

heiß vom Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat mit Eisessig und Wasser versetzt. Nach 12-stdg. Stehen wird die abgeschiedene Substanz filtriert, gewaschen und aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle mehrmals umkrystallisiert. Auch Tetrachlorkohlenstoff hat sich als Krystallisationsmittel gut bewährt. Auf diese Weise gelangt man zu farblosen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 133–134° (unkorr.) liegt.

Zur Analyse wurde im Hoch-Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet. 3.996, 5.241 mg Sbst.: 9.313, 12.240 mg CO₂, 2.173, 2.870 mg H₂O.

C₂₅H₂₈O₈ (472.22). Ber. C 63.53, H 5.97.
Gef. „ 63.56, 63.70, „ 6.08, 6.12⁷).

387. W. Dilthey, I. Thewalt und O. Trösken: Hochphenylierte Benzol-carbonsäuren und ihre Umwandlungsprodukte (Hoch-arylierte, III. Mitteil.¹⁾).

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

(Eingegangen am 24. Oktober 1934.)

In der ersten Mitteilung wurden kurz einige hochphenylierte Benzol-Derivate beschrieben, die man durch Einwirkung von Acetylen- und auch Äthylen-Körpern auf tieffarbige, aromatische Fünfring-Ketone, z. B. Tetraphenyl-cyclopentadienon²⁾, erhalten kann. Eine kürzlich erschienene Arbeit von C. F. H. Allen und L. I. Sheps³⁾, die über denselben Gegenstand berichtet, gibt Veranlassung zu dieser Mitteilung, zumal da in einzelnen Punkten die

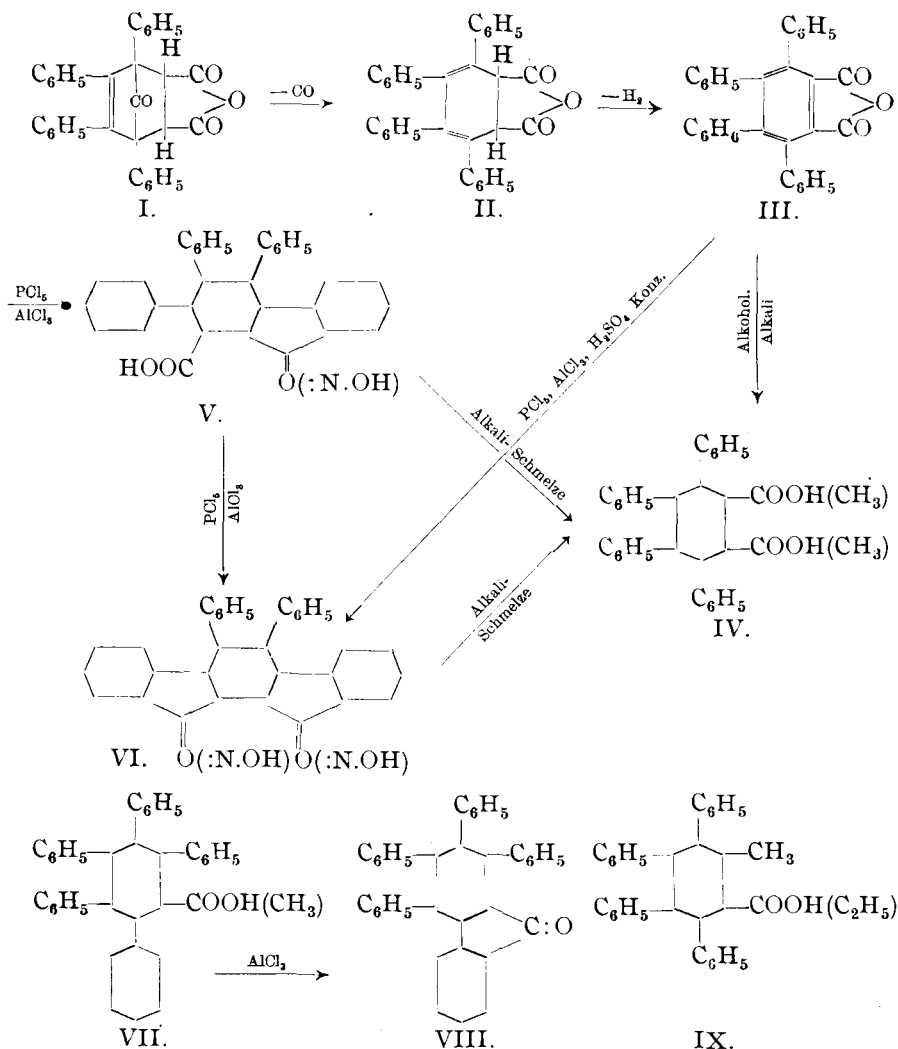
¹⁾ I. Mitteil.: B. **66**, 1627 [1923]; II. Mitteil.: B. **67**, 495 [1934].

