

Über die Kondensation des α, α' -Diphenyl- β, β' -benzofurans mit ungesättigten Verbindungen

(I. Mitteilung)

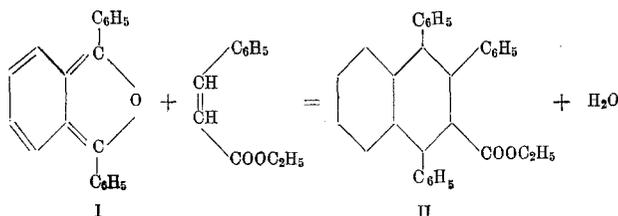
Von

RICHARD WEISS und A. BELLER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1932)

Zu Vergleichszwecken benötigten wir eine größere Anzahl von Polyphenylderivaten des Naphthalins, in welchen die Stellung der Phenylgruppen eindeutig bestimmt ist. Die Arbeiten von O. DIELS und K. ALDER über die Anlagerung von Äthylenverbindungen an Diene wiesen uns einen aussichtsreichen, neuen Weg zur Erlangung der von uns gewünschten Körper. Es war nach den Erfahrungen dieser Autoren zu erwarten, daß das durch A. GUYOT und J. CATEL¹ leicht zugänglich gemachte α, α' -Diphenyl- β, β' -benzofuron (I) mit Zimtsäureäthylester reagiert. Diese Annahme erwies sich auch als richtig. In Gegenwart von Chlorwasserstoff erhielten wir aus diesen Verbindungen den 1,2,4-Triphenyl-naphthalin-3-karbonsäureäthylester (II), über dessen Struktur die Synthese jede Ungewißheit ausschließt. Die Anwendung von Chlorwasserstoff war für den glatten Verlauf der Reaktion notwendig.



Alle Bemühungen, den Ester nach den üblichen Methoden zu verseifen, blieben erfolglos. Die starke sterische Behinderung der Karbäthoxylgruppe ließ ja auch eine beträchtliche Reaktions-trägheit des Produktes voraussehen. Wir waren daher gezwungen, ein sehr wirksames Verseifungsmittel anzuwenden. Als sol-

¹ GUYOT, CATEL, Bl. [3] 35, 1906, S. 1127.

ches benutzten wir das von WEISHUT² angegebene Gemenge von Jodwasserstoffsäure und Phenol. Mit diesen Reagenzien erzielten wir zwar eine Umsetzung, jedoch trat nicht bloß Verseifung ein, vielmehr entstand ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{20}$, der seine Entstehung offenbar einer Wasserabspaltung aus der intermediär entstandenen Säure und der darauffolgenden Reduktion verdankt.

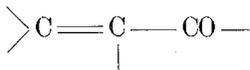


Die Darstellung eines Ketons von der in der vorerwähnten Reaktionsfolge angenommenen Zusammensetzung gelang uns ohne Schwierigkeit durch Behandeln des Esters mit konzentrierter Schwefelsäure.

Es war nur noch zu entscheiden, ob in der letzterwähnten Verbindung der Ringschluß in der gleichen Richtung eingetreten war wie der, welcher zur Bildung des Kohlenwasserstoffes führte und welcher der beiden der Karbäthoxygruppe benachbarten Phenylreste zur Alkoholabspaltung herangezogen wurde.

Diese Frage konnte eindeutig durch eine Kondensation des α, α' -Diphenyl- β, β' -benzofurans (I) mit Inden gelöst werden. Die beiden Komponenten reagierten in Gegenwart von Salzsäure unter Bildung des 1, 4-Diphenyl-2, 3-benzofluorens (III), das sich mit dem durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phenol auf den Ester (II) erhaltenen Kohlenwasserstoff als identisch erwies.

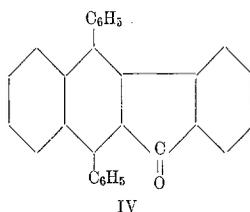
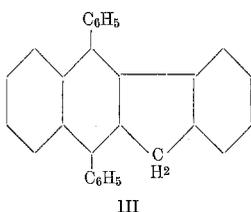
DIELS hat bisher in seinen zahlreichen Arbeiten nur Anlagerungen solcher Äthylenverbindungen an Diene durchgeführt, die in α -Stellung zur Äthylengruppe mindestens eine Carbonylgruppe aufwiesen.



Durch die hier mitgeteilte Reaktion wurde der Beweis erbracht, daß auch geeignete Kohlenwasserstoffe das gleiche Verhalten gegenüber den Dienen zeigen. Es ist somit der Anwendungsbereich dieser Anlagerungsreaktionen beträchtlich erweitert worden.

Durch Oxydation führten wir den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{20}$ in ein Keton über, das die gleichen Eigenschaften aufwies wie das aus dem Ester (II) erhaltene. Hiedurch ist seine Struktur als die eines 1, 4-Diphenyl-2, 3-benzofluorenon (IV) erwiesen.

