

Naphthenen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur die aliphatischen Anteile in Gestalt von Methan entfernen, so daß die reinen Naphthene zurückbleiben, die ihrerseits nach dem Verfahren von Zelinsky bezgl. ihrer Zusammensetzung aufgeklärt werden können.

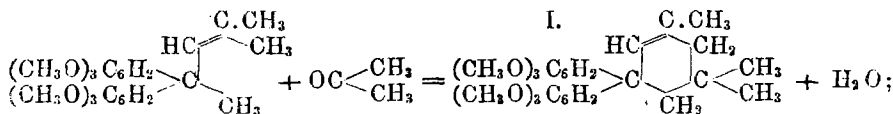
Schrader²⁾ hat bereits einen ähnlichen Vorschlag gemacht. Er verdampfte ein Gemisch von gleichen Teilen Toluol und Hexan mit Wasserstoff in ein 775° heißes, verzinntes Eisenrohr und erhielt als Kondensat in einer Ausbeute von 48% hexan-freies Benzol. Die hohe Temperatur, die zu dieser Reaktion nötig ist, kann Veranlassung zu weitgehenden Nebenreaktionen geben. Demgegenüber ist bei der von uns innegehaltenen niedrigen Temperatur von 260–300° beim Arbeiten über Nickel das Auftreten von Nebenreaktionen nicht zu befürchten.

425. Tibor Széki: Über einige Kondensationsprodukte des Oxyhydrochinon-trimethyläthers.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Szeged.]

(Eingegangen am 25. September 1923.)

Bereits vor einer Reihe von Jahren hat der eine von uns gezeigt¹⁾, daß die aromatischen Aldehyde sich mit Oxyhydrochinon-trimethyläther bei Einwirkung von konz. Salzsäure — in Eisessig-Lösung — äußerst leicht zu Triphenyl-methan-Derivaten kondensieren lassen. Die aliphatischen Aldehyde, sowie die aliphatischen und aromatischen Ketone lassen sich dagegen unter den gleichen Umständen mit Oxyhydrochinon-trimethyläther nicht zu Verbindungen vom Typus $R.HC[C_6H_2(OCH_3)_3]_2$ bzw. $R_2C[C_6H_2(OCH_3)_3]_2$ kondensieren. Doch ist es mir gelungen, bei Anwendung von Schwefelsäure aus Aceton und Oxyhydrochinon-trimethyläther ein gut krystallisierbares Kondensationsprodukt zu erhalten, welches sich aber schon nach Analyse und Verhalten als ein Isophoron-Derivat erwies. Bei dieser Reaktion tritt nämlich unter der Einwirkung von Schwefelsäure auch eine Selbstkondensation des Acetons ein, und das so entstandene Mesityloxyd vereinigt sich dann unter Wasseraustritt mit 2 Mol. Oxyhydrochinon-trimethyläther und später noch mit 1 Mol. Aceton im Sinne des Schemas:



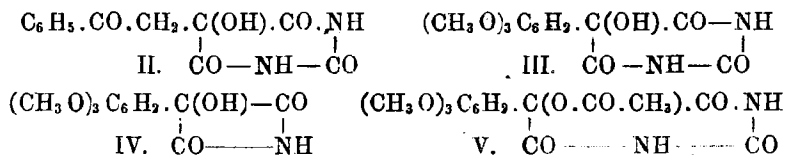
vielleicht aber kondensiert sich auch in der ersten Phase entstandenes Hexamethoxydiphenyl-dimethyl-methan $(\text{CH}_3)_2\text{C}[C_6H_2(OCH_3)_3]_2$ mit 2 Mol. Aceton zum 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxydiphenyl-isophoron (I). Der näheren Charakterisierung halber habe ich auch das Bromprodukt dieser Verbindung dargestellt. Von anderen Ketonen und ketonartigen Körpern habe ich nur noch das Alloxan mit Oxyhydrochinon-trimethyläther in Reaktion bringen können. Nach O. Kühling²⁾ vereinigen sich gewisse Monoketone mit Alloxan beim Sättigen der Gemische ihrer alkohol. Lösungen mit Salzsäuregas zu krystallisierten Kondensationsprodukten, welche aldolartige Konstitution besitzen; so erhielt er z. B. aus Acetophenon und Alloxan die

²⁾ Abhandl. Kohle 5, 468 [1920].