²⁾ Im folgenden kurz „Tetracyclon“ genannt.

³⁾ Canad. Journ. Research **11**, 171 [1934].

In einer Fußnote ist gesagt: After the authors preliminary notice and . . . had appeared, Dilthey published . . . Hierzu sei folgendes bemerkt: Die beiden Mitteilungen von Allen und Spanagel, Canad. Journ. Research **8**, 414 [1933] und Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3773 [1933] (erschieden im Sommer und Herbst 1933) enthalten keine Angabe über die Gewinnung hocharylierter Benzol-Derivate. In der kurzen, keine Experimente enthaltenden canadischen Notiz steht nur am Schluß, daß Tetracyclon mit Maleinsäure-anhydrid zu einer *endo*-Carbonyl-Verbindung führe. Diese canadische Note wurde veranlaßt durch die Arbeit von W. Dilthey und W. Schommer (Journ. prakt. Chem. [2] **136**, 293 [1933], die Hrn. Allen bekannt war, die er aber bei seinen Literatur-Nachweisen vergessen hat anzuführen. In dieser Arbeit wurden die Farberscheinungen des Triphenyl-cyclopentadienons — fest: farblos, gelöst: rot — durch intermolekulare Dien-Synthese gedeutet. Ferner wurde angegeben, daß Tetracyclon und die anderen tief-farbigten Ketone mit Maleinsäure-anhydrid reagieren. Kurz darauf, am 25. März 1933, wurde die Darstellung der hochphenylierten Benzol-Derivate zum Patent angemeldet. Die ersten Mitteilungen Allens über hochphenylierte Benzol-Derivate erschienen über ein Jahr später, im Mai und Juni 1934.

Resultate nicht übereinstimmen. Die folgenden Formeln mögen das zu Sagende veranschaulichen:



Was die Maleinsäure-Derivate I und II angeht, so sei auf die im experimentellen Teil angegebenen Versuchs-Bedingungen verwiesen⁴⁾. Näher beschäftigte man sich zunächst mit der Tetraphenyl-phthalsäure (IV) und ihrem Anhydrid (III). Durch die Häufung von Phenylkernen wird eine erhebliche Reaktions-Behinderung der Carboxylgruppen herbeigeführt. Man kann zwar von dieser Säure noch Salze, z. B. Alkalisalze, erhalten, Löslichkeit im wäßrigen Ammoniak ist aber praktisch schon nicht mehr

⁴⁾ vergl. a. die I. Mitteil.

vorhanden. Ferner ist die Esterifizierung erheblich erschwert, ein Äthylester ließ sich nach den üblichen Methoden nicht mehr erhalten, und auch der Methylester wird, wenn man ihn rasch benötigt, am besten mit Diazo-methan bereitet. Nichts destoweniger sind die Ester von IV leicht zugänglich, indem man die entsprechenden Ester der Acetylen-dicarbonssäure an Tetracyclon addiert. Die Behinderung der Reaktionsfähigkeit der Säure findet ihr Gegenstück in der Stabilität der Ester, die nicht mehr verseift werden konnten.

Ist somit die Reaktionsfähigkeit der Carboxylgruppen nach außen stark herabgesetzt, so reagieren sie verhältnismäßig leicht intramolekular unter Wasser-Abspaltung mit den benachbarten Phenylkernen, indem direkt, oder indirekt über die Monocarbonsäure V, das Difluorenon (VI) sich bildet. Daß die angenommene Struktur für VI richtig ist, folgt aus der Analyse, der Unlöslichkeit in verd. Alkalien, der Bildung eines Dioxims und der rotgelben Farbe, während die Keto-carbonsäure (V), ein Isomeres des Tetraphenyl-phthalsäure-anhydrids (III), in viel wäßrigem Alkali löslich ist, nur ein Monoxim liefert und nur blaßgelbe Farbe aufweist.

Das Difluorenon VI wird bei allen Reaktionen erhalten, die den Zweck verfolgen, Wasserabspaltungsprodukte mit den Carbonylgruppen oder deren Anhydrid zu erzielen, also bei der Behandlung mit Phosphorchloriden (Phthalylchloride entstehen hierbei also nicht), konz. Schwefelsäure, Aluminiumchlorid usw.

