

Zur Chemie des 2,4,6-Triphenyl-pyranols-(2).

Von

E. Ziegler und H. Schreddt.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 14. September 1954.)

Bei der Umsetzung von Acetophenon mit Phosphoroxychlorid entstehen Dypton, Benzoesäure, sym. Triphenyl-benzol und zwei Doppelsalze des 2,4,6-Triphenyl-pyranols-(2). Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

2,4,6-Triphenyl-pyranol-(2) (VI) bildet sich unter anderem aus Acetophenon und Benzaldehyd in Gegenwart von Katalysatoren, wie FeCl_3 , HClO_4 , H_2SO_4 und ähnliches. Wie *W. Dillthey*¹ festgestellt hat, verläuft diese Reaktion besonders glatt im Beisein von FeCl_3 .

Weniger gut reagieren solche Ketone mit sich selbst, wie *T. L. Davis* und *C. B. Armstrong*² am 4-Methoxy-acetophenon beobachten konnten. Sie erhielten in diesem Falle nach der Vorschrift von *A. F. Odell* und *C. W. Hines*³ (H_2SO_4 und Kalium-pyrosulfat) zu gleichen Mengen sym. Trianisyl-benzol und 2,4,6-Trianisyl-pyranol-(2). *W. C. Dovey* und *R. Robinson*⁴ synthetisierten VI aus Acetophenon und BF_3 .

Zur Bildung von Triphenyl-pyranol VI und anderen Produkten kommt es aber auch, wie wir beobachten konnten, bei der Umsetzung von Acetophenon mit POCl_3 . Läßt man diese Reagenzien 3 Stdn. bei 70° aufeinander einwirken, so erhält man vorerst eine grünschwärze, zähflüssige Reaktionsmasse, die nach Zugabe von H_2O zu einem Gemisch von Verbindungen erstarrt. Aus diesem ließen sich Triphenylbenzol, Dypton, Benzoesäure und zwei Salze des Pyranols VI isolieren. Das eine dieser Salze enthielt Cl und P (orange), das andere nur P (hellgelb).

¹ J. prakt. Chem. 202, 53 (1916).

² Chem. Zbl. 1936 I, 2082; J. Amer. Chem. Soc. 57, 1583 (1935).

³ Chem. Zbl. 1913 I, 771; J. Amer. Chem. Soc. 35, 81 (1913).

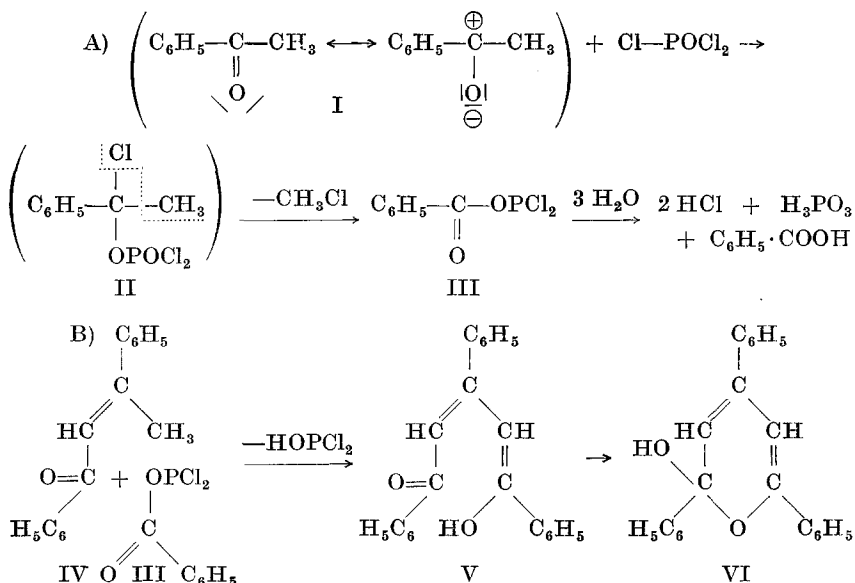
⁴ Chem. Zbl. 1936 I, 1620; J. Chem. Soc. London 1935, 1389.

Beide Doppelsalze ließen sich mit alkalisch wirkenden Reagenzien in die freie Base VI zerlegen. Ersteres konnte aus VI mit POCl_3 und H_2O wieder aufgebaut werden.

Nicht so eindeutig verliefen analoge Versuche mit 3-Chlor-4-methoxy-acetophenon. Letzteres gab mit POCl_3 vorwiegend Tris-(3-chlor-4-methoxy-phenyl)-benzol. Die entsprechende Pyryliumverbindung konnte nicht gefaßt werden. Aus 4-Chlor-acetophenon entstand 4,4'-Dichlor- β -methyl-chalkon, aus 3-Nitro-acetophenon 3,3'-Dinitro- β -methyl-chalkon. ω -Chlor-3,4-dioxy-acetophenon reagierte dagegen mit POCl_3 überhaupt nicht.

