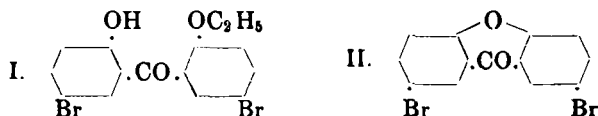


373 Otto Diels und Karl Rosenmund: Beobachtungen in der Diphenylmethan- und Xanthon-Reihe.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Juni 1906.)

Vor Kurzem haben O. Diels und F. Bunzl¹⁾ über eine Verbindung berichtet, der nach Entstehung und Analyse die Structur eines sauren Aethyläthers des 2.2'-dioxy-5.5'-dibrombenzophenons (I) zukam.

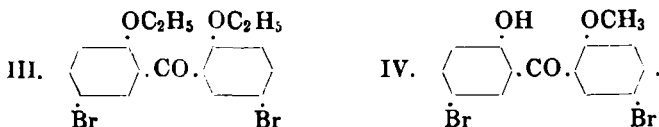


Ihre Eigenschaften dagegen schienen mit dieser Auffassung nicht im Einklang zu stehen. Der ausserordentlich leichte Uebergang in 2.7-Dibromxanthon (II), der sich schon beim kurzen Erwärmen mit Alkali vollzieht, liess vielmehr die Vermuthung aufkommen, dass in dem fraglichen Aether das Ringsystem des Xanthons bereits präformirt und 1 Mol. Alkohol, sei es am Brückensauerstoff oder am Carbonyl, locker gebunden ist.

Unsere zur Entscheidung dieser Frage neuerdings angestellten Versuche haben die letztere Auffassung nicht stützen können.

Zunächst hat sich feststellen lassen, dass die Substanz in normaler Weise als Keton reagirt, während bei Pyron- und Xanthon-Körpern die Neigung des Carbonyls zu Ketonreactionen kaum vorhanden ist. — Ferner kann die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe durch Acetylirung nachgewiesen werden, wobei sich zeigt, dass die Acetylverbindung den Charakter eines normalen Phenolesters besitzt.

Auch die Einführung einer zweiten Aethylgruppe in das Molekül des sauren Aethyläthers gelingt und hierbei entsteht das bereits früher beschriebene²⁾ 2.2'-Diäthoxy-5.5'-dibrombenzophenon (III):



Eigenthümlicher Weise hat sich die Verseifung des sauren Aethyläthers zum 2.2'-Dioxy-5.5'-dibrombenzophenon nicht durchführen lassen, wohl aber gelingt sie bei Verwendung des entsprechenden Methyläthers (IV), der aus dem Condensationsproducte von Formal-

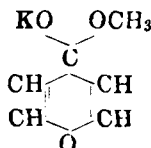
¹⁾ Diese Berichte 38, 1486 [1905]. ²⁾ loc. cit. S. 1492.

dehyd und *p*-Bromanisol nach demselben Verfahren wie die äthylirte Verbindung gewonnen werden kann.

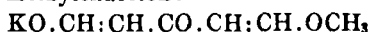
Wenn man somit an der normalen Structur der beiden Aether kaum zweifeln kann, so drängt sich doch andererseits die Frage auf, welche Momente die Xanthonbildung in so ungewöhnlichem Maasse erleichtern.

Man wird vielleicht — ohne Annahme eines directen Xanthonringes — doch die Vorstellung zu Grunde legen dürfen, das Hydroxyl- und Aethoxyl-, resp. Methoxyl-Gruppe räumlich sehr genähert sind, wodurch die Alkoholabspaltung sehr begünstigt ist, zumal die Möglichkeit zur Entstehung einer sehr stabilen Verbindung gegeben ist.

Auch erscheint der leichte und glatte Uebergang in Xanthonderivate minder befremdlich, wenn man Erfahrungen berücksichtigt, die in der Pyronreihe gemacht worden sind. Willstätter und Pummerer¹⁾ haben gezeigt, dass Pyron durch Kaliummetholat in ein charakteristisches Additionsproduct verwandelt wird. Sie waren zunächst der Ansicht, dass in letzterem der Pyronring noch erhalten ist und formulirten es daher folgendermaassen:

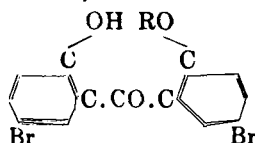


Später indessen²⁾ haben sie den Beweis erbracht, dass mit der Anlagerung des Alkoholats gleichzeitig eine Ringöffnung verbunden ist, so dass die fragliche Verbindung als ein Salz des sauren Methyläthers vom Bisoxymethylenaceton:



aufzufassen ist. Die zugehörige Oxymethylenverbindung ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie Alkohol verliert, um sich wieder in Pyron zurück zu verwandeln.