Noch viel stärker reaktions-behindert erweist sich die Carboxylgruppe in der Pentaphenyl-benzoesäure, die aus Tetracyclon mit Phenyl-propionsäure unschwer bereitet werden kann, sofern man die Temperatur nicht zu hoch steigert, da sie leicht CO_2 verliert und in das bereits beschriebene Pentaphenyl-benzol (Schmp. 246°) übergeht. Die Pentaphenyl-benzoesäure hat sozusagen keinen Säure-Charakter mehr. Sie löst sich weder in Ammoniak, noch in verd. Alkalien und zeigt wohl nur noch gegenüber Diazo-methan ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom an. Denn hiermit entsteht der Methylester, der aber viel bequemer ausgehend vom Phenyl-propionsäure-ester erhalten wird. Mit Phosphorpentachlorid ergibt sie kein Säure-chlorid, sondern reagiert, wie auch mit Aluminiumchlorid, intramolekular unter Wasser-Verlust und Bildung des gelben Tetraphenyl-fluorenon (VIII).

Leicht und glatt addiert sich auch Tetrolsäure, und besonders ihre Ester, an Tetracyclon unter Bildung der Tetraphenyl-*o*-toluylsäure bzw. ihrer Ester (IX). Hiermit ist, wie auch mit Methyl-acetylenen, die Möglichkeit gegeben, in die Reihe der hocharylierten Toluole (Xylole) zu kommen.

Der I.-G. Farbenindustrie, Werk Höchst, insbesondere der Abteilung des Hrn. Direktors Dr. G. Kränzlein, sei für ihren Anteil an dieser Arbeit herzlichst gedankt.

Beschreibung der Versuche.

endo-Carbonyl-tetraphenyl-dihydro-phthalsäure-anhydrid (I).

In einer siedenden Lösung von 3 g Maleinsäure-anhydrid in 100 ccm Benzol gibt man allmählich 12 g feinstgepulvertes Tetracyclon. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung farbloser Krystalle, die nach 7-stdg. Kochen nicht mehr zunimmt. Ausbeute 12 g. Aus Benzol umgelöst, Schmp. 223° .

Tetraphenyl-dihydro-phthalsäure-anhydrid (II).

Verwendet man bei dem obigen Ansatz als Lösungsmittel siedendes Chlor-benzol (Sdp. 132°), so erhält man 10–11 g einer aus Benzol in langen Nadeln krystallisierenden Substanz, die bei 243° schmilzt. Da das Anhydrid hierbei in III übergeht, kann der Schmelzpunkt bis über 250° gefunden werden.

Kocht man I in Chlor-benzol, so entsteht II. Die Ursache einer hierbei auftretenden Rotfärbung wurde nicht untersucht.

Tetraphenyl-phthalsäure-anhydrid (III).

Der bei I und II verwandte Ansatz wurde in 140 ccm Nitro-benzol mehrere Stunden gekocht. Nach Abdestillieren des Nitro-benzols, Aufnehmen mit Methanol und Umlösen aus Benzol mit Tierkohle erhielt man 9 g farblose Krystalle, die nach Austreiben des in ihnen enthaltenen Krystall-Benzols bei 295° schmolzen. Einige Male erhielt man auch ein Anhydrid vom Schmp. 286°.

Die freie Tetraphenyl-phthalsäure (IV) schmilzt auch bei 286° und wird erhalten durch Kochen des Anhydrids mit alkohol. Kali. Das aus 3 g Anhydrid gewonnene, schwammige Kaliumsalz löst sich in 5 l kochendem Wasser und fällt beim Erkalten in farblosen Nadelchen aus. Seine heiße Lösung liefert mit Salzsäure die freie Dicarbonsäure IV, die aus Methanol gut umkrystallisiert werden kann.

Durch 1-stdg. Kochen von I bzw. II in Nitro-benzol wird ebenfalls III erhalten.

Eine gute Methode zur Herstellung von III ist die Dehydrierung von II mit Schwefel: In eine auf 250° vor-erhitzte Schmelze von etwa 150 g Schwefel trägt man unter ständigem Rühren allmählich 48 g von II ein. Dann bringt man die Temperatur langsam auf 300° und hält dabei 2 Stdn. Der erkaltete Kuchen wird mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und der schwärzliche Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem, krystallbenzol-freiem, bei 296° schmelzendem Anhydrid (III) beträgt 35 g.

