

## Neue (Hetero-)Triarylmethan-Derivate

Von

F. Sauter, P. Stanetty, W. Maeka und A. Mesbah

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 13. November 1975)

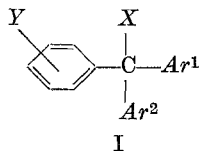
### *Novel (Hetero-)Triarylmethane-Derivatives*

The following groups of title substances according to general formula I where prepared: substituted  $\alpha, \alpha$ -diphenyl-2-thienyl-derivatives (mainly of heterocyclic secondary amines), chlorinated  $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -(2-thienyl)-4-pyridinemethanols and substituted (mainly chlorinated) tri- and tetraphenylmethanes.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung einer Reihe neuer Tri- und Tetraarylmethan-Derivate der allgemeinen Formel I, worin  $Ar^1$  (und  $Ar^2$ ) vorzugsweise 2-Thienyl- und/oder 4-Pyridyl bedeuten (Typ A bzw. B). Die Zielverbindungen können somit strukturell zu einer Reihe bekannter Verbindungen mit vor allem fungiziden Eigenschaften (z. B. <sup>1-5</sup>) sowie zum Molluskizid Trifenmorph<sup>6</sup> in Beziehung gesetzt werden.

Der Formeltyp C stellt eine zusätzliche Strukturvariation der allgemeinen Formel I dar, wobei  $X = OR$  bzw.  $NHR$ , vorzugsweise aber einen weiteren (substituierten) aromatischen Rest bedeutet.

Folgende Verbindungen wurden angestrebt und hergestellt:

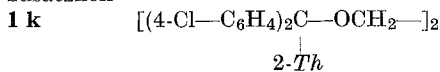


Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgte durch Umsetzung entsprechender *Grignard*-Verbindungen (vorzugsweise 2-Thienyl) mit den jeweiligen Di(hetero)arylketonen sowie (gegebenenfalls) durch anschließenden nucleophilen Austausch bzw. Kondensation mit aktivierten Aromaten.

Typ A:  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-2-thenyl-Derivate (I) \*

	X	Y	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
<b>1 a</b>	Piperidino	H	<i>Ph</i>	<i>2-Th</i>
<b>1 b</b>	N-Methylpiperazino	H	<i>Ph</i>	<i>2-Th</i>
<b>1 c</b>	OH	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>2-Th</i>
<b>1 d</b>	Cl	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>2-Th</i>
<b>1 e</b>	Piperidino	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>2-Th</i>
<b>1 f</b>	Morpholino	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>2-Th</i>
<b>1 g</b>	N-Methylpiperazino	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>2-Th</i>
<b>1 h</b>	Imidazolo	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>2-Th</i>
<b>1 i</b>	OCH <sub>3</sub>	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>2-Th</i>
<b>1 j</b>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>2-Th</i>

zusätzlich

\* *Ph* = Phenyl, *Th* = Thienyl.Typ B:  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -(2-thienyl)-4-pyridinmethanole (I) \*\*

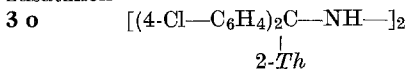
	X	Y	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
<b>2 a</b>	OH	4-Cl	<i>2-Th</i>	4- <i>Py</i>
<b>2 b</b>	OH	4-Cl	5-Cl- <i>2-Th</i>	4- <i>Py</i>
<b>2 c</b>	OH	2,5-Cl <sub>2</sub>	<i>2-Th</i>	4- <i>Py</i>

\*\* *Th* = Thienyl, *Py* = Pyridyl.

## Typ C: Tri- und Tetraphenylmethane (I) \*\*\*

	X	Y	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
<b>3 a</b>	OCH <sub>3</sub>	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>
<b>3 b</b>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>
<b>3 c</b>	CONH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl(4-)	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>
<b>3 d</b>	NHCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>
<b>3 e</b>	NHCH <sub>2</sub> COOH	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>
<b>3 f</b>	<i>2-Th</i>	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>
<b>3 g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH(4-)	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>
<b>3 h</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> (4-)	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>
<b>3 i</b>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (3-, 4-, 5-)	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>
<b>3 j</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (4-)	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>
<b>3 k</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <i>Ip</i> (4-)	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>
<b>3 l</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(O- <i>Allyl</i> )	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>
<b>3 m</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (4-)	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>
<b>3 n</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OCH <sub>2</sub> COOH(4-)	4-Cl	4-Cl- <i>Ph</i>	<i>Ph</i>

zusätzlich

\*\*\* *Ph* = Phenyl, *Th* = Thienyl, *Ip* = Isopropyl.

Biologische Untersuchungen zeigten, daß vor allem das als Zwischenprodukt für **2 c** verwendete 2,5-Dichlorphenyl-(4-pyridyl)-keton sowie verwandte Verbindungen<sup>7</sup> sehr ausgeprägte herbizide Eigenschaften aufweisen.

