

418. C. Paal und Heinrich Schulze: Synthese der symmetrischen Tribenzoylchlorotrimethylene.

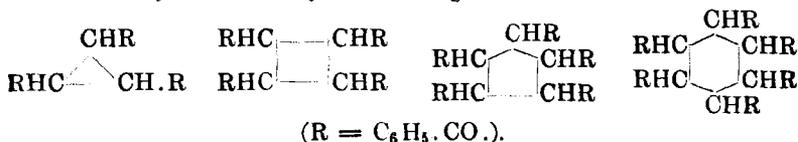
[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. Juli 1908.)

In der vorhergehenden Mittheilung »über die Joddiphenacyle« wurde erwähnt, dass durch Behandlung des ω -Jodacetophenons mit Natriumäthylat neben α - und β -Joddiphenacyl ein schwerlösliches, halogenfreies Nebenproduct in geringer Menge entsteht. Denselben Körper erhielten wir in etwas besserer, wenn auch immer noch wenig befriedigender Ausbeute durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die ätherische Lösung des ω -Jodacetophenons. Unter diesen Versuchsbedingungen entstand keines der Joddiphenacyle, dagegen fand sich in sehr geringer Quantität neben der vorerwähnten jodfreien Substanz eine zweite, ebenfalls halogenfreie Verbindung, die noch höheren Schmelzpunkt und noch geringere Löslichkeit wie Erstere besass. Beide Körper lieferten bei der Analyse auf die Formel C_8H_6O stimmende Werthe. Sie waren somit durch Abspaltung der Elemente des Jodwasserstoffes aus ω -Jodacetophenon entstanden:

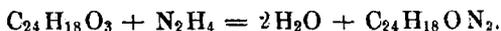


Obige Strukturformel des Benzoylmethylens, das in freiem Zustande kaum existenzfähig erscheint, ist für die neuen Verbindungen auszuschliessen. Sie konnten demnach nur durch Vereinigung mehrerer $>CH.CO.C_6H_5$ -Reste entstanden sein. Die verdoppelte Formel $C_6H_5.CO.CH:CH.CO.C_6H_5$ kommt nicht in Betracht, da die Verbindungen in diesem Falle mit den vor einiger Zeit von Paal und Schulze¹⁾ beschriebenen *cis*- und *trans*-Dibenzoyläthylenen identisch sein müssten, was nicht zutrifft. Somit mussten mehr als zwei Benzoylmethylengruppen voraussichtlich unter Ringschliessung zusammengetreten sein. Dass in den neuen Körpern keine Doppelbindungen vorhanden sind, geht aus dem Verhalten gegen Kaliumpermanganat und Brom hervor, die sich im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur als wirkungslos erwiesen. Als wahrscheinlich und möglich kam die Polymerisation zu cyclischem Tribenzoyltrimethylen, Tetra-benzoyltetramethylen, Pentabenzoylpentamethylen oder Hexabenzoylhexamethylen in Frage:



¹⁾ Diese Berichte 33, 3795 [1900]; 35, 163 [1902].

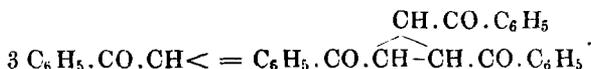
Die beiden aus ω -Jodacetophenon entstehenden Verbindungen lieferten mit Hydrazinhydrat ein und dasselbe Condensationsproduct, entstanden nach der Gleichung:



Die Formeln des Tetra- und Penta-Methylenderivates waren somit ausgeschlossen und nur noch die des Tribenzoyltrimethylens und des Hexabenzoylhexamethylens zu berücksichtigen.

Die Molekulargewichtsbestimmungen der niedriger schmelzenden und leichter löslichen neuen Substanz, nach der Gefrier- und Siedemethode in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt, lieferten Zahlen, die sehr befriedigend mit dem für Tribenzoyltrimethylen geforderten Werthe übereinstimmten. Da auch der zweite Körper, dessen Schwerlöslichkeit eine Molekulargewichtsbestimmung nicht gestattete, genau dieselben Derivate giebt wie der leichter lösliche, so liegen in den beiden Substanzen die raumisomeren Configurationen des symmetrischen Tribenzoylcyclotrimethylens vor. Welchem der beiden Isomeren die *cis*- und welchem die *trans*-Form zugeschrieben werden muss, liess sich experimentell nicht sicher entscheiden. In Analogie mit den *cis*- und *trans*-Trimethylen-carbonsäuren¹⁾, von denen die *cis*-Form niedriger schmilzt wie die *trans*-Form, dürfte auch das niedriger schmelzende und leichter reagirende Tribenzoyltrimethylen als *cis*-, das andere als *trans*-Modification aufzufassen sein²⁾.

