

Über die Kondensation von Phenolaethern mit Carbinolen.

Von TIBOR SZÉKI.

Schon seit langer Zeit ist es bekannt, dass Benzhydrol und seine Derivate sich ebenso wie mit aromatischen Kohlenwasserstoffen,¹⁾ auch — und zwar noch viel leichter — mit Anilin oder anderen Monoaminen kondensieren lassen.²⁾ Alle diese Kondensationen verlaufen in der Weise, dass der Diphenylmethanrest der Benzhydrole in den Benzolkern der Kohlenwasserstoffe oder der Amine in *p*-Stellung zu deren alkyl bezw. Aminogruppe eintritt.³⁾

Mit Phenolen, und besonders mit mehrwertigen Phenolen geht die Reaktion sehr schwer oder garnicht, weil die, zu den Kondensationen nötigen starken wasserentziehenden Mittel, wie Phosphorpentoxyd, Chlorzink usw. auf diese höhere Phenole zerstörend einwirken.

Bei der Darstellung einiger Kondensationsproducten des Oxyhydrochinontrimethylaethers ist es mir aufgefallen, dass dieser Phenolaether mit Benzhydrole — in Eisessiglösung bei Anwesenheit von Salzsäure — sich äußerst leicht zu Triphenylmethankörpern kondensieren lässt.⁴⁾ Der glatte Verlauf der Kondensation veranlasste mich diese Reaktion auch auf andere Phenolaether und Carbinole — welche letztere mit der Grignard'schen Methode leicht zugänglich sind — auszudehnen.

Wie es aus den experimenteller Teil ersichtlich ist, kondensieren sich mehrwertige Phenolaether (besonders Oxyhydrochinontrimethylaether) und verschiedene Carbinole ohne Schwierigkeiten zu arylirten Methan, Aethan etc. Verbindungen über welche ich in den Folgenden berichte.

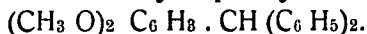
¹⁾ Hemilian u. Schrank. Ber. VII. 1203 (1874).

²⁾ O. Fischer u. A. Fränkel Annal. 241 362 (1887).

³⁾ Liebmann. Ber. XV. 150 (1882).

⁴⁾ T. Széki Ber. LVI. 2464 (1923).

2. 4. Dimethoxy-triphenylmethan.



Resorcindimethylaether (1·5 g) und Benzhydrol (2 g) werden in 6 ccm. Eisessig gelöst; wird dann unter Kühlung trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, so beginnen sich aus dem Reaktionsgemisch bald weisse Krystalle auszuschcheiden. Nach 24 stündigem Stehen filtriert man die Flüssigkeit von den Krystallen ab und wäscht sie schliesslich mit wenig Alkohol. Um die Substanz zu reinigen, krystallisiert man sie aus heissem Alkohol um. Die Krystalle sind in Eisessig, Benzol und Chloroform sehr leicht, in Ligroin schwer löslich. Von conc. Schwefelsäure werden sie mit bänlich-gelber Farbe aufgenommen. Schmp 124°. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 2 g.

0·1531 g Subst. : 0·4644 g CO₂, 0·0905 g H₂O,
 C₂₁ H₂₀ O₂. Ber. C 82·85, H 6·63,
 Gef. C 82·73, H 6·61.

3. 4. Dimethoxy-triphenylmethan.

Aus Veratrol und Benzhydrol — wie die vorher beschriebene Verbindung — erhalten. Das Kondensationsproduct krystallisiert aus Alkohol in feinen, weissen, glänzenden Nadeln, die bei 111° schmelzen.

0·1896 g Subst. : 0·5756 g CO₂, 0·112 g H₂O,
 C₂₁ H₂₀ O₂. Ber. C 82·85, H 6·63,
 Gef. C 82·80, H 6·61.

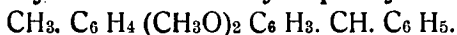
2. 5. Dimethoxy-triphenylmethan.

In gleicher Weise wurden Hydrochinondimethylaether und Benzhydrol in Eisessiglösung mit Salzsäuregas behandelt. Das Kondensationsproduct scheidet sich nach 24 stündigem Stehen als dickes Öl aus, welches im Laufe eines Monates krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es farblose Krystalle vom Schmp 105°.

0·2086 g Subst. : 0·6330 g CO₂, 0·1272 g H₂O,
 C₂₁ H₂₀ O₂. Ber. C 82·85, H 6·63,
 Gef. C 82·76, H 6·82.

