

Über räumliche Behinderung chemischer Reaktionen.

V. Mitteilung:

Dipseudocumylketon

von

F. Wenzel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1914.)

Während die Kondensation des Pseudocumols mit Methylchlorid nur sehr wenig Dipseudocumylmethan lieferte und dieses durch Oxydation überhaupt nicht in Dipseudocumylketon übergeführt werden konnte, entstand der letztgenannte Körper glatt aus Pseudocumol und Phosgen mit Aluminiumchlorid. Es zeichnet sich ebenso wie die wenigen Derivate desselben, die dargestellt werden konnten, durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus. Die Versuche zur Herstellung eines Hydrazons, eines Oxims und einer Bisulfitverbindung verliefen vollständig negativ; es wurde hiebei stets nur das Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Auch ein Bromprodukt konnte nicht dargestellt werden, wohl aber ein Tetranitroderivat.

Es schien nun von Interesse, eine Beziehung zwischen dem nach der vorhergehenden Mitteilung erhaltenen Dipseudocumylmethan und dem nunmehr gewonnenen Dipseudocumylketon herzustellen. Da die Oxydation dort zu keinem Erfolge führte, wurde hier die Reduktion versucht. Auch diese ging nicht ganz leicht vor sich, ließ sich aber schließlich doch

durchführen. Natriumamalgam, welches Benzophenon zum Diphenylmethan reduziert, führte hier nur zum Benzhydrol, welches durch sein Acetylprodukt charakterisiert wurde. Durch Jodwasserstoff und Phosphor entstand schließlich Dipseudocumylmethan, welches sich mit dem nach der vorstehenden Mitteilung dargestellten identisch erwies.

Experimenteller Teil

von

Franz Wobisch.

Darstellung des Hexamethylbenzophenons.

In 25 g Pseudocumol leitete ich unter Eiskühlung Phosgen ein, das ich aus Tetrachlorkohlenstoff und rauchender Schwefelsäure (mit einem Gehalt von 80% Anhydrid) darstellte. Das Einleiten von Phosgen unterbrach ich, sobald die Gewichtszunahme des Reaktionsgefäßes 15 g, also die $1\frac{1}{2}$ -fache Menge des theoretisch nötigen Phosgens betrug. Dieser Überschuss ist notwendig, da sich später bei der Zugabe von Aluminiumchlorid das Reaktionsgemisch immer etwas erwärmt, weshalb sich ein Teil des eingeleiteten Gases verflüchtigt und dadurch verloren geht; dies der Grund, daß ich bei meinen ersten Versuchen, bei denen ich nur die theoretische Menge Phosgen verwendete, schlechte Ausbeuten erhielt. In das nach dem Einleiten des Gases rosa gefärbte Pseudocumol wurden nun 25 g Aluminiumchlorid nach und nach eingetragen; nach ungefähr 5 Stunden ist die Reaktion, die durch zeitweiliges Schütteln gefördert wird, vollendet; hierauf wurde der zähflüssige Brei auf zerkleinertes Eis gegossen. Es schied sich unter reichlichem Entweichen von Phosgen und Chlorwasserstoff ein rotbrauner fester Körper ab, den ich durch öfteres Waschen mit Wasser von dem noch anhaftenden Aluminiumchlorid befreite, um ihn dann aus Alkohol mehrmals umzukristallisieren, wobei derselbe rein weiß wurde.

Glatt ging diese Reinigung des Reaktionsproduktes nur dann, wenn während der Dauer der Reaktion die Temperatur ziemlich niedrig geblieben war; manchmal war das Reaktions-

gemisch im Kolben erstarrt; um es ausgießen zu können, mußte ich es auf dem Wasserbade verflüssigen. In diesem Falle nun schied sich beim Aufgießen auf Eis kein fester Körper ab, sondern eine dunkelgefärbte schmierige Masse; um daraus das Keton zu gewinnen, mußte ich einen kräftigen Wasserdampfstrom durchleiten. Während mit dem Wasserdampf ein Öl überdestillierte, das größtenteils aus unverändertem Pseudocumol bestand, blieb der feste Körper zurück, war jedoch auch jetzt noch bedeutend weniger rein und mußte daher öfter umkrystallisiert werden.

Das reine Hexamethylbenzophenon ist ein weißer in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslicher Körper, der bei 103° schmilzt. Er krystallisiert in Nadeln, die jedoch sehr klein sind und beim Abkühlen des Lösungsmittels nicht einzeln auskrystallisieren, sondern sich zu kugeligen Aggregaten vereinigen.

