

Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind

VII. Methylen-diphenylen-phenyl-methan-*o*-keton

Von

RICHARD WEISS und ERNEST KNAPP

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1932)

Unter den kondensierten Derivaten des Triphenyl-methans, die der eine von uns mit seinen Mitarbeitern darstellte, finden sich nur solche, in welchen die Benzolkerne in Orthostellung zum zentralen Kohlenstoffatom durch Atomgruppen miteinander verbunden sind.

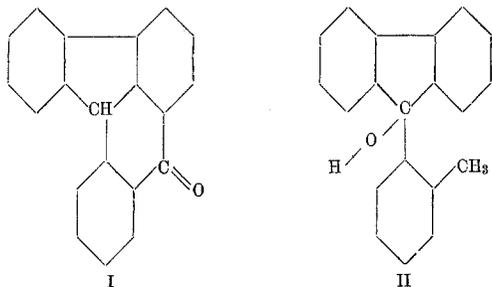
Ein Derivat dieser Körperklasse, in welchem der Ringschluß durch eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung der Phenylgruppen bewirkt wird, ist bisher noch nicht dargestellt worden.

Da zu erwarten war, daß der Ersatz eines Sechs-Ringes durch einen Fünf-Ring die Valenzrichtungen des zentralen Methan-Kohlenstoffatoms merklich beeinflußt und somit manche Änderungen gegenüber den Produkten, die nur Sechs-Ringe enthalten, auftreten werden, schien es uns der Mühe wert, die Darstellung eines solchen Produktes zu versuchen.

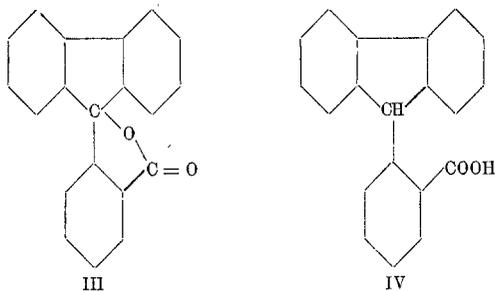
Zu den bisher gewonnenen kondensierten Ringsystemen gelangte man durch Wasserabspaltung aus Triphenylmethan-*o*-trikarbonsäuren bzw. Triphenylmethan-*o*-dikarbonsäuren. Da die direkte Verknüpfung zweier Phenylgruppen in einem Triphenylmethanderivat sicher mit Schwierigkeiten verbunden gewesen wäre, lag es nahe, von einem geeigneten Fluorenderivat auszugehen, dieses in ein Triphenylmethanderivat überzuführen und schließlich die Schließung der Sechs-Ringe in der bisher mit Erfolg von R. WEISS und seinen Mitarbeitern angewandten Weise vorzunehmen.

Zum einfachsten Vertreter dieser Anthrazen-Fluorenderivate, dem Methylen- -diphenylen-phenylmethan-*o*-keton I, gelangten wir vom Fluorenon ausgehend, aus welchem wir durch Einwirkung von *o*-Tolylmagnesiumbromid in befriedigender Ausbeute das 9-*o*-Tolyl-9-oxyfluoren II vom F. P. 121—123° erhielten.

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte durch Darstellung eines Azetylderivates.



Kaliumpermanganat oxydierte die Methylgruppe dieses Karbinols zur Karboxylgruppe, und bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemengeschied sich das *o*-Diphenylenphthalid III ab.



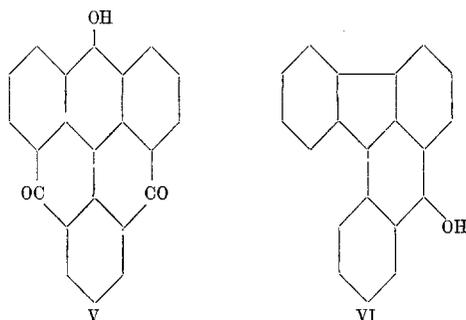
Natriumamalgam reduzierte das Laktone III zur 9-Phenylfluoren-2'-karbonsäure (*o*-Diphenylenphthalin) IV, die durch ihren Methyl-ester charakterisiert wurde.