Man erkennt unschwer, dass die Kette dieser von Willstätter und Pummerer entdeckten Verbindung sich in den sauren Aethern des 2.2'-dioxy-5.5'-dibrombenzophenons:



wieder findet; freilich in etwas modificirter Form, denn der Wasserstoff ist durch die Valenzen der Benzolkerne ersetzt.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3740 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 38, 1461 [1905].

Es ist das ein Unterschied, der zweifellos als Ursache für die Differenzen im chemischen Verhalten der beiden Verbindungen gelten kann. Denn während der saure Methyläther des Bisoxymethylenacetons nach Angabe seiner Entdecker an sich nicht sehr beständig zu sein scheint, zeichnen sich die von uns dargestellten Substanzen — wenn man absieht von ihrem Verhalten gegen Alkalien — durch grosse Widerstandsfähigkeit aus.

Und während andererseits Pyron als Anhydrid des Bisoxymethylenacetons leicht unter Ringöffnung gespalten werden kann, stellen die Xanthonderivate sehr viel stabilere Systeme dar, sodass es nur durch energische Mittel gelingt, unter Sprengung des Pyronkernes zu Abkömmlingen des Dioxybenzophenons zu gelangen.

Phenylhydrazon des 2-Oxy-2'-äthoxy-5.5'-dibrombenzophenons, $C_6H_3(OH)Br.C(:N.NH.C_6H_5)C_6H_3(OC_2H_5).Br.$

2 g des früher beschriebenen Aethyläthers werden in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit einer Mischung von 1 g Phenylhydrazin in 2 ccm 50-proc. Essigsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann verjagt man einen Theil des Alkohols und krystallisirt das ausgeschiedene, zunächst noch ziemlich unreine Hydrazon aus Alkohol um, wobei es in langen, gelb gefärbten Nadeln erhalten wird.

0.1404 g Sbst.: 0.2631 g CO_2 , 0.0482 g H_2O . — 0.1201 g Sbst.: 0.0918 g AgBr. — 0.1277 g Sbst.: 6.6 ccm N (18° , 760 mm).

$C_{21}H_{18}O_2N_2Br_2$. Ber. C 51.44, H 3.69, N 5.72, Br 32.65.

Gef. » 51.25, » 3.85, » 6.00, » 32.53.

Die Substanz schmilzt bei 165° . Sie ist ziemlich schwer löslich in warmem Alkohol, leichter in Essigester und Benzol.

Oxim, $C_6H_3(OH)Br.C(:NOH).C_6H_3(OC_2H_5).Br.$

Zur Gewinnung des Oxims werden 3 g des Ketons in warmem, absolutem Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem, freiem Hydroxylamin (dargestellt aus 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 0.32 g Natrium) versetzt und 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann fügt man nochmals die gleiche Menge Hydroxylamin hinzu und kocht weitere 48 Stunden.

Nach dieser Zeit ist die anfangs gelbe Lösung fast farblos geworden. Man engt sie auf etwa $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens ein und erhält so das Oxim in schwach gefärbten, glänzenden Schüppchen. Zur Analyse wurde es wiederholt aus Chloroform umgelöst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1193 g Sbst.: 0.1893 g CO_2 , 0.0378 g H_2O . — 0.1438 g Sbst.: 4.1 ccm N (15° , 758 mm).

$C_{15}H_{13}O_3NBr_2$. Ber. C 43.39, H 3.13, N 3.37.

Gef. » 43.37, » 3.55, » 3.33.

Die Verbindung schmilzt bei 181—182°. Sie ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr leicht in Benzol, unlöslich in Petroläther.

Acetylverbindung: $C_6H_3(O.CO.CH_3)Br.CO.C_6H_3(OC_2H_5)Br$.

3 g der Ausgangssubstanz werden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig geschmolzenem Natriumacetat einige Minuten bis zur Entfärbung gekocht. Das Gemisch wird dann in Wasser gegossen, das unveränderte Anhydrid mit Natriumcarbonat zerstört und das Reactionsproduct, das aus weissen Nadelchen besteht, abgesaugt. Durch Krystallisation aus heissem Alkohol lässt es sich reinigen.

0.1405 g Sbst.: 0.2370 g CO_2 , 0.0432 g H_2O . — 0.1765 g Sbst.: 0.1493 g AgBr.

$C_{17}H_{14}O_4Br_2$. Ber. C 46.15, H 3.17, Br 36.22.

Gef. » 46.01, » 3.51, » 36.00.

Die Substanz schmilzt bei 105—107°.

