Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind

V. Das Dimethylentriphenylcarbinoldiketon

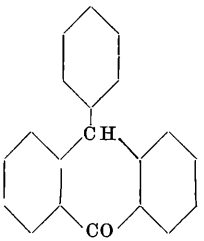
Von

Richard Weiß und Josef Reichel

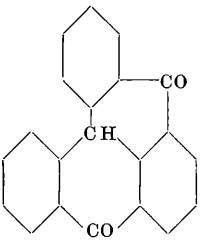
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1929)

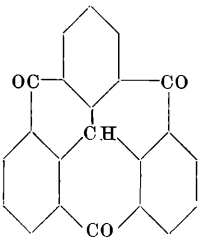
Durch die Darstellung des Trimethylentriphenylmethantriketons haben Weiß und Korczyn[1] den Endkörper einer Verbindungsreihe kennengelehrt, deren Glieder sich vom Triphenylmethan durch Einfügung einer steigenden Zahl von Carbonylgruppen ableiten lassen. Während die erste Stelle dieser Folge durch das schon lange bekannte 9-Phenylanthron (I) besetzt war, fehlte noch für die zweite der Repräsentant, als wir unsere Arbeit begannen. Der unerwartet große Abstand, der die Eigenschaften des Trimethylentriphenylmethantriketons (III) von jenen des 9-Phenylanthrons (I) trennt, reizte uns besonders, das noch ausständige Glied II der Entwicklung kennenzulernen.



I.



II.



III.

Der für die Erreichung dieses Zweckes geeignete synthetische Weg schien uns schon durch die oben erwähnte Arbeit von Weiß und Korczyn vorgezeichnet zu sein.

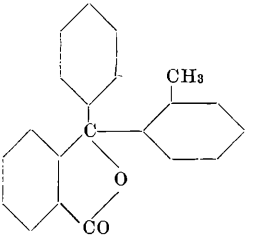
Ostersetzer[2] konnte feststellen, daß die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf *o*-Benzoylbenzoesäure die Bildung von Phenylmethylphthalid veranlaßt. In Anlehnung an

[1] Weiß und Korczyn, Monatsh. Chem. *45*, 1924, S. 207, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *133*, 1924, S. 207; Chem. Centr. 1925, II, S. 1719.

[2] Ostersetzer, Monatsh. Chem. *34*, 1913, S. 795, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *122*, 1913, S. 795; Chem. Centr. 1913, II, S. 678.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

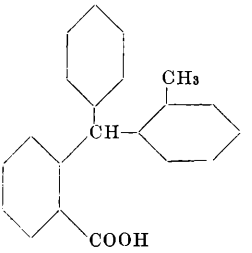
diese Beobachtung brachten wir *o*-Tolylmagnesiumbromid mit der gleichen Säure zur Reaktion und erhielten so das Phenyl-



IV.

o-tolyl-phthalid (IV), das, aus Eisessig umgelöst, Kristalle vom Schmelzpunkt 120° lieferte.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung ging diese Verbindung in das Benzol-*o*-toluol-phthalin (V) über.

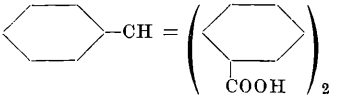


V.

Aus heißem Eisessig schied es sich beim Erkalten der Lösung in rhombischen Plättchen ab, die bei 197° schmolzen und sich als kristallwasserhaltig erwiesen.

Zur weiteren Charakterisierung diente der aus dem Körper durch Einwirkung von Diazomethan dargestellte Methylester, dessen Prismen, aus Methylalkohol gereinigt, bei 94° schmolzen.

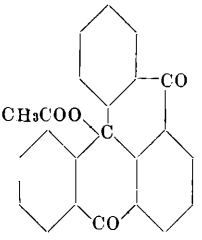
In wässeriger Lösung ließ sich das Natriumsalz des Phthalins durch Kaliumpermanganat zur Triphenylmethan-2, 2′-



VI.

dicarbonsäure (VI) oxydieren, die durch Umlösen aus Eisessig in Essigsäure enthaltenden Platten vom Schmelzpunkte 214 bis 215° gewonnen wurde. Ein Versuch zur Veresterung derselben führte bloß zu einem amorphen Körper.