Die Wasserabspaltung aus dem Phthalin IV bereitete beträchtliche Schwierigkeiten und konnte erst durch Anwendung von Phosphorperoxyd durchgeführt werden. Wir erhielten aus Xylol gelbbraune Kristalle, die sich bei 249° zersetzten. Die Analyse der Verbindung ergab Werte, die mit den für die Formel $C_{20}H_{12}O$ berechneten übereinstimmten. Hiedurch ist es erwiesen, daß dem Produkt die Konstitution eines Methylene-diphenylenphenylmethanketons I zukommt.

Die Bildung der kondensierten Systeme mit sechsgliedrigen Ringen aus Triphenylmethan-*o*-trikarbonsäuren erfolgt bei Anwendung fast aller wasserabspaltenden Reagenzien mit großer Leichtigkeit und ergibt gute Ausbeuten. Hingegen trat in dem hier beschriebenen Falle der Ringschluß nur bei Zuziehung von Phosphorperoxyd als Kondensationsmittel ein und lieferte überdies nur geringe Ausbeuten. Dies ist wohl auf die Anwesenheit des

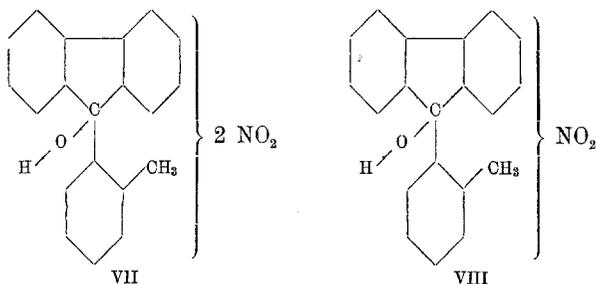
fünfgliedrigen Ringes zurückzuführen, der für die weitere Kondensation weniger günstige räumliche Bedingungen schafft als ein Sechsring.

R. WEISS und F. MÜLLER¹ haben durch die Darstellung eines Azylderivates festgestellt, daß sich das Trimethylentriphenylmethantriketon sehr leicht tautomer in ein Anthranolderivat V umwandelt.



Als wir aus dem Methylen-diphenylen-phenylmethanketon das analoge Azetylderivat darstellen wollten, erwies sich diese Verbindung dem Säurechlorid gegenüber als nicht reaktionsfähig. Dieses Verhalten erscheint dadurch verständlich, daß der ebene Bau des Anthranolderivates VI stärkere Spannungen aufweisen müßte als das räumlich konstituierte Keton I, während beim Trimethylentriphenylmethantriketon gerade das Gegenteil zutrifft.

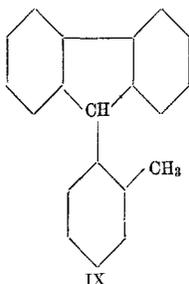
Die Umwandlung des 9-*o*-Tolyl-9-oxyfluorens in das *o*-Diphenylenphthalid gestaltete sich sehr zeitraubend und war mit großen Substanzverlusten verbunden. Wir trachteten daher, in das Karbinol eine Karboxylgruppe einzuführen, um durch die Alkali-löslichkeit der Verbindung günstigere Bedingungen für die Oxydation der Methylgruppe zu schaffen. Zu diesem Zweck behandelten wir das Karbinol mit rauchender Salpetersäure, wobei unter Anwendung verschiedener Reaktionsbedingungen ein Dinitro- VII



¹ Diese Versuche sind bisher noch nicht veröffentlicht worden.

oder Mononitroderivat VIII entstand. Ersteres schmolz bei 222° bis 223°, während sich das letztere bei 155—157° verflüssigte. Durch Reduktion mit Zinnchlorür ging das Mononitroprodukt in die entsprechende Aminoverbindung über. Unsere Bemühungen, in dieser Verbindung die Aminogruppe durch die Nitrilgruppe zu ersetzen, führten nicht zum Ziel.