Die Entstehung der beiden raumisomeren Trimethylenverbindungen erklärt sich einfach unter der schon erwähnten Annahme, dass sich aus ω -Jodacetophenon und Natriumäthylat bzw. metallischem Natrium primär Benzoylmethylen bildet, das sich zum Trimethylenderivat polymerisirt:



Eine andere Auffassung des Vorganges, nach welcher sich erst 2 Moleküle Jodacetophenon zu einem Molekül Joddiphenacyl vereinigen und dieses sich dann mit einem weiteren Molekül Jodacetophenon unter Jodwasserstoffabspaltung zum Trimethylenderivat condensirt, besitzt bei der relativ geringen Reactionsfähigkeit der Joddiphenacyle wenig Wahrscheinlichkeit.

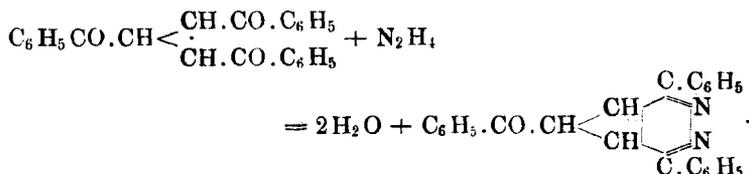
Nach der Baeyer'schen Spannungstheorie wäre bei der Polymerisation des hypothetischen Benzoylmethylens eher die Entstehung

¹⁾ Ann. d. Chem. 284, 209.

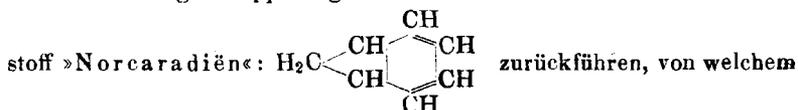
²⁾ Bemerkenswerth erscheint, dass die beiden Tricarbonsäuren und die beiden Tribenzoylderivate sehr ähnliche Schmelzpunktsdifferenzen (220—150° = 70° und 292—215° = 77°) zeigen.

eines Penta- oder Hexa-Methylenringes zu erwarten gewesen. Möglicherweise wirken die Benzoyl-Gruppen der sonst vorhandenen Tendenz zur Bildung des fünf- oder sechs-gliedrigen Ringes entgegen. Man kann sich denken, dass die dichtere Anbüfung von 5 bezw. 6 Benzoyl-Gruppen, die in letzteren Fällen eintreten müsste, dem normalen Ausgleich der Spannungen entgegenwirkt, sodass es nur zur Bildung eines kleineren Moleküls kommt.

Es wurde erwähnt, dass die beiden Tribenzoyltrimethylene mit Hydrazin das gleiche Condensationsproduct $C_{24}H_{18}ON_2$ geben. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben zu der empirischen Formel stimmende Werthe. Das Hydrazinhydrat wirkt auf die beiden Trimethylenderivate in derselben Weise ein, wie auf die vor einiger Zeit von Paal und Schulze (l. c.) beschriebenen raumisomeren Dibenzoyläthylene, die dadurch in Diphenylpyridazin übergeführt werden. Aus Tribenzoyltrimethylen und Hydrazin entsteht ein Condensationsproduct von folgender Constitution:

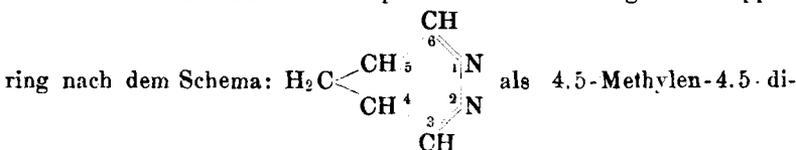


Demselben liegt ein siebengliedriges, bicyclisches Gebilde zu Grunde, das sich aus einem Trimethylen- und einem Pyridazinring zusammensetzt. Wie man das Pyridazin vom Benzol durch Ersatz zweier benachbarter Metbin-Gruppen durch zwei Stickstoffatome ableiten kann, so lässt sich obiger Doppelring auf den noch unbekanntem Kohlenwasser-



eine Carbonsäure durch die schöne Untersuchung von E. Buchner und Braren ¹⁾ vor einiger Zeit bekannt geworden ist.

