

Über die Einwirkung des Benzylmagnesiumchlorids auf das Benzalphthalid

II. Die Darstellung des *o*-Phenylen-bis-(phenylglyoxals)

Von

RICHARD WEISS und CARLO ALBERTI

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

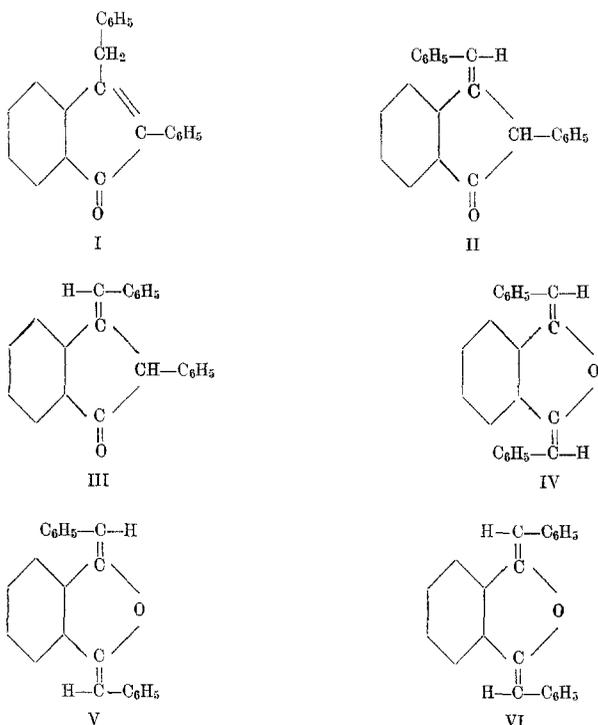
(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1931)

Vor einigen Jahren berichteten R. WEISS, K. GROBSTEIN und R. SAUERMANN¹ über die Einwirkung des Benzylmagnesiumchlorids auf das Benzalphthalid. Es gelang ihnen, aus dem bei dieser Reaktion entstehenden Körpergemenge *drei* Verbindungen zu isolieren. Eine, welche die Zusammensetzung $C_{29}H_{24}O$ aufwies, wurde als Dibenzylbenzalphan erkannt. Die beiden anderen sind isomer und besitzen die Bruttoformel $C_{22}H_{16}O$. Von diesen letzteren bildet die in überwiegender Menge entstehende derbe orangegelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 135° , während die in weniger guter Ausbeute auftretende in schwefelgelben Nadeln kristallisiert, die sich bei 159° verflüssigen. Die Trennung dieser Produkte erforderte große Mühe und war stets mit beträchtlichen Substanzverlusten verbunden. Um aber nach Belieben die Bildung des einen oder des anderen Isomeren veranlassen zu können, war noch eine genauere Kenntnis ihrer Entstehungsbedingungen notwendig. Nach mehreren Versuchen beherrschten wir die Reaktion so weit, daß wir sie willkürlich nach zwei verschiedenen Richtungen einstellen konnten. Wurde das Benzalphthalid mit dem Benzylmagnesiumchlorid unter Eiskühlung und mechanischer Rührung vereinigt und das Reaktionsgemenge bald darauf zersetzt, so entstand neben dem Dibenzylbenzalphan stets nur die bei 159° schmelzende Verbindung, die sich durch Umkristallisieren leicht rein erhalten ließ. Das Arbeiten ohne Kühlung oder Stehenlassen des Reaktionsgemenges über Nacht führte immer zur Bildung des orangegelben Körpers vom Schmelzpunkt 135° , während das Erscheinen des anderen Isomeren unterblieb.

In der vorerwähnten Veröffentlichung wurde auch schon darauf hingewiesen, daß der bei 135° schmelzende Körper durch

¹ Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 301.

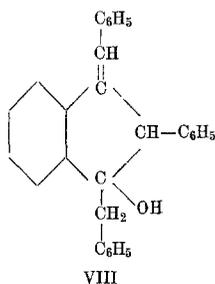
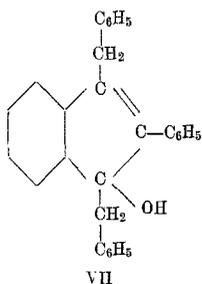
Behandlung mit Bromwasserstoff in Eisessig in eine isomere Verbindung übergeht, deren lichtgelbe Kristalle bei 165° schmelzen. Es wurden auch damals schon Konstitutionsformeln angenommen, deren Richtigkeit durch die neu gesammelten Tatsachen bestätigt wird. Aus dem angegebenen Ausgangsmaterial läßt die Theorie die Bildung der sechs folgenden Körper (I—VI) der Zusammen-



