

löslich in Benzol, Aceton und Äther, schwerer in Alkohol und Ligroin. Aus Äther krystallisiert die Substanz in kleinen, gelben Tafeln vom Schmp. 85—86°.

0.1390 g Sbst.: 0.2691 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.1490 g Sbst.: 23.8 ccm N (16°, 767 mm).

C₁₃H₂₀O₄N₄. Ber. C 52.67, H 6.75, N 18.96. Gef. C 52.8, H 6.9, N 19.0.

1.3-Bis-diäthylamino-2-[dinitro(2'.4')-phenyl]-propan.

(C₂H₅)₂N·CH₂·CH[C₆H₃(NO₂)₂]·CH₂·N(C₂H₅)₂.

2.3 g 2.4-Dinitrophenyl-essigsäure werden in 3 ccm Wasser suspendiert und mit 1.5 g Diäthylamin und 2 ccm 30-proz. Formaldehyd-Lösung versetzt. Nach kurzer Zeit beobachtet man starke Kohlensäure-Entwicklung. Dabei scheidet sich ein gelbbraunes Öl ab. Letzteres konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Auch das salzsaure Salz der Base krystallisierte nicht.

Zur Identifizierung wurde daher das Pikrat dargestellt; es läßt sich aus einem Gemisch von Wasser und Aceton umkrystallisieren und hat den Zersetzungspunkt 165—166°.

0.1229 g Sbst.: 0.1942 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1113 g Sbst.: 16.5 ccm N (16°, 760 mm).

C₂₈H₃₄O₁₈N₁₀. Ber. C 42.93, H 4.23, N 17.32. Gef. C 43.1, H 4.4, N 17.5.

α-[o-Nitro-phenyl]-α-oxy-β-piperidino-propionsäure,

C₅H₁₀N·CH₂·C(OH)(C₆H₄·NO₂)·COOH.

1.97 g o-Nitro-mandelsäure werden in wenig Wasser gelöst und mit Piperidin neutralisiert. Dabei erstarrt die Mischung zu einem Krystallbrei. Auf Zusatz von 1 ccm 30-proz. Formaldehyd tritt wieder Lösung ein. Schon nach einigen Stunden erfolgt reichliche Krystall-Abscheidung. Gesamtausbeute 2.2 g. Der neutral reagierende Körper löst sich in Salzsäure und Alkalien auf. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol. Aus warmem Wasser krystallisiert er mit 1 Mol. Krystallwasser. Zersetzungspunkt 109°.

0.1400 g Sbst.: 0.2753 g CO₂, 0.0819 g H₂O. — 0.1160 g Sbst.: 8.95 ccm N (15°, 756 mm).

C₁₄H₁₈O₅N₂ + H₂O. Ber. C 53.81, H 6.45, N 8.99. Gef. C 53.7, H 6.5, N 9.1.

481. A. Löwenbein und G. Ulich:

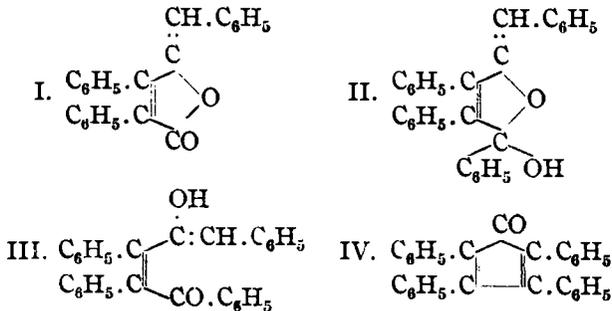
Über eine Synthese von substituierten Indonen und Cyclopentadienonen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1925.)