Einem Vorschlage Hrn. M. M. Richter's entsprechend, bezeichnen wir den dem neuen Condensationsproduct zu Grunde liegenden Doppel-



hydropyridazin.

¹⁾ Diese Berichte 34, 982 [1901].

Dementsprechend ist die neue Substanz 4.5-Benzoylmethylen-4.5-dihydro-3.6-diphenylpyridazin zu nennen.

Wird *cis*-Tribenzoyltrimethylen kurze Zeit mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure gekocht, so nimmt es zwei Wasserstoffatome auf und spaltet ein Molekül Wasser ab:



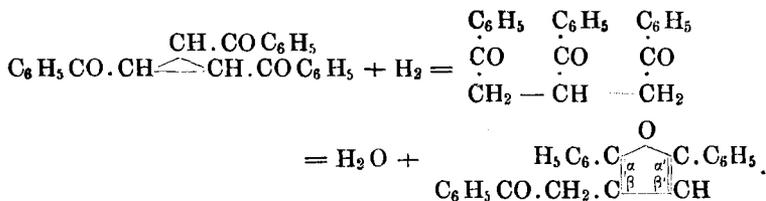
Von den beiden Sauerstoffatomen der Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$ zeigt nur eines die Eigenschaften eines Ketonsauerstoffes. Mit Hydrazinhydrat entsteht nach folgender Gleichung ein Ketazin:



In der Absicht, die in der Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$ noch vorhandenen Sauerstoffatome zu eliminieren und zum entsprechenden Kohlenwasserstoff zu gelangen, wurde sie mit Jodwasserstoff und Phosphor auf sehr hohe Temperaturen erhitzt. Dabei trat jedoch unerwarteter Weise keine Reduction, sondern Abspaltung eines Moleküls Wasser ein und es entstand eine Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}$, die allen weiteren Reduktionsversuchen widerstand.

Die Wasserabspaltung aus der Substanz $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$ geht übrigens auch unter anderen Versuchsbedingungen sehr leicht vor sich, so z. B. beim Erhitzen mit Phenylhydrazin oder Phosphoroxychlorid.

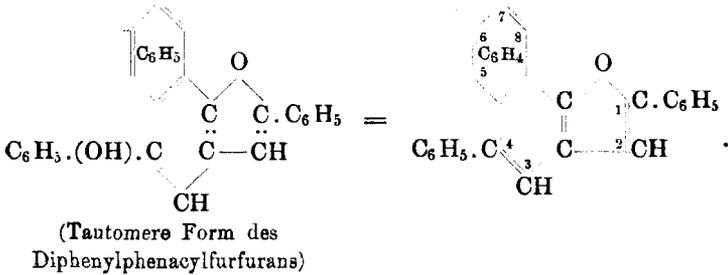
Die Constitution der beiden Körper $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$ und $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}$ ergibt sich auf Grund folgender Ueberlegung. Cyclische Trimethylenverbindungen werden durch Reduktionsmittel leicht aufgespalten. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure entsteht aus Tribenzoyltrimethylen das 1.2.3-Tribenzoylpropan, welches unter dem condensirenden Einfluss der Säure sofort Wasser abspaltet unter Bildung von α, α' -Diphenyl- β -phenacylfurfuran:



Hydrazinhydrat reagirt dann nur mehr mit dem Ketonsauerstoff des Phenacylrestes und bildet das vorerwähnte Ketazin.

In der Hoffnung, durch sehr gemässigte Einwirkung von Jodwasserstoff auch zum Zwischenproduct, dem 1.2.3-Tribenzoylpropan zu gelangen, wurde *cis*-Tribenzoyltrimethylen mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Neben unveränderter Substanz resultirte jedoch auch hierbei wieder das um 1 Mol. Wasser ärmere Furfuranderivat.