Man kann die drei Säure-anhydride I, II, III auch ohne Lösungsmittel herstellen, aber dann sind die Temperaturen genau inne zu halten.

Tetraphenyl-phthalsäure-dimethylester: Die Darstellung dieses Esters erfolgte und verlief wie beim Äthylester beschrieben. Aus 5 g Tetracyclon und 2.5 g Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester wurden 5.2 g eines farblosen, aus Eisessig gut krystallisierenden, bei 258° schmelzenden Esters gewonnen. Denselben Dimethylester erhält man aus der Säure IV leicht mit Diazo-methan, indem man ihre methylalkohol. Lösung mit einer Äther-Lösung von Diazo-methan versetzt. Nach Beendigung der stürmischen Gasentwicklung kann alsbald aufgearbeitet werden. Ausbeute quantitativ. Schmp. und Mischprobe mit voranstehendem Ester 258°.

0.1288 g Sbst.: 0.3850 g CO₂, 0.0623 g H₂O.

C₃₂H₂₆O₄. Ber. C 81.8, H 5.3. Gef. C 81.5, H 5.4.

Tetraphenyl-phthalsäure-diäthylester: 3.4 g Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester und 7.6 g Tetracyclon werden im Ölbad vorsichtig erhitzt. Bei einer Außentemperatur von etwa 130° setzt die Reaktion unter Selbst-erwärmung bis auf 150° ein. Nach kurzem Erhitzen auf 160°

wird die erkaltete, farblose Masse aus Eisessig umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. 205—206°. Ausbeute 10 g.

0.1656 g Sbst.: 0.4978 g CO₂, 0.0894 g H₂O.

C₃₆H₃₀O₄. Ber. C 82.1, H 5.7. Gef. C 82.0, H 6.0.

Der Ester konnte nicht verseift werden. Die Schwierigkeiten die Allen und Sheps bei der Darstellung dieses Esters hatten, dessen Schmp. sie bei 187—188° fanden und dessen Ausbeute nur 22 % betrug, sind schwer verständlich.

Triphenyl-fluorenon-carbonsäure (V).

1 g Tetraphenyl-phthalsäure-anhydrid wird in 25 g Benzol mit 0.8 g Aluminiumchlorid 10 Min. erhitzt, wobei die Lösung dunkel wird. Nach Eingießen in Wasser, Abblasen des Benzols und Auskochen mit verd. Salzsäure wurde der hellgelbe Rückstand in methylalkohol. Kali gelöst und mit heißem Wasser das Kaliumsalz in citronengelben Nadeln vom Schmp. gegen 370° ausgefällt. Ausbeute 1 g. Aus der heißen Methanol-Lösung des Kaliumsalzes erhält man die freie Säure mit heißer verd. Salzsäure. Sie bildet nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser citronengelbe Pyramiden vom Schmp. 322°. Ausbeute 0.7 g. Auch mit Chlorwasserstoffgas läßt sich die Säure aus der heißen Methanol-Lösung ihres Kaliumsalzes ausfällen.

In der Alkali-Schmelze spaltet sich der Fluorenon-Ring unter Rückbildung der Phthalsäure wieder auf.

Oxim: In alkohol. Suspension wird V mit salzsaurem Hydroxylamin gekocht. Blaßgelbe Krystalle vom Schmp. 300°.

C₃₂H₃₁O₃N. Ber. N 2.99. Gef. N 2.8.

Diphenyl-difluorenon (VI).

2 g Tetraphenyl-phthalsäure-anhydrid werden in 25 g Benzol mit 3 g Aluminiumchlorid 2 Stdn. gekocht. Das nach Abdampfen des Benzols und Auswaschen verbleibende, goldfarbene Produkt wurde aus Nitro-benzol in schönen, orangefarbenen Krystallen vom Schmp. 396° erhalten. Ausbeute 1.8 g.

4.724 mg Sbst.: 15.325 mg CO₂, 1.74 mg H₂O⁵⁾.

C₃₂H₁₈O₂. Ber. C 88.47, H 4.14. Gef. C 88.5, H 4.12.

Das Difluorenon ist sehr schwer löslich und außerordentlich beständig. In der Alkali-Schmelze geht es in die Säure zurück.