Die Analyse ergab, daß tatsächlich ein Hexamethylbenzophenon vorlag.

I. 0·1923 g Substanz gaben 0·6006 g CO₂ und 0·1452 g H₂O.

II. 0·2152 g Substanz gaben 0·6738 g CO₂ und 0·1621 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₆H₂(CH₃)₃-CO--C₆H₂(CH₃)₃</u>	Gefunden	
		I	II
C	85·64	85·18	85·39
H	8·35	8·39	8·37

Versuch der Darstellung eines Bromderivates.

2 g des gereinigten Ketons wurden in Tetrachlorkohlensstoff gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom versetzt; bei Zimmertemperatur konnte selbst nach längerer Zeit keine Einwirkung beobachtet werden, deshalb erwärmte ich das Gemisch am Wasserbade 8 Tage lang; zeitweilig schüttelte ich, worauf dann jedesmal eine, wenn auch geringe Entwicklung von Bromwasserstoff stattfand. Nachdem ich das überschüssige Brom durch Ausschütteln mit Natronlauge entfernt hatte, destillierte ich den Tetrachlor-

kohlenstoff ab und löste den Rückstand in Alkohol unter Erwärmen; nach dem Erkalten schied sich eine braune syrupöse Masse ab; diese konnte selbst nach längerer Zeit nicht zur Krystallisation gebracht werden, war also nicht zu reinigen und entzog sich daher der Analyse.

Verschiedene Versuche der Darstellung eines Hydrazons.

Ich löste 1 g des Ketons in Alkohol, gab Phenylhydrazin im Überschuß zu und kochte nach Zugabe einiger Tropfen Eisessig 1 Stunde am Wasserbade, ließ das Gemisch 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen; nach dem Abdestillieren eines Teiles des Lösungsmittels schieden sich gelblichweiße Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein weiß wurden; eine qualitative Stickstoffbestimmung zeigte jedoch, daß der erhaltene Körper stickstofffrei war. Bei 103° schmolz die Substanz, ein Zeichen, daß ich das Keton, von dem ich ausgegangen war, unverändert wieder erhalten hatte. Bei einem zweiten Versuch löste ich das Keton in Alkohol, gab wie früher Phenylhydrazin und Essigsäure zu und erwärmte im Einschlußrohr 16 Stunden lang auf 200°; auch jetzt erhielt ich das Ausgangsmaterial unverändert wieder. Ebenso negativ fiel ein dritter Versuch aus, bei dem ich das Keton in Eisessig löste und nach Zugabe von Phenylhydrazinchlorhydrat 1 Stunde am Wasserbade erwärmte.

Versuch der Darstellung eines Oxims.

Ich löste das Keton in Alkohol, gab salzsaures Hydroxylamin im Überschuß zu und machte das Hydroxylamin durch Sodalösung frei. Nach fünftägigem Erwärmen am Wasserbade destillierte ich den Alkohol zum größten Teile ab; die sich ausscheidenden Krystalle enthielten jedoch keinen Stickstoff, schmolzen aus Alkohol umkrystallisiert bei 103°, waren also reines Ausgangsprodukt. Auch eine zweite Versuchsanordnung, bei welcher ich in absolut alkoholischer Lösung arbeitete und das Hydroxylamin durch Natriumalkoholat in Freiheit setzte, führte nicht zu der erwarteten Bildung eines Oxims.

Darstellung eines Tetranitrohexamethylbenzophenons.

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung dieses Körpers nitrierte ich mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure; es entwickelten sich ein wenig nitrose Dämpfe und als ich nach 2 Stunden die Masse in Wasser goß, schied sich ein dunkelbraunes Öl ab, das nach längerem Stehen zu einer klebrigen Masse erstarrte, die trotz Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Besseren Erfolg hatte ich bei einem zweiten Versuch, bei dem ich mit einer Lösung von Ammoniumnitrat in Schwefelsäure nitrierte; beim Eintragen des Ketons färbte es sich braunschwarz; nach einiger Zeit begann allmählich eine Ausscheidung gelber Flocken, die nach 5 Tagen vollständig war. Nun goß ich unter Umrühren das Gemisch in Wasser, saugte den ausfallenden Niederschlag ab, um ihn dann zur Entfernung der anorganischen Beimengungen einige Male mit Wasser zu waschen. Da die Substanz in Alkohol sehr schwer löslich ist, krystallisierte ich aus Aceton mehrere Male und erhielt einen bei 250° schmelzenden weißen Körper. Schon die große Erhöhung des Schmelzpunktes deutete darauf hin, daß hier nicht ein Mononitroderivat vorlag, sondern daß mehrere Nitrogruppen eingetreten sein mußten; an den zwei Benzolkernen des Ketons waren zusammen noch vier substituierbare Wasserstoffatome, weshalb die Bildung eines Tetranitrokörpers zu erwarten war. Die Stickstoffbestimmung (nach Dumas) ergab, daß ich ein Tetranitrohexamethylbenzophenon erhalten hatte.