Sie ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigester, etwas schwerer in Aether und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol. Durch warme Kalilauge wird die Acetylgruppe leicht abgespalten.

Rückverwandlung des sauren Aethyläthers in 2,2'-Diäthoxy-5,5'-dibrombenzophenon.

In einem Einschlussrohr werden 0.21 g Kalium unter trockenem Benzol geschmolzen, durch kräftiges Schütteln in Kaliumstaub verwandelt und 2 g des sauren Aethyläthers hinzugefügt. Unter Wasserstoffentwicklung geht die Umwandlung in das Kaliumsalz vor sich, das in heissem Benzol leicht, in kaltem hingegen schwer löslich ist. Man fügt nun einen Ueberschuss von Jodäthyl hinzu und erhitzt einige Stunden auf 100°. Hierauf wird vom Jodkalium abfiltrirt, das Filtrat im Vacuum eingedunstet und der Rückstand durch den bei 99° liegenden Schmelzpunkt als 2,2'-Diäthoxy-5,5'-dibrombenzophenon identificirt.

Leichtigkeit der Bildung von 2,7-Dibromxanthon.

1 Molekül des fein gepulverten, sauren Aethyläthers wird mit $\frac{1}{20}$ -n. Kalilauge (1 Mol.) auf dem Wasserbade erwärmt. Bereits nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung von 2,7-Dibromxanthon. Denselben Effect erreicht man beim Behandeln des Productes mit Ammoniak, doch ist es in diesem Falle nöthig, eine etwas höhere Temperatur (etwa 120°) anzuwenden.

2.2'-Dimethoxy-5.5'-dibromdiphenylmethan,
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{Br}.$

Man löst 50 g *p*-Bromanisol (nach der von Michaëlis¹⁾ für die Gewinnung von *p*-Bromphenetol angegebenen Methode dargestellt) in 400 ccm 29-procentiger Schwefelsäure und lässt zu dem auf -10° abgekühlten Gemisch 20 g 20-procentige Formaldehydlösung langsam hinzufliessen. Bereits die ersten Tropfen sollen einen weissen Niederschlag hervorrufen; anderenfalls ist die Säure zu concentrirt, wodurch die Ausbeute beeinträchtigt wird. Auch ein genaues Einhalten der Temperatur, die auf keinen Fall 0° übersteigen darf, ist zum Gelingen der Reaction nothwendig.

Ist alles eingetragen, so bildet das Gemisch einen rosa gefärbten, dicken Brei, der nach einstündigem Stehen in der Kältemischung auf Eis gegossen wird. Man erhält so einen feinpulvrigen, schneeweissen Niederschlag, der nach dem Absaugen und Trocknen aus sehr viel siedendem Alkohol umgelöst wird. Die Ausbeute beträgt 43 g an reinem Product.

0.1386 g Subst.: 0.2379 g CO_2 , 0.0475 g H_2O . — 0.1101 g Subst.: 0.1083 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. C 46.63, H 3.62, Br 41.45.
 Gef. » 46.81, » 3.84, » 41.73.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 108° .

Sie ist fast unlöslich in Petroläther, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, Eisessig und den meisten übrigen Lösungsmitteln.

Eine Verseifung dieser Verbindung unter Bildung des entsprechenden Dibromdioxydiphenylmethans respective Dibromxanthens gelang weder durch concentrirte Salzsäure noch durch Aluminiumchlorid. Zum grössten Theil bleibt der Körper unangegriffen, ein kleiner Theil wird völlig zerstört.

2.2'-Dimethoxy-5.5'-dibrombenzophenon,
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{Br}.$

10 g des soeben beschriebenen Diphenylmethanderivates werden in 50 ccm siedendem Eisessig suspendirt und eine concentrirte, wässrige Lösung von Chromsäure in kleinen Portionen hinzugefügt. Die Reaction tritt sofort unter lebhaftem Aufkochen des Eisessigs ein. Um sie zu beenden, kocht man 10 Stdn. am Rückflusskühler und erhält dann beim Abkühlen die neue Verbindung in feinen, schwach gefärbten Nadelchen. Um die Abscheidung zu vervollständigen, fügt man Wasser bis zur Trübung hinzu und lässt noch einige Zeit stehen. Dieses Rohproduct, dessen Menge etwa 7–8 g beträgt,

¹⁾ Diese Berichte 27, 244 [1894].

lässt sich durch Krystallisiren aus Alkohol oder Eisessig leicht reinigen. Je nach der Wahl des Lösungsmittels erhält man die Verbindung in langen Nadeln oder dicken Schuppen.

0.1099 g Sbst.: 0.1822 g CO₂, 0.0294 g H₂O. — 0.1133 g Sbst.: 0.1057 g AgBr.