Auf die vielen Theorien¹⁻⁵, die sich mit dem Bildungsmechanismus des Triphenyl-pyranols befassen, kann hier nicht näher eingegangen werden. Allgemein wird jedoch angenommen, daß primär Dyponon = β -Methyl-chalkon entsteht. Ist Benzaldehyd zugegen, so kommt es nach *P. P. Hopf* und *R. J. W. Le Fèvre*⁵ vorerst zu einer Kondensation und anschließend zu einer Oxydation mit nachfolgendem Ringschluß. Fehlt der Benzaldehyd, dann kann wohl nur ein Molekül Acetophenon eingebaut werden, was den Verlust eines C-Atoms zur Folge haben muß. *W. C. Dovey* und *R. Robinson*⁴ sind der Ansicht, daß dies unter Bildung von CH_4 geschehe.

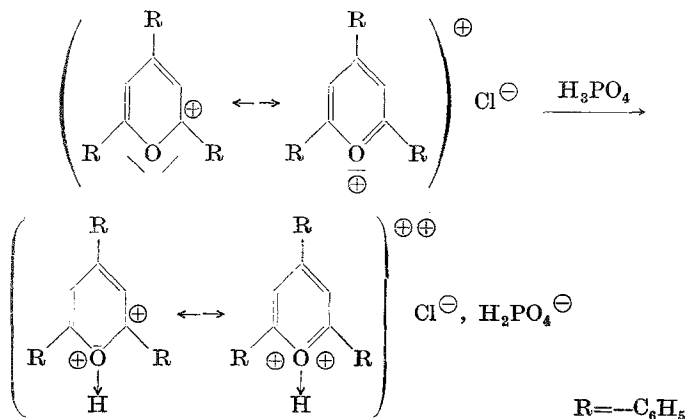
Wir stellen nun ein neues Reaktionsschema zur Diskussion, das sowohl die Bildung der Benzoesäure und des Triphenyl-pyranols als auch den Verlust des überzähligen C-Atoms plausibel erklärt.



⁵ Chem. Zbl. 1939 I, 2602; J. Chem. Soc. London 1938, 1989.

Zu dieser Formulierung führt zwangsläufig das Studium einer bisher in diesem Zusammenhang nicht beachteten Arbeit von *H. Frey* und *M. Horowitz*⁶. Nach diesen Autoren entsteht aus Acetophenon mit POCl_3 bei Temperaturen über 110° die kohlenstoffärmere Benzoesäure und Methylchlorid (siehe Formelreihe A). In unserem Falle ist aber die freie Benzoesäure anscheinend nur ein Nebenprodukt (durch Hydrolyse aus III entstanden) und kein Zwischenprodukt der Pyranolsynthese, denn eine Zugabe von Benzoesäure bzw. ihres Anhydrids oder ihres Säurechlorids zum Reaktionsansatz führt zu keiner Erhöhung der Ausbeute. Wir nehmen daher an, daß als reaktionsfähiges Zwischenprodukt das gemischte Anhydrid III aus Dichlor-phosphorigesäure und Benzoesäure eine wichtige Rolle spielt (siehe Formelreihe B). Dieses Anhydrid III könnte natürlich noch leichter aus Benzaldehyd und POCl_3 entstehen (HCl -Abspaltung aus dem Primäraddukt), was auch mit der glatteren Bildung von VI aus I und Benzaldehyd im Einklang steht. Als weitere Stütze für unsere Ansicht kann eine Arbeit von *O. Diels* und *K. Alder*⁷ gewertet werden, die die starke Kondensationsfähigkeit des gemischten Anhydrids aus Perchlorsäure und Essigsäure beschreibt. Danach können Pyranole direkt aus z. B. Toluol (primär entsteht 4-Methyl-acetophenon) und dem genannten Anhydrid aufgebaut werden.

Bezüglich der Konstitution der Doppelsalze des Pyranols VI möchten wir, da darüber bisher keine genaueren Vorstellungen gemacht worden sind, folgende Formulierung vorschlagen:



Abschließend sei noch erwähnt, daß bei Anwesenheit einer längeren Acylkette im benzolischen System (z. B. Propioveratron) die Reaktion mit POCl_3 in ganz anderem Sinne verläuft. Darüber wird bald berichtet werden.

⁶ J. prakt. Chem. **151**, 113 (1891).

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 716 (1927).

Experimenteller Teil.

(Mikroelementaranalysen: R. Kretz.)