0.2249 g Substanz gaben 25.5 cm^3 Stickstoff bei 746 mm und 20° .

In 100 Teilen:

Berechnet für	Gefunden
$\underbrace{\text{C}_6(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_3)_3 - \text{CO} - \text{C}_6(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3}_3$	
12.55	12.89

Reduktionsversuch.

Die Reduktion des Ketons zum entsprechenden Benzhydrol wurde mit Natriumamalgam in absolut alkoholischer

Lösung vorgenommen. 2 g des in absolutem Alkohol gelösten Ketons versetzte ich mit der ungefähr achtfachen theoretisch notwendigen Menge eines dreiprozentigen Natriumamalgams, das ich in kleinen Portionen zufügte; nach 2 Tagen hatte sich das Amalgam in Quecksilber verwandelt, das ich abfiltrierte. In das Filtrat leitete ich einen Strom feuchten Kohlendioxyds, um das Natrium als Karbonat zu fällen; das ganze Gemisch wurde zu einem Brei, so reichlich fiel das Karbonat aus und da der Niederschlag gallertartig war, gestaltete sich das Absaugen sehr langwierig. In das Filtrat leitete ich nun neuerdings Kohlendioxyd, wodurch ich den Rest des Natriums entfernen konnte. Die Lösung wurde nun durch teilweises Abdestillieren des Alkohols eingeengt, worauf sich beim Erkalten Krystalle abschieden, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol analysenrein waren.

I. 0·1942 g Substanz gaben 0·6071 g CO₂ und 0·1563 g H₂O.

II. 0·1752 g Substanz gaben 0·5475 g CO₂ und 0·1439 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_6H_2(CH_3)_3-CHOH-C_6H_2(CH_3)_3$	I	II
C	85·08	85·25	85·22
H	8·96	8·94	9·13

Demnach hatte ich ein Hexamethylbenzhydrol erhalten. Dasselbe ist ein in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslicher Körper, der in farblosen durchsichtigen Nadeln krystallisiert, die bei 155° schmelzen.

Interessant ist das Verhalten dieses Körpers gegen konzentrierte Schwefelsäure; das Hexamethylbenzhydrol gibt nämlich mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensiv rote Färbung, eine Reaktion, welche äußerst empfindlich ist, so daß man mit ihrer Hilfe noch sehr kleine Mengen des Hydrols nachweisen kann; durch Wasserzusatz verschwindet die Färbung. Dieses Verhalten ist ganz analog dem des Pentamethylbenzhydrol, welches M. Weiler¹ aus Benzoylmesitylen

¹ Berl. Ber., 33, 344.

dargestellt hat; dasselbe gibt ebenfalls mit konzentrierter Schwefelsäure eine auf Zusatz von Wasser verschwindende Rotfärbung.

Darstellung des Acetylderivates des Hexamethylbenzhydrols.

Um das Acetylderivat des Hexamethylbenzhydrols darzustellen, löste ich dieses in Essigsäureanhydrid, gab etwas Natriumacetat zu und kochte $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die abgekühlte Masse goß ich in Wasser und machte alkalisch; es schied sich ein Öl aus, das nach einiger Zeit erstarrte; auf einer Tonplatte abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte der Körper den Schmelzpunkt 106° . Das Acetylhexamethylbenzhydrol, das ein in Alkohol, Äther, Aceton leicht löslicher Körper ist, krystallisiert aus Alkohol in derben Krystallen von prismatischem Habitus.