C₁₅H₁₂O₃Br₂. Ber. C 45.0, H 3.00, Br 40.00.

Gef. » 45.1, » 2.99, » 39.71.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 123°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester, Aether, schwerer in Alkohol und Eisessig. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung mit gelber Farbe aufgenommen.

2-Oxy-2'-Methoxy-5,5'-dibrombenzophenon,

C₆H₃(OH)Br.CO.C₆H₃(OCH₃)Br.

2 g des soeben beschriebenen neutralen Methyläthers werden mit 8 ccm Salzsäure (1.19 spec. Gewicht) im Rohr 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Das Reactionsproduct, ein rothgelbes Oel, erstarrt nach einiger Zeit zu einer hellgelben, bröckligen Masse, die aus viel siedendem Alkohol in prachtvollen, tiefgelben Nadeln krystallisirt. Ihre Menge beträgt etwa 1 g.

0.1334 g Sbst.: 0.2128 g CO₂, 0.0330 g H₂O. — 0.1088 g Sbst.: 0.1060 g AgBr.

C₁₄H₁₀O₃Br₂. Ber. C 43.52, H 2.58, Br 41.45.

Gef. » 43.51, » 2.77, » 41.50.

Die Verbindung schmilzt bei 159°. Sie ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leichter in Aether, heissem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol und Essigester. Mit verdünnter, alkoholischer Kalilauge entsteht ein krystallinisches, intensiv gelb gefärbtes Kaliumsalz, das ebenso leicht, wie das der entsprechenden Aethoxyverbindung, in 2,7-Dibromxanthon übergeht.

2,2'-Dioxy-5,5'-dibrombenzophenon,

C₆H₃(OH)Br.CO.C₆H₃(OH)Br.

10 g 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dibrombenzophenon werden mit der gleichen Gewichtsmenge sublimirtem Aluminiumchlorid innig verrieben und im Metall- oder Schwefelsäure-Bade erhitzt. Bei 110° beginnt die Masse zu erweichen, und die Reaction tritt unter Entwicklung von Chlormethyl ein. Man steigert die Temperatur langsam auf 185° und hält sie kurze Zeit auf dieser Höhe. Das Reactionsproduct, eine trockne, zerreibliche Masse, wird fein gepulvert und durch ein Gemisch von Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt. Hierbei bildet sich eine zusammenhängende Masse, die mit Wasser gut durchgeknetet und

dann mit Alkohol behandelt wird. Man erhält so etwa $\frac{1}{2}$ g des sauren Methyläthers vom Schmp. 158.5° . Die Mutterlauge von dieser Substanz liefert beim starken Eindampfen etwa 5 g des Dioxydibrombenzophenons, eine gelbe Krystallmasse, die auf Thon getrocknet und am besten aus Petroläther umkrystallisirt wird. Der Schmelzpunkt dieses Productes — eines leuchtend gelben, sandigen Pulvers — liegt zunächst bei 130° , bei wiederholtem Umkrystallisiren steigt er schliesslich bis auf 138.5° . In diesem völlig reinen Zustande bildet die Verbindung gelbe Blättchen, die in dünner Schicht farblos erscheinen.

0.1153 g Sbst.: 0.1779 g CO_2 , 0.0244 g H_2O . — 0.1178 g Sbst.: 0.1186 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2$. Ber. C 41.93, H 2.15, Br 42.90.

Gef. » 42.08, » 2.37, » 43.01.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Aether, Essigester, Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Petroläther. Von concentrirter Schwefelsäure und wässrigem Alkali wird sie mit gelber Farbe aufgenommen.

Im Gegensatz zu den Monoalkyläthern, die leicht unter Alkoholabspaltung in Dibromxanthon übergehen, liess sich die analoge Umwandlung der Dioxyverbindung nicht bewirken. Concentrirte Schwefelsäure bei 110° verändert die Verbindung vollständig, dagegen wirkt Zinntetrachlorid und concentrirtes Alkali garnicht ein. Auch beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd oder Chlorzink wurde das gewünschte Resultat nicht erreicht.

Verhalten des 2.2'-Dioxy-5.5'-dibrombenzophenons gegen Diazomethan.

0.5 g der Verbindung werden in Aether gelöst und ca. 4 Moleküle Diazomethan in ätherischer Lösung zugegeben. Nach dem Abdampfen und Umkrystallisiren gewinnt man gelbe Nadeln vom Schmp. 156° , die, mit Alkali erhitzt, in Dibromxanthon vom Schmp. 213° übergehen. Mithin lässt sich auch bei einem Ueberschuss von Diazomethan nur eine Phenolgruppe veräthern.