¹⁾ B. 44, 1476 [1911].

²⁾ B. 38, 3003 [1905], 42, 1285 [1909], 43, 2406 [1910].

Phenacyl-dialursäure (II). Nach meinen Versuchen liefern der Oxyhydrochinon-trimethyläther und das 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon mit Alloxan unter den gleichen Umständen ebenfalls aldolartige Verbindungen. Während aber die aus Monoketonen und Alloxan nach



Kühling erhaltenen Dialursäuren durch Eintragen in Sodalösung leicht in Tartronursäure übergehen, läßt sich die aus Oxyhydrochinon-trimethyläther und Alloxan erhaltene 2.4.5-Trimethoxyphenyl-dialursäure (III) in der Kälte aus ihren alkalischen Lösungen unverändert wieder ausfällen. Kocht man die Verbindung jedoch mit verd. Natronlauge, so spalten sich Kohlensäure und Ammoniak ab, und nach dem Ansäuern scheidet sich das 2.4.5-Trimethoxyphenyl-tartronsäure-imid (IV) aus.

Sehr leicht lassen sich auch die Benzhydrole in Eisessig oder in alkoholischer Lösung durch Salzsäuregas zu Triphenylmethan-Derivaten kondensieren, wie ich an einigen, im experimentellen Teil beschriebenen Beispielen zeigen konnte.

Beschreibung der Versuche.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxydiphenyl-isophoron
(1.5.5-Trimethyl-3.3-bis-[trimethoxy-2'.4'.5'-phenyl]-cyclohexen-1) (I).

5 g Oxyhydrochinon-trimethyläther und 2 g Aceton werden in 10 ccm Eisessig gelöst und zu der Lösung unter fortdauerndem Umrühren und Abkühlen 5 ccm konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Dann läßt man das dunkel rötlich-gelb und sirupartig gewordene Gemisch bei Zimmertemperatur über Nacht stehen, wobei das Ganze zu einer dunkelbraunen, krystallinischen Masse erstarrt. Behandelt man den Krystallbrei nach einigen Tagen mit wenig kaltem Alkohol, so gehen die gefärbten Verunreinigungen sowie die gleichzeitig gebildete Oxyhydrochinon-trimethyläther-sulfonsäure in Lösung, und die Krystalle des Kondensationsproduktes können abfiltriert werden. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 2.5 g.

Die Verbindung wird durch Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig oder Alkohol in reinem Zustande gewonnen und bildet alsdann weiße Nadeln, welche bei 207° schmelzen. Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Chloroform, Aceton, Benzol, gut in heißem Eisessig oder Alkohol, etwas schwerer in siedendem Ligroin. Von konz. Schwefelsäure werden sie mit gelber Farbe aufgenommen.

0.2037 g Sbst.: 0.5290 g CO₂, 0.1430 g H₂O. — 0.2166 g Sbst.: 0.5634 g CO₂, 0.1515 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 0.4982 g CO₂, 0.1330 g H₂O.

C₂₇H₃₆O₆. Ber. C 71.05, H 7.89. Gef. C 70.82, 70.93, 70.76, H 7.79, 7.70, 7.77.

Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel: 0.2438 g Sbst.: 0.7501 g AgJ. — 0.2074 g Sbst.: 0.6371 g AgJ.

Ber. CH₃O 40.78. Gef. CH₃O 40.58, 40.52.

Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege nach Beckmann bestimmt. — Lösungsmittel Benzol.