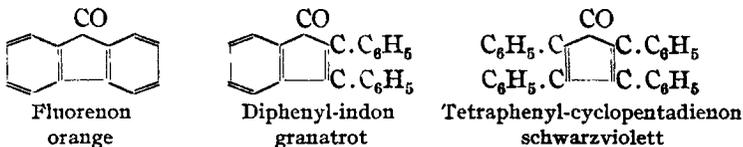
Während zur Darstellung von Indon-Derivaten synthetische Methoden — namentlich der Weg über die substituierten Allo-zimtsäuren hinweg — ausgearbeitet wurden, ist zur Gewinnung von Cyclopentadienonen bisher keine Methode bekannt. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist das 2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentadien-(2.4)-on-(I) (IV) leicht erhältlich, wenn man Phenyl-magnesiumbromid auf das durch Kondensation von Diphenyl-maleinsäure-anhydrid mit Phenyl-essigsäure gut zugängliche Benzal-diphenyl-maleid (I) einwirken läßt und das hierbei in guter Ausbeute entstehende Reaktionsprodukt (II) kurz mit Alkalien oder noch besser mit Mineralsäuren behandelt. Das Produkt II leitet sich von I durch Aufrichtung der CO-Gruppe ab (mit Hilfe von Phenyl-magnesiumbromid)

und ist als die cyclische „Lactol“-Form eines Tetraphenyl-pentadienolons III zu betrachten.



Für die Konstitution von II im genannten Sinne spricht außer der Farblosigkeit dieser Verbindung ihre Trägheit gegenüber Keton-Reagenzien, ferner ihre Unlöslichkeit in Alkalien und schließlich der Umstand, daß Phenyl-magnesiumbromid auf sie wohl unter merklicher Wärmetönung einwirkt, bei der Aufarbeitung jedoch das Produkt II unverändert wiedergewonnen wird. Die Umwandlung von II in das cyclische Keton IV gelingt leicht bei kurzem Kochen mit alkoholischen Laugen bzw. in einer viel besseren Ausbeute beim Behandeln mit warmer Eisessig-Schwefelsäure oder Eisessig-Chlorwasserstoff. Hierbei schlägt die Farbe der Lösung in Tief-violett um, und das schwer lösliche Tetraphenyl-cyclopentadienon krystallisiert in prachtvollen, schwarz-violett gefärbten, glänzenden Krystallen aus. Es ist anzunehmen, daß das Lactol II bei der Umwandlung in IV den Weg über das offene *cis*-Pentenolon III hinweg nimmt.

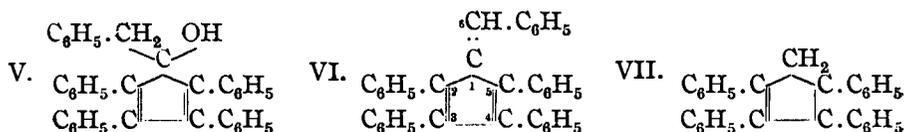
Das Tetraphenyl-cyclopentadienon¹⁾ zeichnet sich durch seine außerordentlich tiefe Farbe aus, die es der Anwesenheit der gekreuzt konjugierten Doppelbindung verdankt. Seine Lösungen haben die Farbe etwa von Kaliumpermanganat. Ein Hinweis auf die zunehmende Vertiefung der Farbe in folgender Verbindungsreihe ist lehrreich:



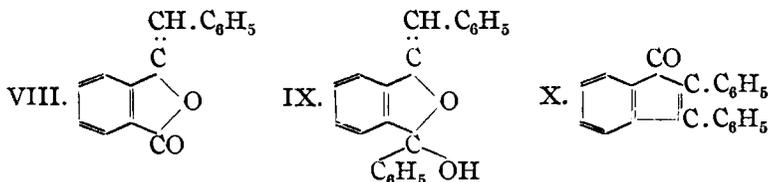
Mit Organomagnesiumhalogeniden setzt sich das Tetraphenyl-cyclopentadienon zu farblosen substituierten Cyclopentadienolen um. So entsteht bei der Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid das 2.3.4.5-Tetraphenyl-1-benzyl-cyclopentadien-(2.4)-ol-(1) (V), das unter Einfluß von warmem Eisessig-Chlorwasserstoff unter Bildung des 2.3.4.5.6-Pentaphenyl-fulvens (VI) Wasser abspaltet. Dieser in prachtvollen tiefroten Prismen krystallisierende Kohlenwasserstoff entsteht auch bei der Kondensation von 2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentadien-(2.4) (VII) mit Benzaldehyd.