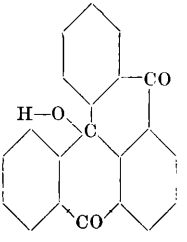
Die Kristallessigsäure enthaltende Dicarbonsäure gab, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd das Azetylderivat des Dimethylentriphenylcarbinoldiketons (VII).



VII.

Die Schwefelsäure bewirkte also gleichzeitig neben der Wasserabspaltung und dem zweifachen Ringschluß auch die Oxydation des am zentralen Methankohlenstoffatom haftenden Wasserstoffatoms zur Hydroxylgruppe, die weiterhin mit der vorhandenen Essigsäure die Esterbildung veranlaßte. Das kristallisierte Produkt war schwach rosa gefärbt und schmolz bei 230°.

Kochen mit alkoholischem Kali verseifte die Verbindung zum Dimethylentriphenylcarbinoldiketon (VIII), das, aus Alkohol umkristallisiert, sich bei 232° verflüssigte.



VIII.

Die vom Kristalleisessig befreite Dicarbonsäure lieferte, mit dem oben erwähnten Kondensationsmittel behandelt, direkt das freie Carbinol VIII.

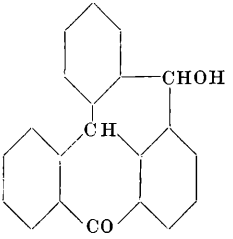
Da wir vor allem bestrebt waren, das entsprechende Methanderivat II darzustellen, versuchten wir eine Kondensierung anzuwenden, bei der eine Oxydationserscheinung nicht zu erwarten war. Das durch Behandlung mit Thionylchlorid aus der getrockneten Dicarbonsäure erhaltene Produkt wurde, in Schwefelkohlenstoff gelöst, der Einwirkung von Aluminiumchlorid unterworfen. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemenges schied sich ein anfänglich schwach gefärbter Körper ab, der sich bei mehrmaligem Umlösen aus Alkohol allmählich entfärbte, um schließlich farblose, bei 232° schmelzende Prismen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

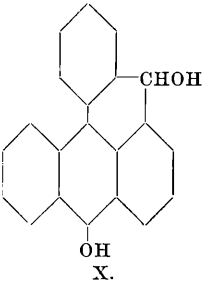
zu bilden. Diese Verbindung ergab, mit dem aus dem Azetylderivat VII erhaltenen Produkte vermischt, den gleichen Schmelzpunkt, und auch der analytische Befund erwies wieder das Vorhandensein des Carbinols VIII.

Das gleiche Ergebnis lieferte auch eine Kondensation mit Schwefelsäure, der zur Verhinderung der Oxydation Aluminiumfeile zugesetzt wurden.

Da wir also auf den eben beschriebenen Wegen unser Ziel nicht erreichten, versuchten wir, das Carbinol VIII durch Reduktion in das gewünschte Triphenylmethanderivat II zu verwandeln. Die Einwirkung von Natriumamalgam auf die in Alkohol gelöste Verbindung erwies sich als unwirksam; es resultierte das unveränderte Ausgangsmaterial. Erst die Anwendung von Jodwasserstoffsäure veränderte den Körper durch Austausch der zentralen Hydroxylgruppe gegen ein Wasserstoffatom und Umwandlung einer Carbonylgruppe in eine sekundäre Alkoholgruppe. Die aus Alkohol in gelblichen Nadeln sich abscheidende Verbindung schmolz von 241—242° und war in verdünntem wässerigem Alkali und Ammoniak löslich, wodurch sich ihr saurer Charakter anzeigte. Auf Zusatz von Eisenchlorid fällt aus der wässerig-ammoniakalischen Lösung der Verbindung ein hellgelbes Eisensalz aus. Die Eigenschaften und die durch die Analyse festgestellte Zusammensetzung lassen diesem Körper nur die Konstitution eines Dimethylentriphenylmethanketonols IX zuordnen, das durch tautomere Atomwanderung sich zu einem Anthranolderivat X umlagert.