0.2908 g Sbst. in 22.09 g Benzol: 0.16° Depr. — 0.1511 g Sbst. in 18.5 g Benzol: 0.09° Depr.

Ber. Mol.-Gew. 456. Gef. Mol.-Gew. 402, 444.

Aus der von den Krystallen abfiltrierten alkoholischen Lösung scheiden sich nach Verdunsten des überschüssigen Alkohols Krystalle einer Sulfonsäure des Oxyhydrochinon-trimethyläthers in seidglänzenden, langfaserigen Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Essigäther unter Zusatz von etwas Tierkohle gereinigt, bildet die Säure weiße Nadeln vom Schmp. 115°. Zur Darstellung ihres Natriumsalzes löst man die Sulfonsäure in Alkohol und fügt dann so lange wäßrige konz. Natronlauge hinzu, bis sich keine Krystalle mehr ausscheiden. Das Natriumsalz wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert.

0,2127 g Subst.: 0,1816 g BaSO₄. — 0,2736 g Subst.: 0,2404 g BaSO₄.

C₉H₁₁O₆Na. Ber. S 11,85. Gef. S 11,72, 12,07.

Um das Bromderivat darzustellen, löst man 0,5 g des 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxydiphenyl-isophorons in 15 ccm Eisessig und tropft dann solange ein Gemisch von 0,5 ccm Brom und 0,5 ccm Eisessig hinzu, bis in der Flüssigkeit keine vorübergehende braune Färbung mehr auftritt³⁾. Dann wird das Gemisch in Wasser gegossen, wobei sich das Bromderivat als ein gelbliches, zähes, aber bald erstarrendes Produkt ausscheidet. Zur Analyse krystallisiert man es mehrmals aus Alkohol um; die nunmehr schneeweißen, glänzenden Kryställchen der Bromverbindung schmelzen bei 119°.

0,2216 g Subst.: 0,4247 g CO₂, 0,1098 g H₂O. — 0,2309 g Subst.: 0,4426 g CO₂, 0,1120 g H₂O. — 0,1787 g Subst.: 0,1103 g AgBr. — 0,1890 g Subst.: 0,1166 g AgBr.

C₂₂H₂₀O₆Br₂. Ber. C 52,59, H 5,81, Br 25,97. Gef. C 52,26, 52,27, H 5,50, 5,38, Br 26,27, 26,26.

Diese Analysen stimmen mit dem für die angenommene Dibromid-Formel berechneten Werten nicht scharf überein; die Differenzen können nur von einem gleichzeitig gebildeten Brom-Substitutionsprodukt herrühren, von welchem die Substanz durch Umkrystallisieren jedoch kaum zu befreien ist. Für die Bildung eines solchen Substitutionsproduktes spricht der Umstand, daß gegen Ende der Bromierung eine schwache Bromwasserstoff-Entwicklung bemerkbar ist.

2.4.5-Trimethoxyphenyl-dialursäure (III).

4 g Oxyhydrochinon-trimethyläther in 25 ccm Alkohol und 3,5 g Alloxan in 10 ccm Wasser wurden vereinigt; die unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigte Lösung erstarrt allmählich zum Brei. Die abgesaugten Krystalle werden aus siedendem Wasser oder aus heißem Alkohol umkrystallisiert und so in kleinen, weißen Nadelchen erhalten, welche nach vorheriger Bräunung bei 218—219° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig ziemlich leicht, in siedendem Aceton etwas schlechter löslich; von Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform wird sie schwer aufgenommen. Aus verdünnten alkalischen Lösungen läßt sie sich durch Säuren unverändert ausfällen. Die Krystalle lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelblich-brauner Farbe.

0,2035 g Subst.: 0,3764 g CO₂, 0,0858 g H₂O. — 0,1920 g Subst.: 0,2035 g CO₂, 0,0811 g H₂O.