¹⁾ Diese Verbindung wurde gleichzeitig von K. Ziegler (laut einer privaten Mitteilung des Hrn. K. Ziegler aus Marburg) vom Tetraphenyl-cyclopentadien ausgehend, durch dessen Kondensation mit Nitroso-*N*-dimethyl-anilin und darauffolgende Verseifung dargestellt.

Diese von dem cyclischen Kohlenwasserstoff ausgehende Synthese des auch in der vorerwähnten Weise erhältlichen substituierten Fulvens ist zugleich als ein Beweis der Konstitution des Tetraphenyl-cyclopentadienons anzusehen.



Ähnlich wie das Benzal-diphenyl-maleid mit Phenyl-magnesiumbromid schließlich in das genannte homocyclische Keton umzuwandeln ist, entsteht bei der Umsetzung seines Benzo-Homologen, des durch Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Phenyl-essigsäure leicht erhältlichen Benzal-phthalids (VIII), mit Phenyl-magnesiumbromid das 2.3-Diphenyl-indon-(1) (X).



Die Isolierung eines „lactol“-artigen Zwischenproduktes IX ist hier nicht möglich gewesen. Daß aber die Reaktion auch in diesem Falle ihren Weg über ein derartiges Produkt nehmen muß, und das Indon nicht bereits während der Einwirkung des Phenyl-magnesiumbromids entstehen konnte, ist aus den folgenden beiden Wahrnehmungen zu schließen: 1. Trotz Anwendung eines starken Überschusses an Phenyl-magnesiumbromid wurde stets nur Diphenyl-indon, und zwar in hoher Ausbeute isoliert. Wäre das Indon schon im ursprünglichen Reaktionsgemisch enthalten gewesen, so hätte es mit dem überschüssigen Phenyl-magnesiumbromid unter Bildung des farblosen Triphenyl-indenols weiter reagieren müssen. 2. Die Reaktionsflüssigkeit ist nach der Umsetzung nur schwach gelb gefärbt, und die intensiv rote Indon-Farbe erscheint erst nach der hydrolytischen Zersetzung der Lösung. Diese Umstände sind als ein Zeichen der besonders starken Tendenz zur Schließung des Indon-Ringes zu betrachten.

Mit Alkyl- und Aryl-magnesiumhalogeniden bildet das Diphenyl-indon farblose Alkyl- bzw. Aryl-diphenyl-indenole, die auf ihre Basizität untersucht werden.

Die Anwendbarkeit der hier beschriebenen synthetischen Methode zur Gewinnung auch anderer Cyclopentadienon- und Indon-Abkömmlinge wurde bereits festgestellt, worüber später berichtet wird.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Benzal-diphenyl-maleid (I).

Eine Phenyl-magnesiumbromid-Lösung, bereitet aus 10 g Brombenzol, 1.5 g Magnesium in 60 ccm absol. Äther, wurde nach und nach mit einer Lösung von 10 g Benzal-diphenyl-maleid²⁾ in lauwarmem Benzol

²⁾ Gabriel und Cohn, B. 24, 3228 [1891].

versetzt. Die Reaktion trat sofort unter Wärmetönung ein. Das gelblich gefärbte Reaktionsgemisch wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade am Sieden gehalten und nach dem Erkalten mit einer wäßrigen Ammoniumchlorid-Lösung vorsichtig zersetzt, wobei die Flüssigkeit eine tief-violette Färbung annahm. Die ätherisch-benzolische Schicht wurde schnell abgehoben und auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt. Aus dem Rückstand schieden sich durch anhaftende Mutterlauge schwach rötlich gefärbte Krystalle aus, die durch Waschen mit etwas Petroläther farblos erhalten wurden. Aus der Mutterlauge konnte durch Zusatz des doppelten Volumens Petroläther eine weitere Menge dieses Produktes gewonnen werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man farblose Krystalle, die in Petroläther, Ligroin und Äther schwer löslich, in Alkohol, Eisessig und Benzol leichter löslich sind. Ausbeute: 9 g. Schmp. 210° (unter Rotfärbung). Die Verbindung ist unlöslich in wäßrigen Alkalien und gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwarz-violette Lösung.