Bei den ersten Einwirkungen des *o*-Tolylmagnesiumbromids



auf Fluorenon erhielten wir nicht das 9-*o*-Tolyl-9-oxyluoren, sondern den entsprechenden Kohlenwasserstoff, das 9-*o*-Tolyl-fluoren IX. Das durch Destillation gereinigte Produkt lieferte, aus Alkohol umgelöst, farblose Nadeln, die bei 129—130·5° schmolzen. Die Analyse zeigte, daß die Verbindung mit $\frac{1}{4}$ Mol Wasser kristallisiert. Es liegt also hier der seltene Fall vor, daß ein Kohlenwasserstoff Kristallwasser bindet. Um nachzuweisen, daß wirklich nur eine Additionsverbindung vorlag, kochten wir das analysenreine Produkt mit Natrium in absolutem Benzol. Nach dieser Behandlung schmolz es, aus Ligroin umkristallisiert, bei 133°. Die Analyse ergab Werte, die mit den für den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ berechneten übereinstimmten.

Zur weiteren Charakterisierung stellten wir daraus ein Mononitroderivat $C_{20}H_{15}O_2N$ dar, das aus Eisessig in schwachgelben Blättchen vom F. P. 156—157° kristallisierte.

Versuchsteil.

9-*o*-Tolyl-9-oxyluoren II.

Eine absolut ätherische Lösung von *o*-Tolylmagnesiumbromid, bereitet aus 50 g *o*-Bromtoluol und 7·4 g Magnesium, wurde zu einer Lösung von 35 g Fluorenon in absolutem Benzol unter Wasserkühlung hinzugefügt und das Reaktionsprodukt nach fünfständigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure unter Kühlung zersetzt. Sodann wurde die ätherisch-benzolische Lösung im Scheidetrichter abgetrennt, das Lösungsmittel

verdampft und das zurückbleibende Öl mit Wasserdampf destilliert, um das als Nebenprodukt entstandene Ditolyl sowie das nicht in Reaktion getretene Fluorenon zu entfernen. Der so erhaltene Destillationsrückstand wurde ausgeäthert, die ätherische Schichte mit geschmolzenem Chlorkalzium getrocknet und nach dem Vertreiben des Lösungsmittels der Rückstand aus 80%igem Alkohol umkristallisiert. Aus der wässerig-alkoholischen Lösung fiel der Körper beim Erkalten zuerst ölig aus und ging beim Anreiben in den kristallisierten Zustand über. Die schwach rosa gefärbten Kristalle schmolzen bei 121—123°.

Ausbeute 50% der Theorie.

0·1482 g Substanz gaben 0·4775 g CO₂ und 0·0759 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₆O: C 88·19, H 5·92%.

Gef.: C 87·87, H 5·73%.

9-o-Tolyl-9-azetyloxy-fluoren.

1·5 g 9-o-Tolyl-9-oxy-fluoren wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid und 3 g geschmolzenem Natriumazetat am Rückflußkühler vier Stunden erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Hierbei schied sich schließlich aus dem zersetzten Gemenge ein fester Körper ab, der aus Eisessig umgelöst wurde. Die farblosen Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 174—177°.

Ausbeute 75% der Theorie.

0·1510 g Substanz gaben 0·4655 g CO₂ und 0·0747 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₈O₂: C 84·04, H 5·77%.

Gef.: C 84·08, H 5·54%.

o-Diphenylenphthalid oder Lakton der 9-Oxy-9-phenylfluoren-2'-karbonsäure III.

Eine Aufschlammung von 0·5 g 9-o-Tolyl-9-oxy-fluoren in einer wässerig-alkalischen Lösung von 0·5 g Kaliumpermanganat wurde sieben Stunden am Rückflußkühler auf freier Flamme erhitzt und nachher das überschüssige Kaliumpermanganat mittels Wasserstoffsperoxyd reduziert. Das klare alkalische Filtrat ergab beim Zuffießen verdünnter Salzsäure ein weißes, amorphes Produkt, das zur Reinigung nochmals mit verdünntem Alkali behandelt wurde. Der in Lauge unlösliche Rückstand kristallisierte aus heißem Eisessig in farblosen Stäbchen vom Schmelzpunkt 226—229°. 30 g 9-o-Tolyl-9-oxy-fluoren ergaben 2 g Lakton.