Bei weiterer Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln verliert dieses, wie schon angegeben, ein weiteres Molekül Wasser unter Bildung eines Naphtofurfuranabkömmlings nach folgendem Formelbild:

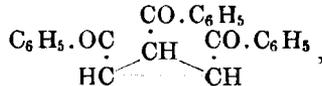


Das Condensationsproduct ist als 1.4-Diphenyl- α -naphtofurfuran zu bezeichnen.

Unter Zugrundelegung dieser Constitutionsformel ist die grosse Resistenz des Körpers gegen Reductionsmittel verständlich.

Genau wie *cis*-Tribenzoyltrimethylen verhält sich auch die *trans*-Verbindung. Sie liefert unter den gleichen Versuchsbedingungen mit Jodwasserstoffsäure Diphenylphenacylfurfuran und Diphenylnaphtofurfuran, nur verlaufen die einzelnen Reactionen anscheinend etwas langsamer wie beim *cis*-Derivat. Die etwas geringere Reactionsfähigkeit der *trans*-Form ist kaum auf sterische Ursachen, wohl aber auf ihre geringere Löslichkeit zurückzuführen.

cis-1.2.3-Tribenzoylcyclotrimethylen,



bildet sich, wie in der Mittheilung »über die Joddiphenacyl« angegeben, bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf ω -Jodacetophenon neben α - und β -Joddiphenacyl in einer Ausbeute von 2—3 pCt. vom Gewicht des Ausgangsmaterials. Infolge seiner Schwerlöslichkeit scheidet es sich aus der Reactionsflüssigkeit in feinen, weissen Nadelchen aus, während die Hauptmenge der Joddiphenacyl in Lösung bleibt.

In etwas grösserer Menge, ungefähr 6—7 pCt. vom Gewicht des Jodacetophenons, erhält man die *cis*-Verbindung neben sehr kleinen Quantitäten des *trans*-Derivates durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Phenacyljodid. 20 g des Letzteren wurden in 100 g absolutem Aether gelöst und zur Lösung, die sich in einem mit auf-

steigendem Kühler versehenen Kolben befand, 4 g Natrium in Drahtform gegeben. Unter geringer Gasentwicklung trat langsam Reaction ein, die man durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser mässigt, wenn sie anfängt heftig zu werden. Das Natrium bedeckt sich mit einer braunen Masse. Um diese vom unverbrauchten Natrium abzulösen, giebt man zweckmässig einige Glasperlen in den Kolben und schüttelt von Zeit zu Zeit um. Die Reaction ist nach ungefähr 4 Stdn. beendigt. Geringe Mengen unangegriffenen Natriums wurden durch vorsichtigen Zusatz von etwas Alkohol gelöst, dann Wasser zugeben und angesäuert. Hierbei fand ein Umschlag der rothbraunen Farbe der ätherischen Lösung in hellbraun statt. Die Hauptmenge der beiden Trimethylenderivate scheidet sich krystallinisch ab, wird auf dem Filter gesammelt, mit Alkohol und etwas Aether ausgewaschen und dann getrocknet.

Aus dem ätherischen Filtrat scheidet sich bei langsamer Verdunstung noch eine geringe Menge des Gemisches der beiden Körper ab. Die Hauptmenge des Reactionsproductes besteht aus einem dunkelbraunen, eigenthümlich riechenden Harz, aus dem sich nur Spuren einer krystallinischen Substanz isoliren liessen, die sich mit concentrirter Schwefelsäure schön kirschroth färbt und nicht weiter untersucht wurde.

Aus 20 g Jodacetophenon wurden 1.5 g des Gemisches von *cis*- und *trans*-Tribenzoyltrimethylen gewonnen. Zur Trennung der *cis*- von der *trans*-Verbindung schüttelt man das Gemisch wiederholt längere Zeit mit kaltem Chloroform, welches die Erstere löst, während ungefähr 0.3 g der *trans*-Verbindung als Rückstand bleiben. Das nach dem einen oder anderen Verfahren gewonnene *cis*-Tribenzoyltrimethylen wurde aus Alkohol, Chloroform oder Essigester umkrystallisirt und so in feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 215° erhalten, die in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, etwas leichter löslich in Eisessig und Essigester, relativ leicht löslich in Chloroform, Aethylenbromid, Nitrobenzol, Phenol, Pyridin und Naphtalin.