0.1484 g Subst.: 0.4588 g CO_2 , 0.0766 g H_2O .

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 86.54, H 5.51. Gef. C 86.40, H 5.57.

Durch kurzes Behandeln mit warmen alkohol. Laugen oder mit Eisessig-Schwefelsäure bzw. Eisessig-Chlorwasserstoff wird die Verbindung unter Wasser-Abspaltung in das unten beschriebene Tetraphenyl-cyclopentadienon umgewandelt.

Die Substanz stellt ein Tetraphenyl-pentadienolon (II) dar, und zwar in der cyclischen „Lactol“-Form. Diese Formel sprechen wir ihr zu auf Grund ihrer Zusammensetzung, Trägheit gegenüber Keton-Reagenzien (Phenyl-hydrazin, Semicarbazid), Unlöslichkeit in wäßriger Natronlauge und schließlich ihres Verhaltens gegen Grignardsche Reagenzien. Mit diesen zusammen gebracht, erfolgt zwar eine lebhafte Wärmetönung, nach Zersetzung des Gemisches wird jedoch das Ausgangsmaterial wiedergewonnen, — ein Verhalten, das wohl für die Anwesenheit einer alkohol. Hydroxylgruppe, nicht aber für die einer Carbonylgruppe spricht.

2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentadien-(2.4)-on-(I) (IV).

Die Umwandlung des vorerwähnten „Lactols“ in dieses cyclische Keton konnte, wie schon erwähnt, sowohl durch kurzes Kochen mit alkohol. Natronlauge als auch durch Behandeln mit Schwefelsäure bzw. Chlorwasserstoff in Eisessig durchgeführt werden. Die letztgenannten Methoden haben sich als die ergiebigeren erwiesen.

a) 3 g des Lactols wurden in 100 ccm siedendem Alkohol gelöst und nach Versetzen mit 10 ccm 30-proz. wäßriger Natronlauge kurz aufgekocht und stehen gelassen. Aus der tief-rot gefärbten Lösung scheiden sich beim Erkalten schwarz-violette Krystalle des Cyclopentadienons aus. Ausbeute: 1.2 g.

b) 10 g des farblosen Lactols wurden in etwa 150 ccm warmem Eisessig gelöst und durch die heiße Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. Chlorwasserstoff geleitet. Die Lösung färbte sich bald tief-rot, und es schieden sich dunkle Krystalle des Tetraphenyl-cyclopentadienons ab, die sich bei längerem Stehen vermehrten. Am anderen Tage wurden diese abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute: 8 g.

c) 1 g des Lactols wurden in 15 ccm siedendem Eisessig gelöst und in die heiße Lösung 5 Tropfen konz. Schwefelsäure gegeben. Die Flüssigkeit

nahm sofort eine tief-rote Färbung an; beim Erkalten schieden sich die für das erwartete Keton bezeichnenden schwarz-violetten, glänzenden Krystalle aus. Ausbeute: 0.8 g.

0.1760 g Sbst.: 0.5824 g CO₂, 0.0832 g H₂O.

C₂₉H₂₀O. Ber. C 90.59, H 5.24. Gef. C 90.26, H 5.29.

Das Tetraphenyl-cyclopentadienon krystallisiert in gut entwickelten schwarz-violetten Krystallen aus Eisessig oder Xylol, die bei 218⁰ schmelzen. Es löst sich schwer in Äther, Ligroin, Alkohol, leichter in heißem Eisessig und Benzol-Kohlenwasserstoffen.