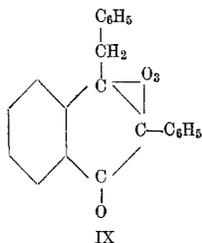
setzung $C_{22}H_{16}O$ möglich erscheinen. Die Verteilung unserer Produkte auf diese Formeln gelang auf Grund folgender Erwägungen:

Dem Benzylmagnesiumchlorid gegenüber erwiesen sich die bei 135° und 165° schmelzenden Körper als reaktionsfähig. Der letztere lieferte mit diesem Reagens eine amorphe Masse, aus der sich kein definiertes Produkt isolieren ließ. Der erstere ergab bei der gleichen Behandlung eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{29}H_{24}O$, die nach mehrfachem Umkristallisieren von 143 bis 148° schmolz. Durch Darstellung eines Azetylderivates konnte in ihr das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe festgestellt werden. Nach diesem Verhalten muß man annehmen, daß die Verbindung vom Schmelzpunkt 135° und ihr Umwandlungs-

produkt der Indonklasse angehören. Dem durch die GRIGNARDSCHE Reaktion erhaltenen Produkt kommt dann eine der beiden folgenden Strukturformeln (VII oder VIII) zu.



Die Ozonisierung unserer Produkte ermöglichte eine weitere Unterscheidung. Der orangegelbe Körper vom Schmelzpunkt 135° lieferte, mit Ozon in der üblichen Weise behandelt, in guter Ausbeute ein in farblosen Nadeln kristallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 176—177° und der Zusammensetzung $C_{22}H_{16}O_4$. Bei der Einwirkung von wässrigem Natriumhydroxyd konnte als Zersetzungsprodukt nur Desoxybenzoin-*o*-karbonsäure gefaßt werden. Nach diesem Ergebnis kann es nur die folgende Konstitution IX besitzen, die allein die Aufspaltung zur Desoxybenzoin-



o-karbonsäure erklärt.

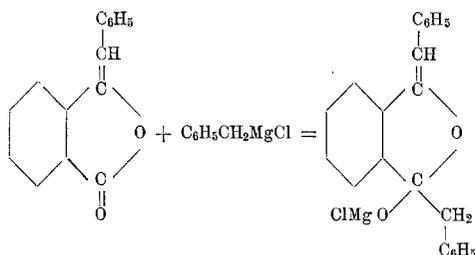
Die Verbindung vom Schmelzpunkt 135° muß daher mit dem 2-Phenyl-3-benzyl-indon I identisch sein.

Sein Umwandlungsprodukt lieferte, mit Ozon behandelt, bloß eine amorphe Masse, aus der sich mit wässrigem Alkali Benzoesäure entziehen ließ. Dieses Verhalten und die Tatsache, daß es das gleiche Bromderivat liefert wie seine Muttersubstanz, lassen es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß dieser Verbindung eine der beiden Formeln II oder III zuzuerkennen ist.

Die bei 159° schmelzende Verbindung $C_{22}H_{16}O$ zeigte sich gegen Benzylmagnesiumchlorid vollkommen indifferent und ergab nach der Behandlung mit Ozon Phthalsäureanhydrid. Dar-

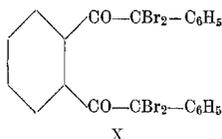
aus folgt, daß in ihr eines der drei stereoisomeren Dibenzalphthalane erhalten wurde und die weiteren Umwandlungen, die mit ihr vorgenommen wurden, stehen mit dieser Annahme in vollem Einklang.

Nach diesen Erfahrungen lagert sich zuerst das Benzylmagnesiumchlorid in normaler Weise an das Benzalphthalid an.



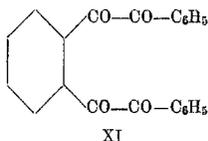
Bei tiefer Temperatur und in kurzer Zeit erfolgt keine weitere Veränderung und das so entstandene Umsetzungsprodukt liefert, mit Säuren versetzt, ein Dibenzalphthalan (IV—VI). Bei längerem Stehen oder bei erhöhter Temperatur erleidet das in der ersten Reaktionsstufe gebildete Produkt offenbar eine derartige Veränderung, daß es beim Ansäuern in 2-Phenyl-3-benzylindon übergeht. Die Art der Zersetzung des Reaktionsgemenges hat jedoch, wie wir uns durch viele Versuche überzeugten, keinen Einfluß auf die Bildung der verschiedenen isomeren Körper.