1. 2,4,6-Triphenyl-pyranol-(2) (VI).

a) Aus Acetophenon und POCl_3 . 5 g Acetophenon und 6 g POCl_3 werden 3 Stdn. auf 70° erwärmt. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelb, dann grün und schließlich grünschwarz. Es wird unter Kühlung zersetzt und wiederholt mit viel H_2O geschüttelt. Die blau fluoreszierenden Waschwässer scheiden nach einigen Tagen zitronengelbe Nadeln ab. Aus Nitrobenzol gereinigt, zeigen sie einen Tauchschmp. von etwa 295 bis 302° . Die Ergebnisse der Elementaranalyse waren wegen der schweren Verbrennbarkeit schlecht, sie weisen jedoch auf die Zusammensetzung $(\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O})^{\oplus\oplus} \cdot 2\text{H}_2\text{PO}_4^{\ominus}$ hin.

Die Hauptmenge des mit H_2O gründlich gereinigten Rohproduktes wird nach einigen Tagen gelb und kristallin. Nach Anreiben der Kristallmasse mit Dioxan wird diese filtriert und aus Nitrobenzol kristallisiert. Ausbeute etwa 1,2 g. Die orangefarbenen Nadeln, die chlor- und phosphorhaltig sind, schmelzen bei 198° . Diese Verbindung ist in Alkohol, Nitrobenzol und Eisessig löslich, dagegen schwer in Dioxan, Butylacetat und Benzol.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{PCl}$. Ber. C 62,38, H 4,56. Gef. C 62,01, H 4,49.

Beide Doppelsalze lassen sich durch Kochen mit verd. Alkohol, rascher durch Acetatlösung oder wäßr. Pyridin, in das 2,4,6-Triphenyl-pyranol-(2) verwandeln. Aus Alkohol-Wasser gereinigt, schmilzt die Verbindung bei 119° .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 84,63, H 5,55. Gef. C 84,98, H 5,56.

b) Aus Acetophenon, Benzaldehyd und POCl_3 . 5 g Acetophenon und 1 g Benzaldehyd geben bei der analogen Behandlung etwa 2,1 g an Pyryliumsalz vom Schmp. 198° .

2. 1,3,5-Triphenyl-benzol und Benzoesäure.

Erhitzt man gleiche Mengen Acetophenon und POCl_3 5 Stdn. auf 80° , so kann die Bildung von Triphenylbenzol und Benzoesäure in je rund 10%iger Ausbeute nachgewiesen werden. Die Benzoesäure wird aus dem Gemisch mit heißem H_2O ausgezogen und dann sublimiert, das in Lauge unlösliche Triphenyl-benzol kristallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 173° .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$. Ber. C 94,09, H 5,95. Gef. C 94,09, H 5,89.

Die Anwesenheit von Dypnon wird am Geruch erkannt.

3. 1,3,5-Tris-(3-chlor-4-methoxy)-benzol.

1 g 3-Chlor-4-methoxy-acetophenon wird mit 4 ccm POCl_3 10 Stdn. auf 40° erwärmt. Das dunkelrot gefärbte Reaktionsprodukt zersetzt man mit Eisstückchen und treibt unverändertes Ausgangsmaterial mit H_2O -Dampf über. Das rotgefärbte Rohprodukt (Spuren eines Pyryliumsalzes!) wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig bzw. Alkohol gereinigt. Farblose Kristalle vom Schmp. 162° , Ausbeute 0,2 g.

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}_3$. Ber. C 64,88, H 4,24. Gef. C 64,96, H 4,42.

Durch kräftige Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht 3-Chlor-4-methoxy-benzoesäure.

4. 4,4'-Dichlor-dypnon.

1 g 4-Chlor-acetophenon und 2 g POCl_3 werden 10 Stdn. auf 45° und dann noch 12 Stdn. auf 18° erwärmt. Nach dem Behandeln mit H_2O setzt sich ein gelbbraunes Öl ab, das nach 24 Stdn. völlig kristallin erstarrt. Man kristallisiert aus viel Dioxan, verd. Alkohol oder Aceton-Benzol. Die schwach gelblichen Nadeln schmelzen bei 80° . Ausbeute 0,5 g.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$. Ber. C 65,97, H 4,12. Gef. C 66,25, H 4,23.

5. 3,3'-Dinitro-dypnon.

1 g 3-Nitro-acetophenon wird mit 2 ccm POCl_3 versetzt und 15 Stdn. bei 60° belassen. Nach der üblichen Behandlung mit H_2O reibt man das Rohprodukt mit Alkohol an, wobei das Dypnon in Lösung geht.

Aus verd. Alkohol Nadeln vom Schmp. 116° .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 61,54, H 3,87. Gef. C 61,78, H 3,79.