0.1848 g Sbst.: 0.5515 g CO₂, 0.0907 g H₂O. — 0.1928 g Sbst.: 0.5745 g CO₂, 0.0933 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₃. Ber. C 81.32, H 5.12.
Gef. » 81.41, 81.28, » 5.49, 5.41.

Molekulargewichtsbestimmungen:

1. Mittels der Siedemethode nach Landsberger-Riiber. Lösungsmittel: Chloroform.

Gew. des Lösungsmittels	Substanz	Sdp.-Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
22.8 g	0.2275 g	0.10 ¹	361

2. Nach der kryoskopischen Methode im Beckmann'schen Apparat.
Lösungsmittel: Naphthalin.

Gew. des Lösungsmittels	Substanz	Depression	Gef. Mol.-Gew.
15.97 g	0.2570 g	0.295 ^o	351
16.50 »	0.4979 »	0.590 ^o	357

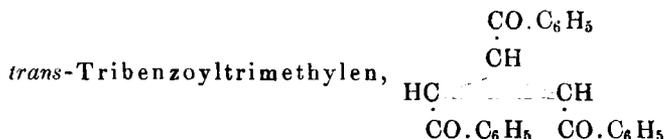
Lösungsmittel: Phenol.

Gew. des Lösungsmittels	Substanz	Depression	Gef. Mol.-Gew.
14.55 g	0.2430 g	0.340 ^o	338
	0.4794 »	0.695 ^o	330

Die erhaltenen Zahlen stehen in sehr guter Uebereinstimmung mit dem berechneten Mol.-Gewicht: 354.2.

cis-Tribenzoyltrimethylen löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure farblos auf, beim Erwärmen färbt sich die Lösung bräunlich und es tritt grüne Fluorescenz auf. Die Eisessiglösung der *cis*-Verbindung wird durch Brom nicht entfärbt. Verdünnte Kaliumpermanganatlösung wirkt auf die Lösung des Körpers in Aceton nicht ein. Beim Erhitzen der Substanz mit Phenylhydrazin wird sie zum grössten Theil in ein rothes Harz verwandelt, ein anderer Theil bleibt unverändert. Auch beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig entstehen nur amorphe Zersetzungsproducte. Methylphenylhydrazin wirkt nicht ein. Durch halbstündiges Erhitzen des Trimethylenderivates mit Eisessig-Bromwasserstoff (40 pCt. Bromwasserstoff) im geschlossenen Rohr auf 100^o wird es verharzt. Eine Umlagerung der *cis*- in die *trans*-Form durch längeres Sieden in Chinolinlösung konnte nicht bewerkstelligt werden. Stets wurde die unveränderte Substanz zurückgewonnen.

Bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf die ätherischen Lösungen des bequemer zugänglichen ω -Chlor- und Brom-Acetophenons wurde die Bildung von Tribenzoyltrimethylen nicht beobachtet.



Die Gewinnung dieser Substanz bei Einwirkung von metallischem Natrium auf ω -Jodacetophenon ist schon beschrieben worden. Bei der Behandlung des hierbei entstehenden Gemisches der beiden Isomeren mit Chloroform bleibt die *trans*-Form ungelöst und wird durch Krystallisation aus siedendem Eisessig gereinigt. *trans*-Tribenzoyltrimethylen bildet feine, weisse Nadelchen vom Schmp. 292^o, ist unlöslich in Ligroin, fast unlöslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol, schwer löslich in heissem Eisessig und Pyridin, etwas leichter löslich in heissem Aethylenbromid, Epichlor-

hydrin, Nitrobenzol, Aethylbenzoat und Phenöl. Aus 20 g ω -Jodacetophenon wurden 0.2 g reine Substanz gewonnen. Sie zeigt mit concentrirter Schwefelsäure dieselben Farbenercheinungen wie die *cis*-Verbindung und ist in kleinen Mengen ebenfalls unzerstört destillirbar.

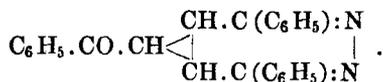
0.2158 g Sbst.: 0.641 g CO₂, 0.1038 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₃. Ber. C 81.32, H 5.12.

Gef. » 81.21, » 5.39.

Wie erwähnt, liess sich wegen der Schwerlöslichkeit der *trans*-Verbindung eine Molekulargewichtsbestimmung nicht ausführen. Da aber die Substanz dasselbe chemische Verhalten zeigt und dieselben Derivate liefert wie die *cis*-Form, so muss ihr auch dieselbe Molekulargrösse zukommen.