Da nun das Dibenzalphthalan leicht in genügender Menge erhältlich war, konnten wir seine Reaktionsfähigkeit gegen Brom untersuchen. Wie zu erwarten war, reagierte es, in Chloroform gelöst, sehr lebhaft mit diesem Element, wobei Bromwasserstoffentwicklung beobachtet wurde. Das entstandene Produkt bildete farblose Kristalle, die sich zwischen 104—105° zersetzten. Die bei seiner Analyse erhaltenen Werte stimmten mit den für die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_4$ berechneten überein. Das Dibenzalphthalan wurde also durch Brom in das *o*-Phenylen-bis-(dibromphenylazetyl) X umgewandelt.



In dieser Verbindung ist das Brom nur sehr locker gebunden und Erhitzen mit Alkohol genügt, um es durch Sauer-

stoff zu ersetzen, wobei das *o*-Phenylen-bis-(phenylglyoxal) $C_{22}H_{14}O_4$ (XI) entsteht.



Die Isolierung dieses Tetraketons bereitete anfangs Schwierigkeiten, doch gelang seine Reindarstellung, als wir wahrnahmen, daß es mit Hydrazin eine Additionsverbindung bildet, die beim bloßen Umlösen aus Alkohol wieder in ihre Komponenten zerfällt. So gereinigt, kristallisiert das Produkt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 137—139°.

Wir danken der Akademie der Wissenschaften in Wien für die Unterstützung aus der CZERMAK-Erbenschaft, die uns die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Versuchsteil.

Darstellung des Dibenzalpthalans.

Eine aus 10 g Benzylchlorid und 2 g Magnesium bereitete ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid wurde unter Eiskühlung und mechanischer Rührung zu einer Lösung von 12.5 g Benzalpthalid in Toluol hinzutropfen gelassen. Jeder einfallende Tropfen erzeugte einen rotbraunen Niederschlag, dessen Farbe beim Vermengen in helles Gelb überging. Nach 2—3stündigem Rühren unter ununterbrochener Kühlung zersetzten wir das Reaktionsgemenge mit Eis und Salzsäure. Der durch Wasserdampfdestillation gereinigte Abdampfrückstand der toluolisch-ätherischen Schichte ergab, aus Eisessig mehrmals umkristallisiert, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 159°. Ausbeute 2 g.

Läßt man das Reaktionsgemenge über Nacht stehen oder fügt man das Benzylmagnesiumchlorid ohne zu kühlen zum Benzalpthalid hinzu, so resultiert als Endprodukt bei der gleichen Aufarbeitung 2-Phenyl-3-benzyl-indon.

1, 3 - D i b e n z y l - 2 - p h e n y l - 1 - o x y - i n d e n (VII) ².

Zu einer Lösung von 3 g 2-Phenyl-3-benzyl-indon wurde eine aus 3 g Benzylchlorid hergestellte ätherische Lösung von

² Dieses Produkt und sein Azetylderivat wurden von Herrn E. MANDLER dargestellt.

Benzylmagnesiumchlorid hinzugefügt. Nach längerem Kochen zersetzten wir das Reaktionsgemenge mit verdünnter Salzsäure. Durch die übliche Aufarbeitung der ätherischen Schichte ließ sich ein Produkt isolieren, das, aus Eisessig und Alkohol umgelöst, Kristalle vom Schmelzpunkt 143—148° lieferte.

0·1563 g Substanz gaben 0·5146 g CO₂ und 0·0862 g H₂O.

Ber. für C₂₉H₂₄O: C 89·65, H 6·23%.

Gef.: C 89·79, H 6·17%.

1, 3 - D i b e n z y l - 2 - p h e n y l - 1 - a z e t o x y - i n d e n .

1 g des Indenderivates VII wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Die wiedererkaltete Lösung schied beim Zersetzen mit Wasser einen festen Körper ab, der, aus Alkohol umkristallisiert, von 129—130° schmolz.

0·1588 g Substanz gaben 0·5031 g CO₂ und 0·0894 g H₂O.

Ber. für C₃₁H₂₆O₂: C 86·47, H 6·09%.

Gef.: C 86·40, H 6·30%.

O z o n i s i e r u n g d e s 2 - P h e n y l - 3 - b e n z y l - i n d o n s .

In eine Lösung von 2 g Substanz in Chloroform wurde unter Eiskühlung ein aus trockener Luft erzeugter Ozonstrom geleitet, bis die starke orangegelbe Färbung vollkommen verblaßt war. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum unterhalb 30° kochten wir den Rückstand 20 Minuten mit wässrigem Natriumhydroxyd. Der ungelöst gebliebene Anteil ergab, aus Alkohol umkristallisiert, weiße Nadeln, die von 176—177° schmolzen.