Die beschriebenen drei Triphenylmethankörper waren vollständig identisch mit den Verbindungen, welche H. Kaufmann,⁵⁾ F. Sachs u. R. Thonet⁶⁾ aus den entsprechenden Carbinolen durch Reduktion (mit Zinkstaub und Alkali, bezw. Zinkchlorid) erhalten haben.

2-Methyl-2'. 4'-dimethoxy-triphenylmethan.



2 g o-Methyl-benzhydrol und 1·4 g Resorcindimethyläther liefern durch Kondensation mit Salzsäuregas ein, in farblosen Nadelchen (aus Alkohol) krystallisierendes Produkt vom Schmp 115°. Es ist in Aceton, Chloroform, Benzol leicht löslich. Ausbeute 1·7 g.

0·1672 g Subst. : 0·5087 g CO₂, 0·1039 g H₂O,
C₂₂ H₂₂ O₂. Ber. C 82·98, H 6·97,
Gef. C 82·93, H 6·95.

2-Methyl-3'. 4'-dimethoxy-triphenylmethan.

Aus Veratrol und 2-Methyl-benzhydrol in guter Ausbeute erhältlich. Nach der Salzsäuregasbehandlung scheidet sich der Körper ölig aus. Nach 8 Tagen wird das Öl von Krystallen durchgesetzt. Die aus Alkohol umgelösten Krystalle schmelzen bei 84°.

0·1782 g Subst. : 0·5413 g CO₂, 0·1110 g H₂O,
C₂₂ H₂₂ O₂. Ber. C 82·93, H 6·97,
Gef. C 82·85, H 6·97.

2-Methyl-2'. 4'. 5'-trimethoxy-triphenylmethan.

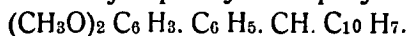
Aus 1·7 g Oxyhydrochinontrimethyläther und 2 g Methyl-benzhydrol wurde ebenso ein, in weissen Nadelchen — von Schmp 100° — krystallisierendes Produkt erhalten. Es ist in Eisessig, Benzol, Alkohol leicht, in Ligroin schwer löslich.

0·1583 g Subst. : 0·4596 g CO₂, 0·0978 g H₂O,
C₂₃ H₂₄ O₃. Ber. C 79·26, H 6·95,
Gef. C 79·18, H 6·91.

⁵⁾ Ber. XLIII. 1211 (1910). Ber. XXXVIII. 2703 (1905).

⁶⁾ Ber. XXXVII. 3333 (1904).

2. 4.-Dimethoxy-diphenyl- α -naphthylmethan.



Dieser Körper wurde aus 1·2 g Resorcindimethylaether und 2 g Phenyl- α -naphthylcarbinol, gleichfalls in Eisessiglösung (6 g), durch Salzsäuregas dargestellt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich teilweise schon während des Einleitens des Chlorwasserstoffgases aus. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es weisse Krystalle vom Schmp 132°. In conc. Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit violetter Farbe.

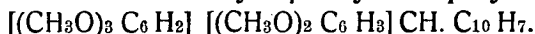
0·1600 g Subst. : 0·4966 g CO₂, 0·0890 g H₂O,

C₂₅ H₂₂ O₂. Ber. C 84·70, H 6·26,

Gef. C 84·65, H 6·22.

Aus Veratrol und Phenyl- α -naphthylcarbinol erhaltenes öliges Kondensationsprodukt in krystallinischem Zustande zu bringen ist es mir nicht gelungen.

2.4.5.-2'.4'-Pentamethoxy-diphenyl- α -naphthylmethan.



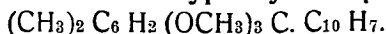
Diese Verbindung bildet sich aus 2.4.5.-Trimethoxyphenyl- α -naphthylcarbinol und Resorcindimethylaether. Nach Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Komponenten scheidet sich kein krystallinisches Produkt aus. Durch eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser erhält man eine ölige Schmiere, aus der sich durch Behandeln mit Alkohol das Kondensationsprodukt als krystallinischer Körper erhalten lässt. Die aus Alkohol umkrystallisierten farblosen Nadeln zeigten den Schmp 120°. Die Krystalle werden beim Betupfen mit conc. Schwefelsäure tiefviolett gefärbt.

0·1140 g Subst. : 0·3170 g CO₂, 0·0664 g H₂O,

C₂₈ H₂₈ O₅. Ber. C 75·62, H 6·32,

Gef. C 75·84, H 6·51.

Dimethyl-2.4.5.-trimethoxyphenyl- α -naphthylmethan.



Ausgangsmaterialien: Dimethyl- α -naphthylcarbinol und Oxyhydrchinontrimethylaether. Die Methanverbindung scheidet sich aus der mit Salzsäuregas gesättigten Eisessiglösung — nach 48 stündigem

Stehen — Krystallinisch aus. Zur Analyse werden die Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp 118°. Von conc. Schwefelsäure werden sie gelb gefärbt.