C₁₃H₁₁O₇N₂. Ber. C 50,32, H 4,88. Gef. C 50,41, 50,28, H 4,68, 4,71.

Oxymethyl-Bestimmung nach Zeisel: 0,2412 g Subst.: 0,5422 g AgJ.

Ber. CH₃O 30. Gef. CH₃O 29,65.

³⁾ Bei dem Bromieren verursachen die Oxymethylgruppen eine braune, aber schnell verschwindende Trübung, da diese Gruppen sich unter gewissen Umständen (vergl. B. 44, 1480 [1911]) mit Brom vereinigen können. Die Additionsprodukte verlieren aber das Brom sehr leicht wieder, besonders wenn sie mit Wasser in Berührung kommen.

Acetyl-2.4.5-trimethoxyphenyl-dialursäure (V).

1 g 2.4.5-Trimethoxyphenyl-dialursäure wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen; nach Zusatz von 2–3 Tropfen Schwefelsäure-monohydrat wird die Mischung dann unter Schütteln 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird hiernach in Wasser gegossen, das nach einiger Zeit erstarrte Produkt gepulvert und aus siedendem Nitro-benzol umkrystallisiert. Die so erhaltenen schwach gelblichen Kryställchen werden mit Alkohol ausgekocht und bei 120° getrocknet. Das Acetylderivat ist sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Bei 270° beginnen die Krystalle sich dunkel zu färben und zu zersetzen, bei 292° ist die Zersetzung beendet.

0.2057 g Sbst.: 0.3872 g CO₂, 0.0866 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₈N₂. Ber. C 51.13, H 4.54. Gef. C 51.33, H 4.67.

2.4.5-Trimethoxyphenyl-tartronsäure-imid (IV).

1.5 g 2.4.5-Trimethoxyphenyl-dialursäure werden mit 100 ccm ⁿ/₅-Natronlauge über freier Flamme 10 Min. gekocht. Während des Kochens entweichen Ammoniak-Dämpfe. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert; der nach kurzer Zeit abgeschiedene, feinkrystallinische, weiße Niederschlag wird von der Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung bildet weiße, mikroskopische Blättchen, die bei 220–221° schmelzen. Sie lösen sich leicht in siedendem Wasser, Essig, Alkohol und Aceton. Die aus Wasser ausgeschiedenen Krystalle sind schwach rötlich gefärbt. Von Benzol, Ligroin und Äther werden sie schwer aufgenommen; in konz. Schwefelsäure lösen sie sich unter Gasentwicklung anfangs mit rötlich-violetter, nach einigem Stehen mit tiefgrüner Farbe.

0.1854 g Sbst.: 0.3664 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.1832 g Sbst.: 0.3605 g CO₂, 0.0828 g H₂O.

C₁₂H₁₃O₆N. Ber. C 53.93, H 4.86. Gef. C 53.89, 53.66, H 5.18, 4.97.

2.4.5-Trimethoxyphenacyl-dialursäure (analog II).

2 g trocknes Alloxan werden unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in wenig Wasser gelöst, 2 g 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon in 10 ccm Methylalkohol hinzugefügt und die Mischung unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt; falls sich hierbei Trimethoxy-acetophenon ausscheidet, wird es durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Das Einleiten von Chlorwasserstoff in der Kälte und das darauffolgende mäßige Erwärmen wiederholt man so oft, bis sich keine Krystalle mehr ausscheiden. Die Lösung ist anfangs gelblich-grün, später nimmt sie eine grünlich-blaue Farbe an, und nach 12 Stdn. erstarrt die Flüssigkeit zu einer grünlich-blauen, krystallinischen Masse. Nach 24 Stdn. wird das Gemisch in 200 ccm Wasser gegossen; die von dem wäßrigen Teil abgetrennten Krystalle werden aus Alkohol umgelöst.