0·1537 g Substanz gaben 0·4306 g CO₂ und 0·0622 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₆O₄: C 76·71, H 4·68%.

Gef.: C 76·41, H 4·53%.

Die wässerig-alkalische Lösung schied auf Zusatz von Salzsäure einen kristallinen Niederschlag ab, der, aus Wasser umkristallisiert und über Chlorkalzium getrocknet, bei 74—75° schmolz. Beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum verflüssigte sich die Säure. Diese Eigenschaften zeigten das Vorliegen von Desoxybenzoin-*o*-karbonsäure an.

O z o n i s i e r u n g d e s 2 - P h e n y l - 3 - b e n z a l - h y d r i n d o n s .

0·3 g des Hydrindons wurden in der soeben beschriebenen Weise ozonisiert. Der nach dem Vertreiben des Chloroforms ver-

bleibende Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die wässrige Schicht trübte sich beim Zusetzen von Salzsäure und gab an Äther die in ihr gelöste organische Verbindung ab, die, nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels aus Wasser umkristallisiert, von 121—122° schmolz. Eine Mischung mit Benzoesäure ergab keine Schmelzpunktsdepression. Der in Natronlauge unlösliche Anteil konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Ozonisierung des Dibenzalpthalans.

0.2 g Substanz wurden wie das 2-Phenyl-3-benzyl-indon in Chloroform mit Ozon behandelt. Beim Verdampfen des Lösungsmittels verblieb ein teilweise kristallisierter Rückstand, aus dem durch Verreiben mit Alkohol die amorphen Teile entfernt werden konnten. Die mittels Alkohols sorgfältig gereinigten Kristalle schmolzen bei 130°. Eine Mischung mit Phthalsäureanhydrid schmolz bei der gleichen Temperatur. Die Fluoreszeinprobe verlief positiv, wodurch die Aufspaltung des Dibenzalpthalans zu Phthalsäureanhydrid erwiesen war.

Bromierung des Dibenzalpthalans.

4.5 g Dibenzalpthalan wurden, in Chloroform gelöst, mit einer chloroformischen Lösung von 11.3 g Brom tropfenweise unter Eiskühlung und Schütteln versetzt, wobei Feuchtigkeit ferngehalten wurde. Nach zweistündigem Stehen unter Eiskühlung zersetzten wir das Gemenge mit Wasser und schüttelten mit schwefliger Säure bis zur vollständigen Reduktion des überschüssigen Broms. Die mit Wasser gewaschene und über geglühtem Natriumsulfat eine Stunde getrocknete Chloroformlösung hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen kristallinen Körper, der, aus einem Gemenge von viel Alkohol und wenig Benzol umgelöst, sich bei 104—105° zersetzte. Ausbeute 5.5 g.

0.1525 g Substanz gaben 0.2324 g CO₂ und 0.0318 g H₂O

0.1636 g „ „ 0.1878 g AgBr.

Ber. für C₂₂H₁₄O₂Br₄: C 41.92, H 2.24, Br 50.76%.

Gef.: C 41.56, H 2.33, Br 48.97%.

o-Phenylen-bis-(phenylglyoxal) (XI).

4 g der Tetrabromverbindung wurden mit Alkohol im Einschmelzrohr 4 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Zur Rei-

nigung verjagten wir aus dem gelben Rohrinhalt das Lösungsmittel, nahmen den Rückstand in Äther auf und schüttelten mit Natronlauge aus. Das beim Verdampfen des Äthers verbleibende Produkt zeigte keine Neigung zur Kristallisation. Seine Lösung in Alkohol schied beim Versetzen mit einem Überschuß an Hydrazinhydrat farblose, tafelförmige Kristalle ab, die, getrocknet, bei 210° schmolzen. Die Lösung dieser Verbindung in Alkohol färbt sich beim Erhitzen gelb und läßt beim Erkalten gelbe, nadelartige Kristalle ausfallen, die sich bei $137\text{--}139^{\circ}$ verflüssigen. Die Substanz ist stickstofffrei.

0·1297 g Substanz gaben 0·3672 g CO_2 und 0·0503 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$: C 77·17, H 4·12 %.

Gef.: C 77·21, H 4·34 %.

Das Tetraketon scheidet, in Alkohol gelöst, auf Zusatz von Hydrazinhydrat wieder die farblosen, tafelförmigen Kristalle vom Schmelzpunkt 210° ab.