0.2173 g Substanz lieferten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel eine Essigsäuremenge, deren Neutralisation $7.1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Lauge erforderte.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	
	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3$	Gefunden
COCH ₃	13.8	13.97

Auch das Acetylhexamethylbenzhydrol zeigt die Eigenschaft, mit konzentrierter Schwefelsäure eine Rotfärbung zu geben, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Ich habe versucht, von dem Hexamethylbenzophenon eine Bisulfitverbindung darzustellen, um mit deren Hilfe durch Blausäureanlagerung zu einem Nitril und durch dessen Verseifung zur Dipseudocumylglycolsäure zu gelangen.

Zu diesem Zwecke habe ich das Hexamethylbenzophenon in fein zerriebenem Zustande in einer möglichst konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit suspendiert und geschüttelt; es trat keine Reaktion ein, das Keton wurde unverändert wiedererhalten. Versuche, bei denen das Keton

in Äther gelöst und mit Bisulfitlösung geschüttelt wurde, lieferten gleich negative Ergebnisse.

Darstellung eines Hexamethyldiphenylmethans.

A. Klages und P. Allendorff¹ haben durch Reduktion von Benzophenon mit Natrium und Alkohol glatt und in guter Ausbeute Diphenylmethan bekommen; mir ist es nicht gelungen, das Hexamethylbenzophenon durch Natrium bis zum entsprechenden Methanderivate zu reduzieren; um vom Hexamethylbenzophenon zum Hexamethyldiphenylmethan zu kommen, mußte ich ein stärker wirkendes Reduktionsmittel, nämlich konzentrierte Jodwasserstoffsäure anwenden.

2 g des Ketons wurden mit 0.5 g rotem Phosphor und 10 g Jodwasserstoff im Bombenrohr 5 bis 6 Stunden lang auf 200° erhitzt. Den Inhalt des Rohres reinigte ich durch Waschen mit Wasser von dem anhaftenden Jodwasserstoff, kochte den Rückstand mit Alkohol aus, wobei das Reduktionsprodukt in Lösung ging, so daß ich von dem ungelöst gebliebenen Phosphor abfiltrieren konnte; den erhaltenen Körper krystallisierte ich aus Alkohol um und bekam farblose, bei vorsichtigem Abkühlen des Lösungsmittels bis zu 4 cm lange Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 100° konstant blieb. Die Analysen stimmten auf ein Hexamethyldiphenylmethan.

- I. 0.1189 g Substanz gaben 0.3940 g CO₂ und 0.1039 g H₂O.
 II. 0.1168 g Substanz gaben 0.3866 g CO₂ und 0.0969 g H₂O.

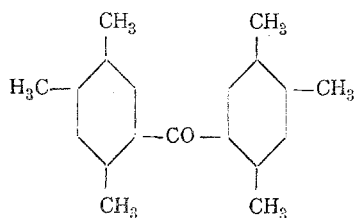
In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₆H₂(CH₃)₃-CH₂-C₆H₂(CH₃)₃</u>	Gefunden	
		I	II
C	90.48	90.38	90.27
H	9.52	9.71	9.22

Um die Stellung der Methylgruppen zur Carbonylgruppe erkennen zu können, habe ich das Hexamethylbenzophenon mit Kaliumhydroxyd geschmolzen. Benzophenon spaltet sich nämlich bei der Kalischmelze und gibt benzoesaures Kalium neben Benzol; demnach sollte ich eine 1, 2, 4-Trimethyl-

¹ Berl. Ber., XXXI, 998.

benzoesäure bekommen, in der die Carboxylgruppe sich in Stellung 5 oder 6 befinden sollte, da nach der Claus'schen Regel¹ »die Carbonylgruppe wenn möglich in Parastellung zu einem Substituenten und in zweiter Linie in Orthostellung zur kürzesten Seitenkette des Benzols tritt«. Demnach war es am wahrscheinlichsten, daß sich die Carbonylgruppe in Stellung 5 befand. Beweisen konnte ich dies jedoch nicht, da der Versuch einer Kalischmelze versagte; doch ist die Annahme, daß sich die Carbonylgruppe in Stellung 5 befindet, daß also dem Keton die Strukturformel



zukommt, genügend gerechtfertigt durch die Beweise, welche Elbs und Claus² für das Pseudocumylmethylketon und für das Benzoylpseudocumol — also für ganz analog gebaute Körper — bezüglich der Stellung der Carbonylgruppe für den Platz 5 erbracht haben.

¹ Berl. Ber., 19, 234 bis 235.

² Journ. f. prakt. Chemie, 35, 491 und 41, 509.