### Experimenteller Teil

Substanzen, für welche eine stimmende Elementaranalyse (C, H, N) vorliegt, sind in der Folge durch Angabe der Summenformel charakterisiert. Diese Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien unter Leitung von Herrn Dr. J. Zak ausgeführt. Alle Schmelzpunkte wurden nach Kofler bestimmt und sind unkorrigiert.

Genauere experimentelle Daten finden sich in der Dissertation A. Mesbah<sup>8</sup> und in der Diplomarbeit W. Macka<sup>9</sup>; Detailangaben können bei den Autoren erfragt werden.

Verwendete Ausgangsmaterialien:

- A<sup>1</sup>:  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-thenylchlorid  
 A<sup>2</sup>: 4,4'-Dichlor-triphenylcarbinol  
 A<sup>3</sup>: 4,4'-Dichlor-tritylchlorid

	Ausgangsmaterial	Reaktion *	Produkt, Schmp.
<b>1 a</b>	14,0 g A <sup>1</sup> + 12,8 g Piperidin	2 Stdn. <i>RF</i> in Dioxan	6,0 g, C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> NS 114—118° ( <i>EtOH</i> )
<b>1 b</b>	13,0 g A <sup>1</sup> + 14,0 g N- <i>Me</i> -Piperazin	2 Stdn. <i>RF</i> in Dioxan	5,0 g, C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S 124—127° ( <i>EtOH</i> )
<b>1 c</b>	15,0 g 4,4'-Cl <sub>2</sub> -Benzo- phenon + Grignard aus 18,0 g 2-Br-Thiophen	3 Stdn. <i>RF</i> in Äther	10,0 g, C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> OS 79—81° ( <i>PÄ</i> )
<b>1 d</b>	13,0 g <b>1 c</b> + HCl-Gas	2 Stdn., 20° in <i>PÄ</i>	13,0 g öliges Rohprod.
<b>1 e</b>	10,0 g <b>1 d</b> + 4,8 g Piperidin	2 Stdn. <i>RF</i> in Dioxan	6,5 g, C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> NS 171—173° ( <i>PÄ</i> )
<b>1 f</b>	2,0 g <b>1 d</b> + 1,3 g Morpholin	2 Stdn. <i>RF</i> in Dioxan	1,4 g, C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NOS 155—157° ( <i>EtOH</i> )
<b>1 g</b>	4,2 g <b>1 d</b> + 4,0 g N- <i>Me</i> -Piperazin	2 Stdn. <i>RF</i> in Dioxan	4,2 g, C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S 170—173° (Cyclohexan)
<b>1 h</b>	13,0 g <b>1 d</b> + 4,2 g Imidazol	2 Stdn. <i>RF</i> in Dioxan	8,0 g, C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S 154—156° (Cyclohexan)
<b>1 i</b>	4,5 g <b>1 d</b> + 50 ml <i>MeOH</i>	30 Min. <i>RF</i>	2,5 g, C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> OS 65—67° ( <i>MeOH</i> )
<b>1 j</b>	2,0 g <b>1 d</b> + 15 ml <i>EtOH</i>	30 Min. <i>RF</i>	1,4 g, C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> OS 78—80° ( <i>MeOH</i> )

\* *RF* = Rückfluß, *PÄ* = Petroläther (50—70°C).

