisessig umkristallisiert, farblose, tonnenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 185°. Ausbeute 15% der Theorie.

0.1534 g Substanz gaben 0.4721 g CO₂ und 0.0818 g H₂O.

Ber. für C₂₃H₂₀O₂: C 84.10, H 6.14%.

Gef.: C 83.93, H 5.97%.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit roter Farbe.

m-Xylyl-*o*-toluol-phthalin (III).

Eine kochende alkoholische Lösung von 2.1 g *m*-Xylyl-*o*-tolyl-phthalid wurde mit 30 g 3%igem Natriumamalgam auf dem

⁴ An dieser Stelle wurde das Phthalid manchmal sofort kristallisiert erhalten.

Wasserbade erhitzt. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Aus dieser Lösung schied sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein weißes flockiges Produkt ab, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Eisessig farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 222—223° lieferte. Ausbeute 80—90% der Theorie.

0·1515 *g* Substanz gaben 0·4632 *g* CO₂ und 0·0860 *g* H₂O.

Ber. für C₂₃H₂₂O₂: C 83·59, H 6·72%.

Gef.: C 83·39, H 6·35%.

m-Xylol-*o*-toluol-phthalinmethylester.

0·9 *g* Phthalin wurden in 50 *cm*³ absolutem Äther gelöst und durch Einleiten von Diazomethan (bereitet aus 1·5 *cm*³ Nitrosomethylurethan) verestert. Nach zwölfstündigem Stehen der ätherischen Lösung wurde diese noch eine Stunde am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, der Äther abgedampft und der Rückstand aus absolutem Methylalkohol umkristallisiert. Beim Erkalten fielen farblose Kristalle aus, die den Schmelzpunkt 73—75° zeigten. Ausbeute fast theoretisch.

0·1501 *g* Substanz gaben 0·4609 *g* CO₂ und 0·0929 *g* H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₄O₂: C 83·67, H 7·03%.

Gef.: C 83·75, H 6·93%.

Triphenylmethan-2, 2', 2'', 4-tetrakarbonsäure
(IV).

Eine Auflösung von 1 *g* Phthalin in 3 *g* Natriumkarbonat und 150 *cm*³ Wasser wurde mit 3·5 *g* Kaliumpermanganat versetzt und 16 Stunden am Wasserbad erhitzt. Nach der Reduktion des überschüssigen Kaliumpermanganats mit etwas Alkohol ergab die vom gebildeten Braunstein abfiltrierte und eingeeengte Lösung beim Fällen mit verdünnter Salzsäure einen weißen Körper. Zur weiteren Reinigung wurde seine alkoholische Lösung mit heißem Wasser versetzt, wobei er zuerst ölig ausfiel und nach einigem Stehen in den kristallisierten Zustand überging. Dreimal in dieser Weise behandelt, schmolz die Säure bei 144°. Ausbeute 80% der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet, wobei eine Gewichtsabnahme von 3·87% konstatiert wurde.

0·1480 *g* Substanz gaben 0·3550 *g* CO₂ und 0·0520 *g* H₂O.

Ber. für C₂₃H₁₆O₈: C 65·69, H 3·84%.

Gef.: C 65·42, H 3·93%.

Triphenylmethan-2, 2', 2'', 4-tetrakarbonsäure-
tetramethylester.

In eine Lösung von 1·3 g Tetrakarbonsäure in 50 cm³ absolutem Äther leiteten wir Diazomethan (bereitet aus 5 cm³ Nitrosomethylurethan) ein und ließen das Gemenge zwölf Stunden stehen. Hierauf wurde durch kurzes Erhitzen unter Rückfluß die Reaktion vollendet, das Lösungsmittel vertrieben und schließlich der Rückstand aus absolutem Methylalkohol umgelöst. Es resultierten farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 126°. Ausbeute fast theoretisch.

0·1535 g Substanz gaben 0·3835 g CO₂ und 0·0706 g H₂O,

Ber. für C₂₇H₂₄O₈: C 68·04, H 5·08%.

Gef.: C 68·14, H 5·15%.

Trimethylen-triphenylmethan-triketon-4-monokarbonsäure (Ammoniumsalz, V).

4 g Tetrakarbonsäure, in 20 cm³ konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlämmt, lösten sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß, wobei intensive Blaufärbung auftrat. Die wieder erkaltete Lösung ergab beim Eingießen in Wasser eine dunkelblaue, amorphe Fällung. Da alle Kristallisationsversuche vergeblich waren, wurde die Säure in verdünntem Ammoniak gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert und das Filtrat eingedampft, wobei sich das Ammoniumsalz in verfilzten Nadeln abschied. Nach dreimaligem Umlösen aus Ammoniak und darauffolgendem Einengen wurde die Substanz analysiert. Ausbeute 90% der Theorie an roher Triketonmonokarbonsäure.

0·1509 g Substanz gaben 0·4009 g CO₂ und 0·0461 g H₂O

4·180 mg „ „ „ 0·1348 cm³ N (710 mm und 24°).

Ber. für C₃₃H₁₃O₅N: C 72·04, H 3·42, N 3·66%.

Gef.: C 72·46, H 3·42, N 3·46%.

Trimethylen-triphenylmethan-keto-di-
[benzoyl-oxy]-karbonsäure (VI oder VII).

Ein mit einer Auflösung von 0·4 g Triketonmonokarbonsäure in 20 cm³ 10%iger Natronlauge und mit 0·9 g Zinkstaub beschicktes Schlenkrohr wurde mit einer Filtriervorrichtung versehen und nach dem vollständigen Vertreiben der Luft durch Wasserstoff auf dem Wasserbad erwärmt. Die anfänglich blaue Farbe der Lösung hellte sich allmählich auf und ging schließlich in Goldgelb

über. Die unter weiterem Durchleiten von Wasserstoff in ein zweites Schlenkrohr filtrierte Lösung wurde unter Kühlung mit ungefähr 4 cm^3 Benzoylchlorid versetzt und lebhaft geschüttelt, wobei sich unter Entfärbung der Lösung ein orangefarbiges Körpergemenge abschied. Der abgesaugte Niederschlag wurde dreimal mit heißer Salzsäure (1 : 1) ausgekocht, um eventuell mitgerissenes Zink in Lösung zu bringen, und mit Alkohol zwecks Entfernung der anhaftenden Benzoesäure erschöpfend extrahiert. Die getrocknete Verbindung kristallisierte aus Anisol in gelbbraunen Prismen, die sich beim Erwärmen im Schmelzpunktapparat unter Blaufärbung zersetzen.

4·135 *mg* Substanz gaben 11·595 *mg* CO_2 und 1·585 *mg* H_2O .

Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{O}_7$: C 76·79, H 3·84 %.

Gef.: C 76·47, H 4·28 %.