4.5-Benzoylmethylen-4.5-dihydro-3.6-diphenylpyridazin,



a) Aus *cis*-Tribenzoylmethylen: 1 g der *cis*-Verbindung wurde in Eisessig gelöst und zu der schwach siedenden Flüssigkeit 2 g Hydrazinhydrat (käuflich) hinzugegeben. Die Mischung wurde 5 Minuten im Sieden erhalten, wobei sie sich orange-gelb färbte. Durch Eingiessen in Wasser wird das Condensationsproduct in goldgelben Flocken gefällt, die auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Essigester oder Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der theoretischen Menge.

b) Aus *trans*-Tribenzoyltrimethylen: 0.3 g desselben wurden in 150 ccm Eisessig suspendirt, 1 g Hydrazinhydrat (50-procentig) zugegeben und die Mischung eine Viertelstunde rückfliessend erhitzt, wobei das schwer lösliche Trimethylen-derivat unter Gelbfärbung in Lösung geht. Das Reactionsproduct wurde durch Eingiessen in Wasser ausgefällt, die orange-gelben Flocken gewaschen und getrocknet und mit Essigäther ausgekocht. Dabei bleibt eine kleine Quantität eines weissen, krystallinischen Körpers ungelöst, der sich als unverändertes Ausgangsproduct herausstellte. Die Ausbeute an reinem Pyridazinderivat betrug 0.25 g = 80 pCt. der Theorie. Wie aus diesem Versuche ersichtlich, geht die Bildung des Condensationsproductes aus der *trans*-Verbindung langsamer und unvollständiger von statten wie bei dem *cis*-Derivat.

Die neue Substanz krystallisirt in schönen, goldgelben Nadeln, die bei 235° schmelzen, sich mässig leicht in heissem Eisessig, Chloroform, Benzol und Naphtalin, schwerer in Alkohol und Essigäther,

gar nicht in Petroläther lösen und keine basischen Eigenschaften zeigen.

0.1836 g Sbst.: 0.5544 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.1904 g Sbst.: 13.7 ccm N (13°, 740 mm).

C₂₁H₁₈ON₂. Ber. C 82.24, H 5.18, N 8.01.

Gef. » 82.37, » 5.50, » 8.27.

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode, Lösungsmittel: Naphthalin.

Gew. d. Lösungsmittels	Substanz	Depression	Gef. Mol.-Gew.
15.94 g	0.256 g	0.31°	357,
	0.4841 »	0.585°	352,
	0.7264 »	0.88°	347.

Ber. Mol.-Gew. 350.3.

Das Condensationsproduct wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen. In Acetonlösung wird es von Kaliumpermanganat nicht verändert, ebenso wenig in Eisessig von Chromsäure, selbst beim Erwärmen.

Versetzt man die Lösung des Körpers in concentrirter Essigsäure bei einer 40—50° nicht übersteigenden Temperatur mit Zinkstaub im Ueberschuss und giesst das Filtrat in Wasser, so scheiden sich mit fast quantitativer Ausbeute weisse Flocken ab, die keine basischen Eigenschaften zeigen, sich schwer in Alkohol, sehr leicht in Eisessig, Chloroform und Benzol lösen und sich aus diesen Lösungsmitteln stets amorph abscheiden. Das wässrige Filtrat von dem ausgefallenen Reductionsproduct wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrom destillirt, wobei Spuren eines nach Acetophenon riechenden Oeles übergingen. Das Destillat wurde mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es schieden sich sehr geringe Mengen einer leicht veränderlichen krystallinischen Substanz aus, in der wahrscheinlich das Phenylhydrazon des Acetophenons vorlag.