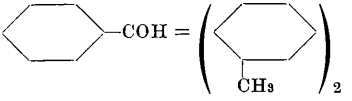


IX.



X.

Bevor wir die *o*-Benzoylbenzoesäure als Ausgangsmaterial für unsere Synthese verwendeten, versuchten wir, durch Umsetzung des Benzoesäureäthylesters mit *o*-Tolylmagnesiumbromid zum Phenyl-di-*o*-tolylcarbinol XI



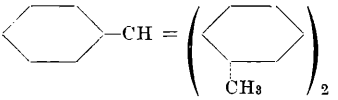
XI.

zu gelangen, das wir weiterhin zur Triphenylmethan-*o*-dicarbonsäure VI zu oxydieren beabsichtigten.

Das Phenyl-di-*o*-tolylcarbinol ließ sich ohne Schwierigkeiten auf dem angegebenen Wege darstellen. Zur Reinigung wurde es im Vakuum destilliert, wobei es sich unter 16 *mm* Druck bei 210—213° verflüchtigte und nach langem Stehen eine weiche, von Kristallen durchsetzte Masse bildete.

Die Behandlung dieser Verbindung mit Kaliumpermanganat lieferte jedoch im Gegensatz zu den Angaben von Cook[3] kein brauchbares Ergebnis. Bei keinem unserer mehrfachen Oxydationsversuche konnte die Bildung einer Säure beobachtet werden.

Als wir durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoffgas in eine Schmelze des Carbinols XI die Hydroxylgruppe desselben durch Brom zu ersetzen versuchten, entstand unerwarteterweise das Phenyl-di-*o*-tolylmethan XII.



XII.

In diesem Falle erwies sich also der Bromwasserstoff als Reduktionsmittel. Der Kohlenwasserstoff konnte auch durch Erhitzen des Carbinols mit Zink und Salzsäure erhalten werden. Er bildete, aus Eisessig umgelöst, farblose Kristalle, die bei 104° schmolzen. Unter einem Druck von 12 *mm* verflüchtigte sich die Verbindung von 180—185°.

Durch Chlorierung der Seitenketten dieses Körpers, darauffolgende hydrolytische Entfernung des Halogens und daran anschließende Oxydation hofften wir, zur Dicarbonsäure zu gelangen. Aber auch diese Bemühungen waren nicht von Erfolg begleitet. Wir konnten zwar kristallisierte Halogensubstitutionsprodukte gewinnen, doch ließen sie sich nicht zu definierten halogenfreien Verbindungen verarbeiten.

Versuchsteil.

Phenyl-*o*-tolyl-phthalid (IV).

Zu einer aus 35 *g* *o*-Bromtoluol und 3·65 *g* Magnesium bereiteten absolut ätherischen Lösung von *o*-Tolylmagnesiumbromid ließen wir unter Eiskühlung eine Lösung von 11·5 *g* *o*-Benzoylbenzoesäure[4] in 100 cm^3 absolutem Äther zufließen, wobei sich ein Niederschlag abschied. Zur Vervollständigung der

[3] J. W. Cook, Journ. Chem. Soc. London *58—65*, 1928; Chem. Centr. 1928, I, S. 1527.

[4] Sie wurde nach der von Rubidge und Qua angegebenen Methode (Journ. Amer. Chem. Soc. *36*, S. 733) dargestellt und das Kristallwasser durch Erhitzen auf dem Wasserbade und nachheriges Umkristallisieren aus Xylol entfernt. Die Säure schmolz bei 125°.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Reaktion wurde das Gemenge noch 5—6 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht zersetzten wir den Kolbeninhalt mit Eiswasser und Salzsäure. Die ätherische Schicht hinterließ beim Abdampfen des Lösungsmittels einen Rückstand, aus dem die flüchtigen Nebenprodukte durch Wasserdampf entfernt wurden. Aus dem Destillationsrückstand ließen sich durch Kochen mit wässeriger, verdünnter Kalilauge geringe Mengen saurer Verunreinigungen entziehen. Dem getrockneten, in Alkali unlöslichen Produkt entzogen wir durch Behandeln mit kaltem Benzol harzige Bestandteile, worauf es, auf Eisessig mehrmals umgelöst, Kristalle vom Schmelzpunkt 120° ergab. Ausbeute 14 *g*.