0·1435 g Substanz gaben 0·4427 g CO₂ und 0·0602 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₂O₂: C 84·48, H 4·25%.

Gef.: C 84·14, H 4·69%.

9-Phenylfluoren-2'-karbonsäure IV.

Eine kochende alkoholische Lösung von 1·2 g *o*-Diphenylenphthalid wurde mit 30 g 3%igem Natriumamalgam auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit heißem Wasser ausgelaugt und die wässrige Lösung vom Quecksilber abgegossen. Das klare, erkaltete Filtrat ergab auf Zusatz verdünnter Salzsäure ein weißes flockiges Produkt, das aus Eisessig in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 243—246° kristallisierte.

Ausbeute 80% der Theorie.

0·1410 g Substanz gaben 0·43 18 g CO₂ und 0·0653 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₄O₂: C 83·88, H 4·93%.

Gef.: C 83·52, H 5·18%.

9-Phenylfluoren-2'-karbonsäuremethylester.

1 g Monokarbonsäure IV wurde in 50 cm³ absolutem Äther gelöst und durch Einleiten von Diazomethan verestert. Nach zwölfstündigem Stehen der ätherischen Lösung und Verdampfen des Lösungsmittels ergab der mit verdünnter Sodalösung behandelte Körper, aus absolutem Methylalkohol umgelöst, farblose Blättchen, die den Schmelzpunkt 112—114° zeigten.

Ausbeute 80% der Theorie.

0·1408 g Substanz gaben 0·4342 g CO₂ und 0·0710 g H₂O.

Ber. für C₂₁H₁₆O₂: C 83·96, H 5·37%.

Gef.: C 84·10, H 5·64%.

Methylen-diphenylen-phenyl-methanon I.

2 g 9-Phenylfluoren-2'-karbonsäure wurden in 100 cm³ absolutem Benzol gelöst und nach Zusatz von 14 g Phosphorpentoxyd 3—4 Stunden auf dem siedenden Wasserbade unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Hierauf destillierten wir das Lösungsmittel ab und behandelten das Reaktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge. Der Rückstand ergab nach dem Trocknen aus heißem Xylol gelbbraune langgezogene Prismen, die sich bei 249° zersetzten.

Ausbeute 16% der Theorie.

4·164 mg Substanz gaben 13·684 mg CO₂ und 1·730 mg H₂O².

Ber. für C₂₀H₁₂O: C 89·52, H 4·51%.

Gef.: C 89·62, H 4·64%.

Dinitro-9-*o*-tolyl-9-oxy-fluoren VII.

Eine Aufschlammung von 1 g 9-*o*-Tolyl-9-oxy-fluoren in 10 cm³ Eisessig wurde mit 6 cm³ rauchender Salpetersäure tropfen-

² Diese Analyse wurde von Herrn Dr. A. FRIEDRICH, Wien, ausgeführt.

weise unter Wasserkühlung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen schied sich auf Zusatz von Wasser ein Produkt ab, das aus Eisessig schwach gelb gefärbte Kristalle lieferte, die bei 222—223° schmolzen.

Ausbeute 50% der Theorie.

0·1428 g Substanz gaben 0·3477 g CO₂ und 0·0542 g H₂O.

0·2110 g „ „ 15·52 cm³ N bei 19° und 737 mm Hg.

Ber. für C₂₀H₁₄O₅N₂: C 66·28, H 3·90, N 7·74%.

Gef.: C 66·41, H 4·24, N 7·80%.

Mononitro-9-o-tolyl-9-oxy-fluoren VIII.

5 g 9-o-Tolyl-9-oxy-fluoren wurden in 100 cm³ kaltem Eisessig gelöst und wie oben unter Eiskühlung mit 25 cm³ rauchender Salpetersäure nitriert. Nach der gleichen Behandlung wie beim vorhergehenden Versuch erhielten wir durch Umlösen des Reaktionsproduktes aus 80%igem Alkohol schwachgelbe rhombische Kristalle vom Schmelzpunkt 155—157°.

Ausbeute 70% der Theorie.

0·1412 g Substanz gaben 0·3902 g CO₂ und 0·0593 g H₂O.

0·2168 g „ „ 8·2 cm³ N bei 14° und 746 mm Hg.

Ber. für C₂₀H₁₅O₃N: C 75·68, H 4·77, N 4·42%.

Gef.: C 75·37, H 4·70, N 4·42%.

Amino-9-o-tolyl-fluoren.

Eine siedende Lösung von 8 g Mononitro-9-o-tolyl-9-oxy-fluoren in 50 cm³ Eisessig wurde mit einer ebenfalls siedenden Lösung von 36·2 g Zinnchlorür in wenig konzentrierter Salzsäure vereinigt und bis fast zur Trockne eingedampft. Aus dem mit überschüssigem Ammoniak versetzten Rückstand schied sich auf Zufügung von gelbem Ammonsulfid das freie Amin ab. Das getrocknete Produkt lieferte aus absolutem Alkohol die freie Base in bräunlichen Kristallen vom Schmelzpunkt 131—134°.

Ausbeute 70% der Theorie.

0·1571 g Substanz gaben 0·5080 g CO₂ und 0·0890 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₇N: C 88·52, H 6·32%.

Gef.: C 88·19, H 6·34%.

Wurde nach der Reduktion des Mononitro-9-o-tolyl-9-oxy-fluorens mit Zinnchlorür das Reaktionsprodukt durch verdünnte Natronlauge unter Eiskühlung alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt, so erhielten wir nach dem Abdampfen des Lösungsmittels einen Körper, der nur als Chlorhydrat kristallisiert erhalten werden konnte. Als Kristallisationsmittel verwendeten wir absoluten, mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigten Methyl-

alkohol. Beim Erhitzen im Schmelzpunktapparat auf 200° trat Zersetzung ein.

Die Ausbeute war bei dieser Behandlungsweise bedeutend geringer.

0·1479 g Substanz gaben 0·4257 g CO₂ und 0·0775 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₈NCl: C 78·02, H 5·90%.

Gef.: C 78·50, H 5·86%.

9-o-Tolyfluoren IX.

Zu einer absolut ätherischen Lösung von 44 g Fluorenon wurde eine absolut ätherische Lösung von o-Tolylmagnesiumbromid, bereitet aus 66·5 g o-Bromtoluol und 9·4 g Magnesium, gegossen. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das gelbe Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure unter Kühlung zersetzt, die Ätherschicht im Scheidetrichter abgetrennt, das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Öl der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das so gewonnene Rohprodukt konnte erst nach einer Destillation im Vakuum, wobei es unter einem Druck von 12 mm Hg zwischen 205—220° überging, aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 129—130·5° erhalten werden.

Ausbeute 12% der Theorie.

0·1512 g Substanz gaben 0·5071 g CO₂ und 0·0866 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₆ 1/4 H₂O: C 92·08, H 6·38%.

Gef.: C 92·28, H 6·41%.

Um das Kristallwasser zu entfernen, wurde das analysenreine Produkt mit Natrium in absolutem Benzol am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Der aus absolutem Ligroin mehrmals umgelöste Körper schmolz nunmehr bei 133°.

0·1408 g Substanz gaben 0·4820 g CO₂ und 0·0772 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₆: C 93·71, H 6·29%.

Gef.: C 93·36, H 6·14%.

Nitro-9-o-Tolyfluoren.

1 g 9-o-Tolyfluoren wurde in 50 cm³ Eisessig unter Kühlung mit 5 cm³ rauchender Salpetersäure tropfenweise versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen fällte ein Zusatz von Wasser ein schwachgelbes amorphes Produkt, das aus Eisessig schwachgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 156—157° lieferte.

Ausbeute 80% der Theorie.

0·1533 g Substanz gaben 0·4460 g CO₂ und 0·0691 g H₂O

0·1674 g „ „ 6·8 cm³ N bei 17° und 754 mm Hg.

Ber. für C₂₀H₁₅O₂N: C 79·70, H 5·02, N 4·65%.

Gef.: C 79·35, H 5·04, N 4·74%.