α, α'-Diphenyl-*β*-phenacylfurfuran,

C₆H₅.C.O.C.C₆H₅

HC—C.CH₂.CO.C₆H₅

a) Aus *cis*-Tribenzoyltrimethylen: 1 g der Substanz wurde mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) zehn Minuten rückfliessend gekocht. Das Triketon ballte sich während des Siedens zusammen und bildete schliesslich eine geschmolzene, dunkle Masse, die nach dem Erkalten in Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung, mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung gewaschen und getrocknet, lieferte nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels eine weisse, krystallinische Masse, die von wenig gelbem Oel durchtränkt war. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielten wir die neue Sub-

stanz in analysereiner Form. Ausbeute 0.7 g = 74 pCt der theoretischen Menge.

b) Aus *trans*-Tribenzoyltrimethylen: 0.5 g desselben wurden, wie vorstehend angegeben, mit Jodwasserstoffsäure gekocht. Die Reaction geht etwas langsamer vor sich. Es wurden 0.3 g reines umkrystallisirtes Product erhalten (= 64 pCt. der theoret. Menge).

Das Diphenylphenacylfurfuran krystallisirt in langen, weissen, glänzenden Nadeln, die bei 118° schmelzen und unzersetzt destilliren, leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Essigäther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

0.2476 g Sbst.: 0.7705 g CO₂, 0.1249 g H₂O. — 0.24 g Sbst.: 0.748 g CO₂, 0.1184 g H₂O (aus *cis*-Verbindung). — 0.129 g Sbst.: 0.4023 g CO₂, 0.0651 g H₂O (aus *trans*-Verbindung).

C₂₄H₁₈O₂. Ber. C 85.18, H 5.36.
Gef. » 84.87, 84.89, 85.07, » 5.64, 5.52, 5.64.

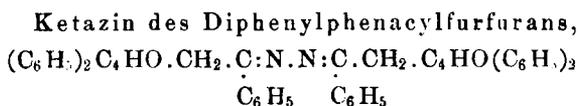
In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Beim Erwärmen wird die Lösung braunroth und schliesslich dunkelgrün, während die grüne Fluorescenz in eine blaue übergeht, die durch Wasserzusatz nicht verschwindet, sondern noch intensiver wird.

Diphenylphenacylfurfuran wird durch alkoholisches Ammoniak in der Wärme in ein amorphes Product übergeführt.

Acetylrungsmittel (Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid mit und ohne Natriumacetat, Thioessigsäure) wirken entweder nicht ein, oder verursachen bei längerem Erhitzen auf hohe Temperatur tiefgehende Zersetzung unter Bildung amorpher Producte. Reductionsmittel (metall. Natrium in Alkohol, Zinnchlorür, Zinkstaub und Essigsäure) sind theils wirkungslos, theils erzeugen sie ölige oder harzige Substanzen, die nicht in reiner Form erhalten werden konnten.

Phenylcyanat in Benzollösung reagirt bei 100° nicht mit dem Furfuranderivat.

In der Erwartung, durch Einwirkung von Jodwasserstoff in der Kälte eines der hypothetischen Zwischenproducte — Tribenzoyljodpropan oder Tribenzoylpropan — zu erhalten, wurde eine kleine Menge *cis*-Tribenzoyltrimethylen einige Tage mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen gelassen. Das Reactionsproduct erwies sich als ein Gemisch von unveränderter Substanz und Diphenylphenacylfurfuran.



0.3 g Diphenylphenacylfurfuran wurden in Eisessig gelöst, käufliches Hydrazinhydrat im Ueberschuss zugegeben und die sich gelb

färbende Lösung gekocht. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe, feine Nadelchen in reichlicher Menge ab. Das Ketazin zeigte den Schmp. 219–220°, der sich beim Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Die Verbindung ist äusserst schwer löslich in Aether, Alkohol und Essigäther, mässig löslich in siedendem Chloroform und Benzol. Durch längeres Kochen mit Essigsäure wird sie verändert. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1124 g Sbst.: 4.5 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{48}H_{36}O_2N_2$. Ber. N 4.17. Gef. N 4.48.

Auf eine siedende alkoholische Lösung des Diphenylphenacylfurfurans wirkt Hydrazinhydrat nicht ein.

1.4-Diphenyl- α -naphtofurfuran, $(C_6H_5)_2 \cdot C_{12}H_6O$.

a) Aus *cis*- und *trans*-Tribenzoyltrimethylen: Während die beiden Trimethylderivate beim Sieden mit Jodwasserstoffsäure in Diphenylphenacylfurfuran übergehen, entsteht beim Erhitzen auf höhere Temperaturen aus diesem intermediär auftretenden Körper durch Abspaltung eines Moleküls Wasser die in der Ueberschrift genannte Substanz. Zu ihrer Darstellung wurde je 1 g der beiden Tribenzoyltrimethylene mit je 6 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) und etwas rothem Phosphor in zugeschmolzenen Röhren eine Stunde auf 180–190° erhitzt. Nach dem Erkalten war kein Druck in den Röhren bemerkbar. Das Reactionsproduct bildete ein braunes, dickflüssiges Oel, das langsam erstarrte. Es wurde in Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung geschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine von etwas anhaftendem Oel gelb gefärbte Krystallmasse, die durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde.