0·1561 *g* Substanz gaben 0·0747 *g* H_2O und 0·4515 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{16}O_2$, H_2O: H 5·70, C 79·21%.
Gef.: H 5·36, C 78·88%.

Benzol-*o*-toluol-phthalin (V).

Eine siedende Lösung von 12 *g* des Phenyl-*o*-tolyl-phthalids in 200 cm^3 Alkohol wurde im Laufe von 4—5 Stunden allmählich mit 300 *g* 3%igem Natriumamalgam versetzt und hierauf noch 3—4 Stunden unter Rückfluß weiter erhitzt. Die vom Quecksilber abgegossene Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Alkohols einen Rückstand, der fast vollständig von Wasser aufgenommen wurde. Geringe Verunreinigungen ließen sich durch Filtrieren entfernen und beim Versetzen mit konzentrierter Salzsäure schied sich das Phthalin als weißer Niederschlag ab. Aus Eisessig umkristalliiert, wurde das Blättchen vom Schmelzpunkt 197° erhalten. Ausbeute an Rohprodukt 12 *g*, nach dem Umkristallisieren 8 *g*.

0·1525 *g* Substanz gaben 0·0827 *g* H_2O und 0·4374 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{18}O_2$, H_2O: H 6·30, C 78·71%.
Gef.: H 6·07, C 78·23%.

Das Natriumsalz kristallisiert aus konzentrierter Lauge in glänzenden Blättchen.

Methylester des Benzol-*o*-toluol-phthalins.

1 *g* der Monocarbonsäure wurde mit einer absolut ätherischen Diazomethanlösung versetzt, zu deren Bereitung 3 cm^3 Nitrosomethylurethan verwendet wurden. Nach dem Stehen über Nacht wurde noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht und hierauf der Äther und das überschüssige Diazomethan abdestilliert. Der nach kurzer Zeit erstarrte Rückstand ergab, aus Methylalkohol umkristallisiert, Prismen vom Schmelzpunkt 94°. Ausbeute quantitativ.

0·1468 *g* Substanz gaben 0·0804 *g* H_2O und 0·4479 *g* CO_2.
Ber. für $C_{22}H_{20}O_2$: H 6·38, C 83·50%.
Gef.: H 6·13, C 83·21%.

Triphenylmethan-2,2′-dicarbonsäure (VI).

6 *g* des Phthalins wurden unter Erwärmen in verdünnter Natronlauge gelöst und im Laufe von 3—4 Stunden mit einer wässerigen Lösung von 8 *g* Kaliumpermanganat unter stetem Erhitzen auf dem Wasserbade versetzt. Nach weiteren 3—4 Stunden war die Oxydation beendet. Der Überschuß an Permanganat ließ sich durch Zusatz von Alkohol zerstören. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde zur Reduktion eventuell vorhandener Carbinolcarbonsäure mit 60 *g* 3%igem Natriumamalgam auf dem Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Die vom Quecksilber dekantierte, erkaltete Lösung schied beim Versetzen mit Salzsäure die Dicarbonsäure ab. Der Niederschlag liefert nach dem Trocknen am Wasserbade farblose Platten vom Schmelzpunkt 214—215°. Zur Analyse wurde die Verbindung dreimal aus Eisessig umkristallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

0·1132 *g* Substanz gaben 0·0499 *g* H_2O und 0·3159 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{16}O_4$: H 4·86, C 75·87%.
Gef.: H 4·93, C 76·11%.

Triphenylmethan-2,2′-dicarbonsäuredimethylester (VI).

0·4 *g* der Dicarbonsäure wurden in der bei der Methylierung des Benzol-*o*-toluol-phthalins beschriebenen Weise mit Diazomethan behandelt, wobei 3 cm^3 Nitrosomethylurethan zur Anwendung kamen. Alle Versuche, den zähflüssigen Rückstand zur Kristallisation zu veranlassen, blieben erfolglos.