	Ausgangsmaterial	Reaktion *	Produkt, Schmp.
<b>1 k</b>	30,0 g <b>1 d</b> + 3,0 g Äthylenglycol	1 Stde. <i>RF</i> in Benzol	8,1 g, C <sub>36</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> 167—169° (Cyclohexan)
<b>2 a</b>	7,14 g 4-(4-Cl- <i>Ph</i> -CO)- <i>Py</i> + Grignard aus 4,5 ml 2-Br-Thiophen	24 Std., 25° Äther/Dioxan	8,3 g, C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> ClNOS 195—196° ( <i>EtOH</i> )
<b>2 b</b>	20,0 g 4-(4-Cl- <i>Ph</i> -CO)- <i>Py</i> + Grignard aus 23,7 g 2-Br-5-Cl-Thiophen	4 Std., 25° 1 Stde. <i>RF</i> Äther/Dioxan	21,0 g, C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NOS 168—170° ( <i>EtOH</i> )
<b>2 c</b>	12,6 g 4-(2,5-Cl <sub>2</sub> - <i>Ph</i> -CO)- <i>Py</i> + Grignard aus 6 ml 2-Br-Thiophen	3 Std. <i>RF</i> in Äther	15,4 g, C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NOS 174—176° (wäbr. <i>EtOH</i> )
<b>3 a</b>	1. 2,0 g A <sup>2</sup> + <i>MeOH</i> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 2. 2,0 g A <sup>3</sup> + 100 ml <i>MeOH</i>	1 Stde., 40°  20 Min. <i>RF</i>	1,5 g, C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O hellgelbes Öl 1,6 g, C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O hellgelbes Öl
<b>3 b</b>	1. 2,0 g A <sup>2</sup> + <i>EtOH</i> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 2. 7,0 g A <sup>3</sup> + 200 ml <i>EtOH</i>	1 Stde., 40°  20 Min. <i>RF</i>	1,7 g, C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O 84—85° ( <i>EtOH</i> ) 5,4 g, C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O 84—85° ( <i>EtOH</i> )
<b>3 c</b>	2,0 g A <sup>2</sup> + 0,94 g 4-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —NCO	5 Std. <i>RF</i> in Ligroin	2,0 g, C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> 172—174° (Ligroin)
<b>3 d</b>	8,0 g A <sup>3</sup> + 3,4 g Glycinäthyl- ester · HCl	2 Std. <i>RF</i> in Pyridin	5,3 g, C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> 102—104° ( <i>EtOH</i> )
<b>3 e</b>	9,0 g <b>3 d</b> + 200 ml 2proz. äthanol. KOH	6 Std. <i>RF</i>	5,05 g, C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> 88—90° ( <i>EtOH</i> )
<b>3 f</b>	3,3 g A <sup>2</sup> + 80 ml Thiophen (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	30 Min. <i>RF</i>	0,8 g, C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> S 151—153° (wäbr. Aceton)
<b>3 g</b>	20,0 g A <sup>2</sup> + 20,0 g Phenol (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	15 Std., 25° in Eisessig	16,05 g, C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O 218—219° ( <i>EtOH</i> )
<b>3 h</b>	1. 3,3 g A <sup>2</sup> + 3,2 g Anisol (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 2. 15,0 g <b>3 g</b> + 26,3 g CH <sub>3</sub> J (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	1 Woche, 25° in Eisessig 24 Std. <i>RF</i> in Aceton	1,1 g, C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O 155—157° ( <i>IpOH</i> ) 12,5 g, C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O 155—157° ( <i>IpOH</i> )
<b>3 i</b>	7,2 g A <sup>2</sup> + 7,2 g Pyrrogallol (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	15 Std., 25° in Eisessig	5,5 g, C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 220—221° (Ligroin)
<b>3 j</b>	10,1 g <b>3 g</b> + 13,65 g C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	24 Std. <i>RF</i> in Aceton	8,1 g, C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> O 135—137° ( <i>IpOH</i> )
<b>3 k</b>	10,1 g <b>3 g</b> + 29,8 g <i>IpJ</i> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	24 Std. <i>RF</i> in Aceton	8,0 g, C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> O 120—122° ( <i>EtOH</i> )

\* *RF* = Rückfluß, *PÄ* = Petroläther (50—70°C).

	Ausgangsmaterial	Reaktion *	Produkt, Schmp.
<b>3 l</b>	4,05 g <b>3 g</b> + 2,3 g Allyl- chlorid (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	24 Stdn. <i>RF</i> in Aceton	3,5 g, C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> O 100—102° ( <i>MeOH</i> )
<b>3 m</b>	1. 10,1 g <b>3 g</b> + 61,3 g ClCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (NaJ, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	24 Stdn. <i>RF</i> in Aceton	8,4 g, C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 137—139° ( <i>EtOH</i> )
	2. 15,2 g <b>3 g</b> + 4,6 g ClCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	6 Stdn. <i>RF</i> in <i>DMF</i>	12,3 g, C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 137—139° ( <i>EtOH</i> )
<b>3 n</b>	12,3 g <b>3 m</b> + 200 ml 2proz. äthanol. KOH	6 Stdn. <i>RF</i>	8,05 g, C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 83—85° ( <i>EtOH</i> )
<b>3 o</b>	10,4 g <b>A<sup>3</sup></b> + 3,4 g N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	12 Stdn. <i>RF</i> in Äther	2,1 g, C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> 225—226° (CHCl <sub>3</sub> / <i>EtOH</i> )

\* *RF* = Rückfluß, *PÄ* = Petroläther (50—70°C).

### Literatur

- <sup>1</sup> Farbenfabriken Bayer-AG, Fr. Pat. 2016526 (8. Mai 1970).
- <sup>2</sup> J. R. Hardison, *Crop. Sci.* **1971**, 345.
- <sup>3</sup> D. G. Donald, H. M. Worth, J. L. Emmerson und R. C. Anderson, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1971**, 311.
- <sup>4</sup> W. Draber, K. H. Büchel, M. Plempel und E. Regel, *Dtsch. Offenlegungsschrift* 2013793 (28. Oktober 1971); *Chem. Abstr.* **76**, 34296 K.
- <sup>5</sup> K. H. Büchel, W. Draber, E. Regel und M. Plempel, *Arzneim.-Forsch.* **22**, 1260 (1972).
- <sup>6</sup> H. Martin und C. R. Worthing, *Pesticide Manual*, British Crop. Protection Council 1974.
- <sup>7</sup> F. Sauter, P. Stanetty und A. Mesbah (Publikation in Vorbereitung).
- <sup>8</sup> A. Mesbah, *Dissertation* Techn. Universität Wien (1976).
- <sup>9</sup> W. Macka, *Diplomarbeit*, Techn. Universität Wien (1973).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. F. Sauter  
 Institut für Organische Chemie  
 Technische Universität Wien  
 Getreidemarkt 9  
 A-1060 Wien  
 Österreich