² F. WEISHUT, Monatsh. f. Chem. 33, 1912, S 1165, bzw. Sitzb. Ak Wiss. Wien (Iib) 121, 1912, S. 1165.



Versuchsteil.

1, 2, 4 - Triphenylnaphthalin-3-karbonsäure-äthylester (II).

Eine absolut alkoholische Lösung von 5 g α, α' -Diphenyl- β, β' -benzofuran und 3 g Zimtsäureäthylester wurde mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und hierauf unter weiterem Durchleiten des Salzsäuregases eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich ein öliges Produkt abschied. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ergab der Rückstand aus Alkohol farblose würfelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 138—140°. Auch Eisessig kann für das Umlösen verwendet werden. Ausbeute 80% der Theorie.

0·1382 g Substanz gaben 0·4390 g CO₂ und 0·0690 g H₂O

0·2078 g „ „ „ 0·1136 g AgJ.

Ber. für C₃₁H₂₄O₂: C 86·88, H 5·65, OC₂H₅ 10·51%.

Gef. C 86·63, H 5·59, OC₂H₅ 10·49%.

1, 4 - Diphenyl-2, 3 - benzofluoren (III).

1·5 g des Esters (II) wurden mit einem Gemenge von 3 g Phenol und 10 cm³ Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. = 1·7) einhalb Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt. Das wiedererkaltete Gemenge schied beim Eingießen in Wasser einen gelblichen Niederschlag aus, dem ölige Teile anhafteten. Der durch verdünnte Natronlauge vom Phenol befreite Körper lieferte, aus Xylol umgelöst, farblose Kristalle, die bei 199° schmolzen. Es empfiehlt sich, zur Xylollösung etwas absoluten Alkohol hinzuzufügen. Ausbeute 0·5 g.

0·1016 g Substanz gaben 0·3517 g CO₂ und 0·0520 g H₂O.

Ber. für C₂₉H₂₀: C 94·53, H 5·47%.

Gef.: C 94·41, H 5·73%.

1, 4 - Diphenyl-2, 3 - benzofluoren-9-one (IV).

Beim Stehenlassen einer Aufschlammung von 2 g Ester (II) in 15 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unter Feuchtigkeitsaus-

schluß ging derselbe allmählich in Lösung und nach 6 Stunden war kein Bodenkörper mehr vorhanden. Die in Wasser gegossene Lösung ergab einen gelben Niederschlag, der aus Eisessig gelbe Nadeln abschied, die sich bei 208° verflüssigten. Ausbeute 60% der Theorie.

0·1343 g Substanz gaben 0·4487 g CO₂ und 0·0624 g H₂O.

Ber. für C₂₉H₁₈O: C 91·08, H 4·75%.

Gef.: C 91·12, H 5·20%.

1, 4 - D i p h e n y l - 2, 3 - b e n z o f l u o r e n (III).

Ein Gemenge von 5 g α, α' -Diphenyl- β, β' -benzofuran und 2·5 g Inden wurde in der bei der Bereitung des 1, 2, 4-Triphenyl-naphthalin-3-karbonsäureäthylesters angegebenen Weise behandelt. Das so erhaltene Produkt ergab aus Xylol farblose Kristalle, die bei 199° schmolzen. Mit dem aus dem Ester erhaltenen Kohlenwasserstoff gemischt, zeigte die Verbindung keine Schmelzpunkts-erniedrigung. Ausbeute 70% der Theorie.

0·1267 g Substanz gaben 0·4394 g CO₂ und 0·0653 g H₂O.

Ber. für C₂₉H₂₀: C 94·53, H 5·47%.

Gef.: C 94·58, H 5·77%.

O x y d a t i o n d e s 1, 4 - D i p h e n y l - 2, 3 - b e n z o f l u o r e n s z u m 1, 4 - D i p h e n y l - 2, 3 - b e n z o f l u o r e n o n.

2 g Kohlenwasserstoff wurden, in 70 cm³ Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 1 g Natriumbichromat in Eisessig versetzt und hierauf unter Rückfluß bis zur Grünfärbung gekocht. Das wieder-erkaltete Reaktionsgemisch schied beim Eingießen in Wasser das Fluorenon in gelben Flocken ab. Beim Umkristallisieren aus Eisessig erhielten wir gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 208°. Eine Mischung mit dem aus dem Ester (II) gewonnenen Keton schmolz bei der gleichen Temperatur. Ausbeute fast theoretisch.

0·1283 g Substanz gaben 0·4312 g CO₂ und 0·0560 g H₂O.

Ber. für C₂₉H₁₈O: C 91·08, H 4·75%.

Gef.: C 91·66, H 4·88%.