Dimethylendiketontriphenylcarbinolessigsäureester oder Dimethylentriphenylcarbinoldiketonazetat (VII).

1 *g* der aus Eisessig umkristallisierten Dicarbonsäure wurde mit 4 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade auf 70—90° erhitzt, wobei sich die anfangs gelbe Farbe der Lösung über Blaugrün in Tiefblau verwandelte und Schwefeldioxydentwicklung eintrat. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in 30 cm^3 Wasser eingetragen. Es schied sich ein schmutzigbrauner Niederschlag ab, während die Lösung sich violett färbte.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Aus heißem Eisessig scheidet sich der Körper beim Erkalten der Lösung in Prismen vom Schmelzpunkt 230° aus. Auch Pyridin und Pyridin-Wassergemische können zur Reinigung angewendet werden. Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie. Die Verbindung ist blaßrosa gefärbt und löst sich nicht in Lauge. Beim Erhitzen im Vakuum auf 184° trat Sublimation ein und an den kühlen Stellen des Gefäßes setzten sich farblose Kristalle ab.

Für die Analyse wurde die aus Eisessig dreimal umkristallisierte Verbindung im Vakuum bei 100° getrocknet.

0·1490 *g* Substanz gaben 0·0560 *g* H_2O und 0·4244 *g* CO_2.
Ber. für $C_{23}H_{14}O_4$: H 3·98, C 77·94%.
Gef.: H 4·23, C 77·68%.

Der Körper wurde mit wässerigem Alkohol erhitzt und aus Alkohol umkristallisiert; er schmolz wieder bei 230°. Auch dieses Produkt wurde für die Analyse, wie oben beschrieben, getrocknet.

0·1524 *g* Substanz gaben 0·0525 *g* H_2O und 0·4348 *g* CO_2.
Ber. für $C_{23}H_{14}O_4$: H 3·98, C 77·94%.
Gef.: H 3·86, C 77·81%.

Verseifung des Dimethylentriphenylcarbinoldiketonazetats.

Eine Aufschlämmung von 0·5 *g* des Azetylproduktes in 35 cm^3 10%igem alkoholischem Kali wurde zur Verseifung drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Allmählich ging der Niederschlag mit brauner Farbe in Lösung. Sodann wurde der größte Teil des Alkohols am Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mit 100 cm^3 Wasser versetzt. Konzentrierte Salzsäure schied aus der filtrierten klaren Lösung eine hellrosa gefärbte Verbindung aus, die nach dem Absaugen aus viel Alkohol Kristalle vom Schmelzpunkt 232° lieferte. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial zeigte nur geringe Depression. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100° im Vakuum getrocknet.

0·1523 *g* Substanz gaben 0·0515 *g* H_2O und 0·4496 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{12}O_3$: H 3·88, C 80·74%.
Gef.: H 3·78, C 80·51%.

Darstellung des Dimethylentriphenylcarbinoldiketons (VIII) aus der getrockneten Dicarbonsäure.

0·5 *g* der Dicarbonsäure wurden durch dreistündiges Erhitzen auf 100° im Vakuum von der Kristallessigsäure befreit und sodann der Wasserabspaltung mit konzentrierter Schwefel-

säure unter den oben beschriebenen Bedingungen unterworfen. Wieder konnte die Entwicklung von Schwefeldioxyd festgestellt werden. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden aus Alkohol Kristalle vom Schmelzpunkt 232° erhalten; das Produkt erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen Verseifungsprodukt. Auch hier wurde für die Analyse bei 100° im Vakuum getrocknete Substanz verwendet.

4·600 *mg* Substanz gaben 1·596 *mg* H_2O und 13·596 *mg* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{12}O_3$: H 3·88, C 80·74%.
Gef.: H 3·88, C 80·61%.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Triphenylmethan-2,2′-dicarbonsäurechlorid.