Ausbeute je 0.6 g der reinen Substanz.

b) Aus Diphenylphenacylfurfuran lässt sich das Naphtofurfuranderivat in glatter Weise durch Erwärmen mit Phosphorochlorid darstellen.

0.5 g des Ersteren wurden mit dem Chlorid übergossen, wobei eine bräunlich gefärbte, grün fluorescirende Lösung entstand. Beim Erwärmen entwich Salzsäure, und die Lösung fluorescirte schön blau. Nach dem Eingiessen in Eiswasser scheidet sich das Condensationsproduct als krystallinische, gelblichweisse Masse ab, die in Aether gelöst und mit verdünnter Sodalösung geschüttelt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers verblieb ein strahlig-krystallinischer Rückstand, der etwas ölige Substanz enthielt, von welcher er durch Umkrystallisiren aus Alkohol befreit wurde.

Die Entstehung des Diphenylnaphtofurfurans beobachteten wir ferner, als Diphenylphenacylfurfuran mit Phenylhydrazin kurze Zeit erhitzt wurde. An Stelle des erwarteten Hydrazons entstand in fast quantitativer Ausbeute das Naphtofurfuranderivat.

Die neue Substanz krystallisirt aus Alkohol, in dem sie sich mässig löst, in feinen, weissen, bei 120—121° schmelzenden Nadeln, die von Eisessig, Essigäther, Chloroform und Benzol ziemlich leicht, von Petroläther schwerer aufgenommen werden. Die Lösungen zeigen sämmtlich schön blaue Fluorescenz. Schüttelt man eine kleine Menge des Körpers mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht in der Kälte eine schmutzige Färbung, die beim Erwärmen durch fast farblos in dunkelgrün übergeht. Gleichzeitig tritt blaue Fluorescenz auf. Giebt man Wasser hinzu, so bleibt die grüne Farbe erhalten, und die Fluorescenz wird noch intensiver. Das Condensationsproduct destillirt unzersetzt. Zur Feststellung des Siedepunkts fehlte das Material.

0.2117 g Sbst.: 0.6975 g CO₂, 0.0978 g H₂O. — 0.1835 g Sbst.: 0.6047 g CO₂, 0.0869 g H₂O (aus *cis*- und *trans*-Tribenzoyltrimethylen). — 0.1624 g Sbst.: 0.5351 g CO₂, 0.0787 g H₂O (aus Diphenylphenacylfurfuran).

C₂₄H₁₆O. Ber. C 89.97, H 5.03.

Gef. » 89.87, 89.89, 89.88, » 5.17, 5.30, 5.42.

Molekulargewichtsbestimmung,

nach der kryoskopischen Methode, Lösungsmittel Benzol.

Gew. d. Lösungsmittels:	Substanz:	Depression:	Gef. Mol.-Gew.
16.16 g	0.1993 g	0.205°	307.
	0.3754 g	0.375°	301.

Ber. Molek.-Gewicht: 320.

Das Diphenylnaphtofurfuran reagirt, seiner Constitution entsprechend, weder mit Hydrazinhydrat, noch mit Phenylhydrazin. Acylierungsmittel sind wirkungslos. Gegen Reductionsmittel erweist sich die Substanz ebenfalls sehr beständig. So entstand beim Erhitzen von *cis*-Tribenzoyltrimethylen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Einschmelzrohr auf 250° Diphenylnaphtofurfuran, allerdings in etwas geringerer Ausbeute wie bei der oben angegebenen Temperatur von 180—190°, da bei 250° mehr von dem öligen Nebenproduct gebildet wird. Als eine kleine Quantität des Naphtofurfuranderivates in absolutem Alkohol mit metallischem Natrium reducirt wurde, entstand ein gelbes, dickflüssiges Oel, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war und aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte.