

Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind

VIII. Die Reduktionsprodukte des Trimethylen- triphenylmethantriketons

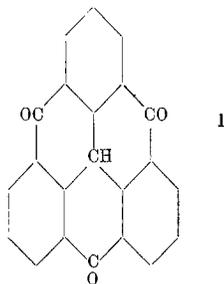
Von

RICHARD WEISS und FRITZ MÜLLER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

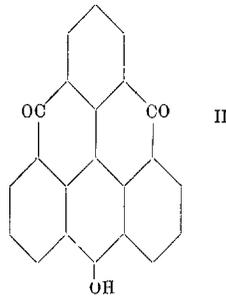
(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1934)

Für die aus Triphenylmethan-2-2'-2''-trikarbonsäure durch Wasserabspaltung entstehende Verbindung $C_{22}H_{10}O_3$, deren Darstellung R. WEISS und J. KORCZYN¹ vor mehreren Jahren in dieser Zeitschrift mitteilten, wurde damals die Struktur eines Trimethylentriphenylmethantriketons (I) angenommen.

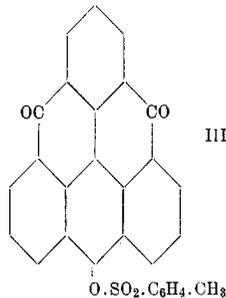


Da jedoch das zentrale Methankohlenstoffatom eines derartig konstituierten Körpers in gleicher Weise drei sechsgliedrigen Ringen angehört, müßten die Valenzen dieses Kohlenstoffatoms eine erhebliche Ablenkung aus ihrer normalen Lage erfahren. Somit stellt die Triketonform kein spannungsfreies Gebilde dar. Dies ließ nun vermuten, daß für die Verbindung $C_{22}H_{10}O_3$ eher die Formel des Anthranolderivates (II) anzunehmen sei, da nach

¹ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 207—214, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 133, 1924, S. 207—214.

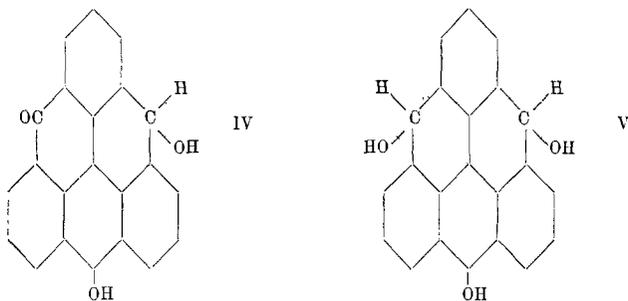


dieser das zentrale Kohlenstoffatom einem Anthrazenring angehört und daher seine Valenzrichtungen bloß die dem Anthrazen eigenen Spannungen aufweisen werden. Es gelang auch leicht, die Hydroxylgruppe nachzuweisen. Durch Einwirkung von *p*-Toluolsulfochlorid entstand aus dem tiefblauen Ausgangskörper die Verbindung $C_{29}H_{16}O_3S$ (III) in Form roter Kristalle.

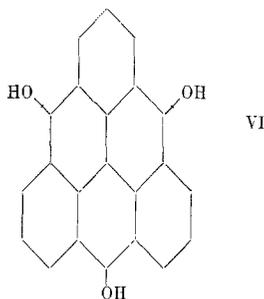


Die Verseifung dieses Produktes ergab wieder das blaue Anthranolderivat II.

Hierauf gingen wir daran, die Reduktion des letzteren mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu untersuchen. Hierbei erhielten wir neben einem Kohlenwasserstoff einen dunkelbraune Kristalle bildenden Körper, der sich mit tiefblauer Farbe in wässrigen Alkalien löst. Beim Umkristallisieren aus Methylalkohol oder Eisessig schieden sich Produkte ab, deren Analysen Werte ergaben, die mit den für die Formeln $C_{22}H_{12}O_3 \cdot CH_3OH$ bzw. $C_{22}H_{12}O_3 \cdot CH_3COOH$ und $C_{22}H_{14}O_3 \cdot CH_3OH$ bzw. $C_{22}H_{14}O_3 \cdot CH_3COOH$ berechneten innerhalb der üblichen Fehlergrenzen übereinstimmen. Diese beiden Reduktionsstufen wären durch das Dimethylenphenylanthranolketonol (IV) und Dimethylenphenylanthranoldiol (V) gegeben.

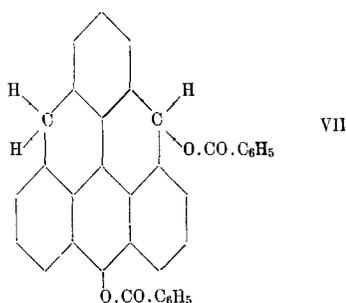


Die bloß zwei Hydroxylgruppen enthaltende Formel IV konnte bald ausgeschieden werden, denn das Reduktionsprodukt lieferte, mit Essigsäureanhydrid behandelt, ein Triazetylderivat, für welches wieder auf Grund der Analyse die Atomverhältnisse $C_{28}H_{18}O_6$ und $C_{28}H_{20}O_6$ in Betracht kamen. Ein Körper der Zusammensetzung $C_{28}H_{18}O_6$ könnte bloß durch Enolisierung des Ketonols IV und darauffolgende Azetylierung entstanden sein, wobei in der ihm zugrunde liegenden Trihydroxylverbindung (VI)



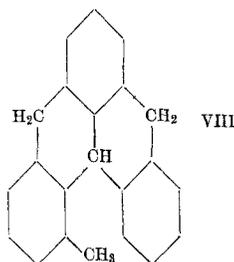
sämtlichen Ringen benzolischer Charakter zugeschrieben werden müßte. Ein derartiges Gebilde könnte jedoch bloß unter Verzicht auf die normale Verteilung der Wertigkeiten der in ihm enthaltenen Kohlenstoffatome zustande kommen. Hingegen erscheint ein Körper der Zusammensetzung $C_{28}H_{20}O_6$ als das normale Triazetylderivat der Verbindung V. Man würde also ohne weiteres die höhere Reduktionsstufe annehmen, wenn nicht eine andere Tatsache gegen diese Annahme sprechen würde. Das mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhaltene Reduktionsprodukt erleidet in wässrig-alkalischer Lösung mit Zinkstaub unter Luftausschluß eine weitere Reduktion zu einem gelben Körper, dessen phenolischer Charakter sich durch seine Löslichkeit in wässrigen Alkalien zeigt. Da er gegen Sauerstoff äußerst empfindlich ist, konnte nur sein Dibenzoylderivat isoliert werden. Es bildet, aus

Toluol umgelöst, orangefarbige Kristalle der Zusammensetzung $C_{36}H_{22}O_4$, der offenbar die Struktur eines Dibenzoyl-[dimethylenphenylanthranolols] (VII) zukommt.



Diese Reduktionsstufe weist die gleiche Anzahl von Ringen aromatischer Natur auf wie das Diol V; sie unterscheidet sich bloß durch den Mindergehalt einer alkoholischen Hydroxylgruppe. Dieser Unterschied scheint uns jedoch ein zu geringer zu sein, um die weitgehende Differenz des chemischen Charakters zu begründen, die zwischen den beiden Produkten besteht. Da die Konstitution des in der Küpe erhaltenen Körpers festgelegt ist, kann nur noch über den Reduktionsgrad seiner Vorstufe Zweifel herrschen. Aus diesem Grunde können wir bei dem jetzt vorhandenen Tatsachenmaterial keiner der beiden Formeln (V oder VI) den Vorzug geben.

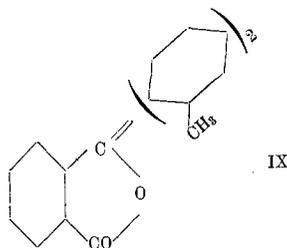
Der vorerwähnte Kohlenwasserstoff ließ sich aus den Rückständen der Mutterlaugen des braunen Trioxyproduktes (V oder VI) durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge abtrennen. Die hellgelbe Verbindung schmilzt bei 182° und besitzt die Zusammensetzung $C_{22}H_{18}$ eines 2-Methyldimethyltriphenylmethans (VIII).



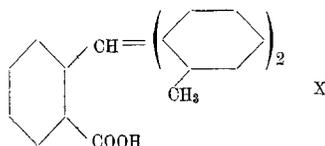
Das zu unseren Versuchen notwendige Ausgangsmaterial stellten wir nach den Angaben von R. WEISS und J. KORCZYN²

² Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 207—214, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 133, 1924, S. 207—214.

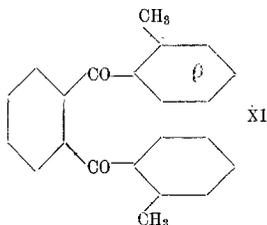
durch Einwirkung von *o*-Tolylmagnesiumbromid auf Phthalsäureanhydrid dar. Die vorgenannten Autoren erhielten bei dieser Reaktion als Hauptprodukt das Di-*o*-tolylphthalid (IX) vom Schmelzpunkt 128°,



das sie dann durch Reduktion mit Natriumamalgam in das *o*-Toluolphthalin (X) umwandelten.



Aus den bei der Reinigung der letzteren Verbindung abfallenden Mutterlaugen isolierten sie eine kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 176°; sie konnten auch zeigen, daß dem Körper die Bruttoformel $C_{22}H_{18}O_2$ zukommt. Für eine weitere Charakterisierung reichte die Substanzmenge, die sie zur Verfügung hatten, nicht aus. Bei Wiederholung der Versuche³ bildete sich zuweilen jene Verbindung vom Schmelzpunkt 176° als Hauptprodukt und das Di-*o*-tolylphthalid vom Schmelzpunkt 128° nur in untergeordneter Menge, obwohl stets die gleichen Reaktionsbedingungen eingehalten wurden. Für einen Körper der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O_2$ kann bei der gegebenen Darstellung nur die Formel eines Di-*o*-tolylbenzols (XI)



³ Diese Versuche wurden von Herrn H. STERN ausgeführt.

oder die eines Di-*o*-tolylphthalids (IX) in Betracht kommen. Eine Reduktion dieser Verbindung hätte also im ersten Falle ein in Lauge unlösliches Diol, im zweiten das alkalilösliche *o*-Toluolphthalin (X) ergeben müssen. Die Behandlung des Körpers mit Natriumamalgam führte zu einem Produkt, dessen Säurenatur durch seine Löslichkeit in Alkali bewiesen wurde. Da diese Verbindung auch den gleichen Schmelzpunkt zeigte wie das von WEISS und KORCZYN aus dem Di-*o*-tolylphthalid vom Schmelzpunkt 128° dargestellte Phthalin und ein Gemenge beider Verbindungen keine Schmelzpunktsdepression aufwies, war es erwiesen, daß die beiden Körper identisch sind und daher das Di-*o*-tolylphthalid in zwei Modifikationen auftritt.

Versuchsteil.

Dimethylenphenyl- [*p*-toluolsulfonanthranol]-dion (II).

0.8 g Anthranol (II), in 150 cm³ Pyridin zum Sieden erhitzt, schieden nach dem Abfiltrieren vom Ungelösten beim Erkalten wieder einen Teil des gelösten Produktes ab. Beim Hinzufügen einer Lösung von 1 g *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin färbte sich die anfänglich blaue Lösung allmählich rot, und nach einiger Zeit fielen beim Anreiben rotbraune Kristalle aus; da sich das Lösungsmittel bei längerem Stehen wieder blau zu färben begann, wurde nach zwei Stunden abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und die nun hellroten Kristalle aus Anisol umgelöst. Nach mehrmaligem Umkristallisieren, Nachwaschen mit Äther und Trocknen im Vakuum bei 100° war die Verbindung analysenrein. Bei 220° zerfällt sie sich unter Blaufärbung.

0.1339 g Substanz gaben 0.3581 g CO₂ und 0.0435 g H₂O

0.1291 g „ „ 0.0624 g BaSO₄.

Ber. für C₂₀H₁₆O₅S: C 73.08, H 3.39, S 6.74%.

Gef.: C 72.94, H 3.64, S 6.64%.

Beim Kochen von 0.3 g Azyloxyprodukt mit alkoholischem Kali unter Rückfluß färbte sich die Lösung wieder blau und allmählich schieden sich blaue Kristalle ab. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Versetzen mit Wasser wurde der Rückstand mit heißem Wasser wiederholt gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Er erwies sich als schwefelfrei und zeigte alle Eigenschaften des Triketons.

Reduktion des Dimethylenphenylanthranoldions mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (V oder VI).

1.3 g Anthranol (II) wurden mit 0.5 g rotem Phosphor und 5 cm³ Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen, abgesaugt und mit schwefliger Säure über Nacht stehen gelassen. Die aus dem Rückstand mit 150 cm³ heißem Eisessig herausgelöste organische Verbindung schied sich beim Erkalten der Lösung in tiefbraunen Nadeln ab. Fünfmal aus Eisessig umkristallisiert, wurde sie der Analyse unterworfen.

0.1284 g Substanz gaben 0.3523 g CO₂ und 0.0524 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₂O₃.CH₃COOH = C₂₄H₁₆O₅: C 74.97, H 4.20 %.

Ber. für C₂₂H₁₄O₃.CH₃COOH = C₂₄H₁₈O₅: C 74.58, H 4.70 %.

Gef.: C 74.83, H 4.57 %.

Die Verbindung löste sich klar in verdünnten wässrigen Alkalien mit blauer Farbe und fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure in braunen Flocken wieder aus. Diese ließen sich nach dem Trocknen aus absolutem Methylalkohol, in welchem sie sehr schwer löslich sind, umkristallisieren. Es resultierten lange gelbbraune Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Blaufärbung zersetzen.

4.475 mg Substanz gaben 12.730 mg CO₂ und 2.050 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₂O₃.CH₃OH = C₂₂H₁₆O₄: C 77.50, H 4.53 %.

Ber. für C₂₂H₁₄O₃.CH₃OH = C₂₂H₁₈O₄: C 77.06, H 5.07 %.

Gef.: C 77.58, H 5.13 %.

Azetylprodukt C₂₈H₁₈O₆ oder C₂₈H₂₀O₆.

0.4 g des laugelösliehen Reduktionsproduktes wurden mit 70 cm³ Essigsäureanhydrid sieben Stunden am Rückflußkühler erhitzt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen und bis zur völligen Auflösung des Essigsäureanhydrids stehen gelassen. Der abgesaugte und getrocknete braune Rückstand kristallisierte, aus Eisessig umgelöst, in braunen Nadeln, die in Natronlauge unlöslich sind.

Beim Erhitzen im Rothschen Apparat färbt sich der Körper bei 285° blau.

Vor der Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1231 g Substanz gaben 0.0512 g H₂O und 0.3376 g CO₂.

Ber. für C₂₈H₁₈O₆: C 74.64, H 4.03 %.

Ber. für C₂₈H₂₀O₆: C 74.31, H 4.46 %.

Gef.: C 74.80, H 4.65 %.

Dibenzoyl- [dimethylenphenylanthra-
nolol] (VI D).

Eine Auflösung von 0·4 g des oben beschriebenen Reduktionsproduktes in 80 cm³ n/1 Natronlauge, mit 2 g Zinkstaub versetzt, wurde in der gleichen Weise reduziert und mit Benzoylchlorid azyliert, wie es R. WEISS und F. MÜLLER⁴ anlässlich der analogen Behandlung der Trimethylentriphenylmethantriketon-4-mono-karbonsäure vorschrieben. Hierbei trat die gleiche Farbänderung auf. Der rasch abgesaugte Niederschlag ließ sich durch dreimaliges Auskochen mit je 10 cm³ Alkohol und nachfolgendes Waschen mit dem gleichen Lösungsmittel von der anhaftenden Benzoesäure befreien. Die getrocknete Verbindung ergab, zweimal aus Benzol und zweimal aus Toluol umgelöst, orangegefärbte Kristalle, die sich beim Erwärmen im Schmelzpunktapparat bei 200° unter Blaufärbung zersetzen.

3·514 mg Substanz gaben 1·376 mg H₂O und 10·769 mg CO₂.

Ber. für C₃₆H₂₂O₄: C 83·37, H 4·28%.

Gef.: C 83·58, H 4·38%.

2-Methyldimethylentriphenylmethan (VII I).

Aus den Mutterlagen, die bei der Reinigung des Reduktionsproduktes (V oder VI) abfielen, schied sich beim Verdünnen mit Wasser ein Körpergemenge ab, aus dem verdünnte Natronlauge die Produkte phenolischer Natur herauslöste. Der verbleibende Rückstand wurde nach dem Trocknen zweimal im Vakuum über Natrium destilliert. Es ging ein lichtgelbes Öl über, das bald erstarrte. Die aus Benzol oder Eisessig umkristallisierte und bei 100° im Vakuum getrocknete Verbindung schmilzt bei 182°.

2·966 mg Substanz gaben 1·775 mg H₂O und 10·165 mg CO₂.

Ber. für C₂₂H₁₈: C 93·57, H 6·43%.

Gef.: C 93·47, H 6·70%.

⁴ Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 128—135, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1931, S. 556—563.