2·5 *g* der im Vakuum getrockneten Dicarbonsäure wurden mit 30 *g* Thionylchlorid übergossen und unter Feuchtigkeitsausschluß am Wasserbade einige Zeit gekocht, wobei vollständige Lösung eintrat. Nachdem keine weitere Zersetzung des Thionylchlorids mehr erfolgte, wurde der Überschuß des Lösungsmittels unter vermindertem Druck abdestilliert. Es blieb ein kristallisierter Körper zurück, der, in 70 cm^3 Schwefelkohlenstoff gelöst, unter Zusatz von 4 *g* Aluminiumchlorid durch 3 bis 4stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zur Reaktion gebracht wurde. Die anfangs lichte Farbe der Lösung ging in ein lichtes Blau über. Von der über Nacht stehengelassenen Mischung wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Das so erhaltene grünblaue Reaktionsprodukt ergab, aus Alkohol umgelöst, farblose, derbe Prismen vom Schmelzpunkt 231°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Diketocarbinol zeigte keine Depression.

0·1508 *g* Substanz gaben 0·0505 *g* H_2O und 0·4452 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{12}O_3$: H 3·88, C 80·74%.
Gef.: H 3·75, C 80·52%.

Behandlung der Dicarbonsäure mit Schwefelsäure in Gegenwart von Aluminiumfeilen.

Auf 0·5 *g* getrockneter Säure wurden in Gegenwart von 2 *g* Aluminiumfeilen 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure bei 50 bis 60° eine Stunde einwirken lassen, wobei sich das Gemenge tiefblau färbte. Beim Eingießen in Wasser fiel die Substanz als hellgrüner Niederschlag aus. Das abgesaugte Gemenge gab an siedenden Alkohol seinen organischen Bestandteil ab und aus der eingeengten Lösung schied sich beim Erkalten das Kondensationsprodukt in Prismen vom Schmelzpunkt 232° ab. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Diketocarbinol wies keine Depression auf.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

4·522 *mg* Substanz gaben 1·710 *mg* H_2O und 13·238 *mg* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{12}O_3$: H 3·88, C 80·74%.
Gef.: H 4·23, C 79·84%.

Einwirkung von Natriumamalgam auf das Diketocarbinol.

In eine auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzte Lösung von 0·4 *g* des Diketocarbinols in 150 cm^3 Alkohol wurden im Laufe von 2 Stunden 80 *g* 3%iges Natriumamalgam allmählich eingetragen und hierauf 2—3 Stunden weiter erhitzt. Die vom Quecksilber abgegossene Lösung gab beim Verdampfen des Alkohols einen Rückstand, der in 100 cm^3 heißem Wasser aufgenommen wurde. Die von Ungelöstem durch Filtrieren gereinigte Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure tropfenweise gefällt. Die weiße, flockige Abscheidung ergab aus Alkohol mikroskopische Kristalle. Beim wiederholten Umkristallisieren erhöhte sich der Schmelzpunkt der Verbindung von 180 auf 232°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial ergab keine Erniedrigung.

Reduktion des Dimethylentriphenylcarbinoldiketons mit Jodwasserstoffsäure.

Eine Aufschlämmung von 1 *g* Diketocarbinol in 5 cm^3 Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1·7 schied nach 5stündigem Kochen unter Rückfluß beim Eingießen in Wasser einen gelben Körper ab, der zur Entfernung des anhaftenden Jods mehrere Stunden mit schwefeliger Säure digeriert wurde. Das so erhaltene Produkt ergab beim Umlösen aus Alkohol gelbliche Nadeln, die bei 241—242° schmolzen. Eine Mischung mit dem Ausgangsmaterial schmolz um 25° tiefer.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

0·1313 *g* Substanz gaben 0·0568 *g* H_2O und 0·4076 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{14}O_2$: H 4·73, C 84·53%.
Gef.: H 4·84, C 84·66%.

Die Verbindung in verdünntem Ammoniak und in verdünnter, wässeriger Natronlauge löslich. Auf Zusatz eines Überschusses konzentrierter Lauge scheidet sich das Phenolat ab; beim Verdünnen mit Wasser geht es wieder in Lösung.