Das Difluorenon wird ebensogut durch Eintragen des Anhydrids in geschmolzenes Zinkchlorid erhalten, wenn man zu hohes Erhitzen vermeidet. Ferner bildet es sich beim Stehen einer Lösung des Anhydrids in konz. Schwefelsäure. Schließlich wurde es auch erhalten beim Versuch das Anhydrid mit Phosphorpentachlorid in das Säure-chlorid zu verwandeln.

Dioxim: Eine methylalkohol. Suspension des Difluorenons (VI) wird mit 0.35 g salzsaurem Hydroxylamin und etwas KOH bis zur bald eintretenden dunkelroten

⁵⁾ Analysen von Dr.-Ing. Schöller, Berlin.

Lösung gekocht. Nach Eingießen in verd. Schwefelsäure und Umlösen aus Nitro-benzol erhält man tief rotorange Krystalle, die vor Erreichung ihres Schmelzpunktes verkohlen. Ausbeute 0.3 g.

5.282 mg Sbst.: 16.07 mg CO₂, 2.04 mg H₂O⁵). — 3.352 mg Sbst.: 0.17 ccm N (25°, 760 mm⁵)).

C₃₂H₂₀O₂N₂. Ber. C 82.7, H 4.3, N 6.0. Gef. C 82.97, H 4.3, N 5.8.

Pentaphenyl-benzoesäure-methylester (VII).

1) 4.8 g Tetracyclon werden mit 2 g Phenyl-propionsäure-ester am Steigrohr erhitzt. Bei etwa 170—175° setzte unter Gasentwicklung lebhafte Reaktion ein, wobei die Masse zunächst dünnflüssig, dann aber bald fest und farblos wurde. Nachdem man die Temperatur noch 1/2 Stde. bei 190° gehalten hatte, wurde die erkaltete Masse mit Methanol, welches die Substanz nicht löst, ausgekocht und aus Benzol-Methanol umgelöst. Farblose Krystalle. Schmp. 342°. Ausbeute 6.2 g.

2) 1 g Pentaphenyl-benzoesäure, die durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Tetracyclon und Phenyl-propionsäure auf 190° bis zum Ende der CO-Entwicklung und Bildung eines fast farblosen Kuchens bereitet worden war, wurde in Benzol-Methanol aufgeschlämmt und unter Eiskühlung mit einer ätherischen Lösung von Diazo-methan versetzt. Nach mehreren Stunden war die Gasentwicklung und Methylierung beendet. Aus Benzol-Methanol umgelöst, wurden farblose, bei 342° schmelzende Krystalle gewonnen, die mit dem nach 1) erhaltenen Ester keine Schmelzpunkts-Erniedrigung gaben. Die Mischproben der nach beiden Methoden bereiteten Ester mit der freien Säure (Schmp. 345°) zeigten Depressionen von mehr als 25°. Der Ester ist unverseifbar.

0.1731 g Sbst.: 0.5594 g CO₂, 0.0854 g H₂O.

C₃₇H₂₈O₂. Ber. C 88.3, H 5.47. Gef. C 88.1, H 5.5.

Tetraphenyl-fluorenon (VIII).

4 g Pentaphenyl-benzoesäure wurden in 20 g Phosphoroxychlorid und 2 g -pentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat alsbald Gelbfärbung auf. Nach 2 Stdn. wurde in Wasser eingetragen und die feste, gelbe Masse aus Benzol umgelöst. Gelbe Krystalle. Schmp. 298°. Ausbeute 3 g.

0.1252 g Sbst.: 0.4211 g CO₂, 0.0486 g H₂O.

C₃₇H₂₄O. Ber. C 91.7, H 5.0. Gef. C 91.73, H 4.97.

Die Halochromie in warmer konz. Schwefelsäure ist bräunlich-gelb.

Tetraphenyl-*o*-toluylsäure-äthylester (IX).

2 g Tetracyclon werden mit 1.5 g Tetrolsäure-äthylester im Einschlußrohr 1 Stde. auf 200° erhitzt. Nach Ablassen des sehr starken Überdrucks wurde die farblose Reaktionsmasse aus viel Methanol umgelöst und der Ester in farblosen Blättchen vom Schmp. 205° erhalten. Ausbeute 2.2 g.

0.1573 g Sbst.: 0.5028 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

C₃₄H₂₈O₂. Ber. C 87.1, H 6.0. Gef. C 87.2, H 6.2.

Die freie Tetraphenyl-*o*-toluylsäure erhält man auf dieselbe Weise aus Tetrolsäure im Einschlußrohr. Sie ist in Benzol unlöslich, kann aber aus Eisessig krystallin erhalten werden und schmilzt bei 302°.