Die Verbindung wird so in feinen, weißen Kryställchen erhalten, die sich in Capillarrohr oberhalb 220° gelb färben, sich bei 235° bräunen und bei 245° unter Zersetzung schmelzen.

0.1822 g Sbst.: 0.3423 g CO₂, 0.0774 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₈N₂. Ber. C 51.13, H 4.54. Gef. C 51.23, H 4.72.

Löst man die Trimethoxyphenacyl-dialursäure in Natronlauge und behandelt dann mit Säuren, so zersetzt sie sich mit schmutzig blau-grüner Farbe. Wird die Substanz aber in der äquivalenten Menge ⁿ/₅-Sodalösung gelöst und vorsichtig mit verd. Salzsäure versetzt, so fällt ein weißer, bald gelb werdender, krystallinischer Niederschlag aus, der aller Wahrscheinlichkeit nach die Trimethoxyphenacyl-tartronsäure (CH₃O)₃C₆H₂·CO·CH₂·C(OH)(COOH)·CO·NH₂·CO·NH₂, darstellt.

2.4.5-Trimethoxy-triphenylmethan, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

2 g Benzhydrol und 2 g Oxyhydrochinon-trimethyläther werden in 6 ccm Alkohol gelöst; wird dann trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, so beginnen sich aus dem Reaktionsgemisch bald weiße Krystalle auszuschcheiden, und nach 24 Stdn. ist die Krystallausscheidung vollkommen beendet. Dann wird die Flüssigkeit abfiltriert, das Produkt mit Alkohol gewaschen und zur Analyse wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Die so gewonnenen farblosen Nadeln zeigten den Schmp. 117° , der auch beim weiteren Umkrystallisieren nicht mehr anstieg. Ausbeute 1.7 g. In konz. Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit braungelber Farbe.

0.1895 g Sbst.: 0.5487 g CO_2 , 0.1076 g H_2O . — 0.1785 g Sbst.: 0.5174 g CO_2 , 0.1035 g H_2O .
 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Ber. C 79.04, H 6.32. Gef. C 78.96, 79.05, H 6.15, 6.44.

2.4.5.2'.4'.5'.4''-Heptamethoxy-triphenylmethan,
 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$.

Aus 1 g 2.4.5.4'-Tetramethoxydiphenyl-carbinol (Asaryl-anisyl-carbinol)⁴⁾ und 0.6 g Oxyhydrochinon-trimethyläther wie die vorher beschriebene Verbindung erhalten. Aus der mit Salzsäuregas gesättigten Lösung der Komponenten resultierten nach 24-stdg. Stehen 1.2 g des Triphenylmethankörpers. Er krystallisiert aus siedendem Eisessig oder Alkohol in feinen, weißen Nadelchen, die bei 162° schmelzen. Die Krystalle lösen sich leicht in Chloroform, Benzol und Aceton, sehr schlecht in siedendem Ligroin. Sie werden beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure kirschrot gefärbt.

0.1800 g Sbst.: 0.4544 g CO_2 , 0.1070 g H_2O .
 $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_7$. Ber. C 68.72, H 6.60. Gef. C 68.84, H 6.60.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxydiphenyl- α -naphthyl-methan,
 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{CH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$.

In gleicher Weise wurden 2 g 2.4.5-Trimethoxyphenyl- α -naphthyl-carbinol⁵⁾ und 1 g Oxyhydrochinon-trimethyläther in Eisessiglösung mit Salzsäuregas behandelt. Das Kondensationsprodukt krystallisiert aus Eisessig in feinen, weißen Nadelchen, die bei 198° schmelzen. Es löst sich leicht in siedendem Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol und Alkohol. In konz. Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit tiefvioletter Farbe.

0.1716 g Sbst.: 0.4610 g CO_2 , 0.0951 g H_2O .
 $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_6$. Ber. C 73.42, H 6.32. Gef. C 73.26, H 6.15.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1908, 956; C. 1909, II 1329.

⁵⁾ loc. cit.