Darstellung des Phenyl-di-*o*-tolylcarbinols (XI).

Eine aus 160 *g* *o*-Bromtoluol und 21·5 *g* Magnesium bereitete absolut ätherische Lösung von *o*-Tolylmagnesiumbromid ließen wir in eine absolut ätherische Lösung von 55 *g* Benzoesäure-

äthylester unter Wasserkühlung einfließen und erhitzten dann das Gemenge 3—4 Stunden auf dem Wasserbade zur Vervollständigung der Reaktion. Von dem durch Eiswasser und Salzsäure zersetzten Reaktionsprodukt wurde die ätherische Schichte abgehoben, der Äther verjagt und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der so erhaltene nicht flüchtige Kolbeninhalt wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Vertreiben des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Bei 16 *mm* Hg ging die Verbindung bei 210—213° über und kondensierte sich zu einem gelben Öl, das sich bei tiefer Temperatur nach einigen Tagen in eine weiche, kristallinische Masse verwandelte. Ausbeute 55 *g* an Rohprodukt.

0·1551 *g* Substanz gaben 0·0874 *g* H_2O und 0·4996 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{20}O$: H 6·99, C 87·45%.
Gef.: H 6·31, C 87·85%.

Gewinnung des Phenyl-di-*o*-tolylmethans (XII).

Durch eine auf 130—140° erhitzte Schmelze von 25 *g* des Karbinols wurde ein Strom trockener Bromwasserstoffsäure geleitet. Zur Erzeugung des Bromwasserstoffes gelangten 35 *g* Brom und 100 *g* Tetralin zur Anwendung. Die durch Äther aus dem Reaktionsgefäß entfernte Substanz destillierte nach dem Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels unter 12 *mm* Hg bei 180—185°. Das so erhaltene gelbe Öl erstarrte nach kurzer Zeit. Beim Umlösen aus Eisessig erhielten wir farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 104°. Ausbeute 85% der Theorie.

0·1631 *g* Substanz gaben 0·1056 *g* H_2O und 0·5577 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{20}$: H 7·40, C 92·60%.
Gef.: H 7·25, C 93·26%.

Reduktion des Carbinols mit Zink und Salzsäure.

Eine Lösung von 2 *g* des Carbinols in 35 cm^3 Eisessig wurde unter Zugabe von 3 *g* granuliertem Zink und 4 cm^3 konzentrierter Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Aus der vom überschüssigen Zink abfiltrierten Lösung schied sich beim Erkalten das Methan zuerst ölig ab und erstarrte nach 24 stündigem Stehen. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug nur 0·2 *g*.

Chlorierung des Phenyl-di-*o*-tolylmethans.

In eine auf 125—130° erhitzte Schmelze des Methans wurde im Sonnenlicht ein regelmäßiger Strom trockenen Chlorgases eingeleitet. Nach 70 Minuten stellten wir den Gasstrom ab.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das so erhaltene Produkt ergab aus Äther Kristalle vom Schmelzpunkt 57°.

6·528 *mg* Substanz gaben 5·12 *mg* AgCl
6·511 *mg* 5·087 *mg* AgCl
5·041 *mg* 2·264 *mg* H_2O und 13·594 *mg* CO_2.

Ber. für $C_{21}H_{18}Cl_2$: Cl 20·80, H 5·31, C 73·89%.
Gef.: Cl 19·40 19·33, H 5·03, C 73·55%.

Ein Produkt, das durch weitere 3 Stunden in der gleichen Weise mit Chlorgas behandelt wurde, ließ sich ebenfalls aus Äther umkristallisieren und schmolz bei 63—65°. Der Schmelzpunkt einer Mischung der beiden Chlorierungsprodukte ergab eine Depression von 20°.

0·1281 *g* Substanz gaben 0·1897 *g* AgCl.

Ber. für $C_{21}H_{16}Cl_4$: Cl 34·63%.
Gef.: Cl 36·63%.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b_Supp

Autor(en)/Author(s): Weiß Richard, Reichel Josef

Artikel/Article: Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind. V. Das Dimethylentriphenylcarbinoldiketon. 187-198