0·1926 g Sbst. : 0·5524 g CO₂, 0·1212 g H₂O,
C₂₂ H₂₄ O₃. Ber. C 78·53, H 7·19,
Gef. C 78·25, H 7·04.

Phenyl-2. 4. 5.-trimethoxyphenyl-benzoyl-methan.

C₆ H₅. C₆ H₂ (OCH₃)₃ CH. CO. C₆ H₅.

Aus Benzoin und Oxyhydrochinontrimethylaether dargestellt. Aus Eisessig weisse Krystalle, die auch in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Von conc. Schwefelsäure werden die Krystalle mit roter Farbe aufgenommen. Schmp 147·5°.

0·1747 g Sbst. : 0·486 g CO₂, 0·0923 g H₂O,
C₂₃ H₂₂ O₄. Ber. C 76·21, H 6·12,
Gef. C 75·90, H 5·91.

Diphenyl-2. 4. 5.-trimethoxyphenyl-benzoyl-methan.

(C₆ H₅)₂ C₆ H₂ (OCH₃)₃ C. CO. C₆ H₅.

In gleicher Weise wurden Phenylbenzoin und Oxyhydrochinontrimethylaether in Eisessiglösung mit Salzsäuregas behandelt. Aus der kirschroth gefärbten Lösung scheiden sich nach 24 stündigem Stehen die farblosen Krystalle des Kondensationsproduktes aus. Nach Abfiltrieren der Krystalle erhält man aus dem Reaktionsgemisch durch verdünnen mit Wasser ein harziges Produkt, welches in wenig Eisessig gelöst eine weitere Menge dieser Verbindung liefert. Sie bildet aus Eisessig umkrystallisiert kleine, weisse Krystalle, die bei 163° schmelzen. In conc. Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit gelblich-brauner Farbe.

0·1843 g Sbst. : 0·5350 g CO₂, 0·0984 g H₂O,
C₂₉ H₂₆ O₄. Ber. C 79·45, H 5·93,
Gef. C 79·58, H 6·00.

α, α-Diphenyl-α-trimethoxyphenyl-aethan.

(C₆ H₅)₂ C₆ H₂ (OCH₃)₃ C. CH₃.

Gleiche Moleküle Diphenylmethyl-carbinol und Oxyhydrochinontrimethylaether wurden in wenig Eisessig gelöst und die Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Die Lösung färbt



sich erst grünlich-braun und nach einer Stunde erstarrt die Flüssigkeit zu einer brünnlichen Krystallmasse, welche nach Auswaschen und Umkrystallisieren aus heissem Alkohol konstant bei 121° schmelzt. Die Krystalle lösen sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

0·1786 g Subst. : 0·5188 g CO₂, 0·1099 g H₂O,
 C₂₂ H₂₄ O₃. Ber. C 79·28, H 6·95,
 Gef. C: 79·25, H 6·89.

***α, β*-Diphenyl-*α*-trimethoxyphenyl-aethan.**

C₆ H₅. C₆ H₂ (OCH₃)₃ CH. CH₂. C₆ H₅.

Toluylenhydrat und Oxyhydrochinontrimethylaether wurden in Eisessiglösung wie oben behandelt. Das ausgeschiedene ölige Produkt lieferte beim Mischen mit Alkohol, weiße Krystalle. Schmp 82°. Farbenreaktion mit Schwefelsäure: gelb.

0·1815 g Subst. : 0·5289 g CO₂, 0·1103 g H₂O,
 C₂₃ H₂₄ O₃. Ber. C 79·28, H 6·94,
 Gef. C 79·49, H 6·80.

***α, β*-Diphenyl-*β*-2. 4. 5.-trimethoxyphenyl-propan.**

C₆ H₅. CH₂. C C₆ H₅. C₆ H₂ (OCH₃)₃. CH₃.

Das Präparat wird aus Methyl-phenyl-benzyl-carbinol und Oxyhydrochinontrimethylaether — nach gleicher Vorschrift, wie die obigen Verbindungen — dargestellt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Alkohol krystallisiert. Schmp 111°.

0·1849 g Subst. : 0·5387 g CO₂, 0·1201 g H₂O,
 C₂₄ H₂₆ O₃. Ber. C 79·51, H 7·23,
 Gef. C 79·48, H 7·26.

Frln. *Lili Varsányi* und *Elisabet Lakos*, die mich bei der Herstellung der beschriebenen Präparate und in der Ausführung der Elementaranalyse auf das eifrigste unterstützt haben, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.