2.3.4.5-Tetraphenyl-1-benzyl-cyclopentadien-(2.4)-ol-(I) (V).

2.5 g des Tetraphenyl-cyclopentadienons wurden in Benzol gelöst und zu einer Benzyl-magnesiumchlorid-Lösung (bereitet aus 1.2 g Benzylchlorid, 0.25 g Magnesium und 10 ccm Äther) zugefügt. Es trat eine lebhafte Reaktion ein unter Ausscheidung eines voluminösen Niederschlages. Nun wurde noch 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht und dann vorsichtig mit einer eiskalten wäßrigen Salmiak-Lösung zersetzt. Die ätherisch-benzolische Schicht wurde abgetrennt, nach dem Einengen schieden sich bräunlich gefärbte Krystalle ab, die auf Zusatz von Petroläther zur Mutterlauge sich vermehrten. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man schwach gelblich gefärbte Krystalle, die nach vorhergehendem Sintern bei 155–156⁰ schmelzen.

0.1635 g Sbst.: 0.5423 g CO₂, 0.0903 g H₂O.

C₂₆H₂₈O. Ber. C 90.71, H 5.92. Gef. C 90.46, H 6.18.

Das Carbinol löst sich schwer in Ligroin und Petroläther, leichter in Benzol-Kohlenwasserstoffen und Eisessig. Durch Kochen mit Eisessig-Chlorwasserstoff wird es in ein Pentaphenyl-fulven verwandelt.

2.3.4.5.6-Pentaphenyl-fulven (VI).

1 g Benzyl-tetraphenyl-cyclopentadienol wurde in 25 ccm Eisessig gelöst und in der Siedehitze 1/2 Stde. Chlorwasserstoff durchgeleitet. Die Lösung färbt sich zunehmend rot, und beim Erkalten krystallisiert das Pentaphenyl-fulven in tief-rot gefärbten Krystallen aus. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt es den Schmp. 204⁰. Ausbeute: 0.8 g.

0.1758 g Sbst.: 0.6065 g CO₂, 0.0928 g H₂O.

C₃₀H₂₀. Ber. C 94.32, H 5.68. Gef. C 94.1, H 5.91.

Die gleiche Verbindung wurde auch durch Kondensation von 2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentadien-(2.4) mit Benzaldehyd in guter Ausbeute gewonnen. 2 g Kalium wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und unter Zusatz von 1 g Tetraphenyl-cyclopentadien und 2 g Benzaldehyd 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung färbt sich dabei allmählich rot, und während das farblose Tetraphenyl-cyclopentadien in Lösung geht, scheiden sich Krystalle des Pentaphenyl-fulvens aus. Nach beendeter Kondensation wurden die Krystalle abgesaugt, aus Eisessig umkrystallisiert und mit der in der vorherwähnten Weise gewonnenen Verbindung identifiziert. Ausbeute: 1.1 g.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Benzal-phthalid.
2.3-Diphenyl-indon-(I) (X).

Zu einer Phenyl-magnesiumbromid-Lösung, dargestellt durch Einwirkung von 9.9 g Magnesium auf 63.6 g Brom-benzol in 150 ccm absol.

Äther, wurde eine Lösung von 30 g Benzal-phthalid (VIII)³⁾ in Benzol portionsweise zugegeben. Da die Reaktion unter lebhafter Wärmetönung einsetzt, muß das Reaktionsgefäß zeitweise durch Eintauchen in kaltes Wasser gekühlt werden. Ein beim Zusammenfügen der Komponenten vorübergehend auftretender Niederschlag geht bald, besonders bei kräftigem Umschütteln, in Lösung. Schließlich wurde das Gemisch noch etwa 1 Stde. im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde es mit einer eiskalten wäßrigen Salmiak-Lösung vorsichtig zersetzt. Während der Zersetzung schlägt die ursprünglich gelbliche Farbe der Lösung in eine intensiv rote um. Die ätherisch-benzolische Schicht wurde abgehoben und zur Entfernung des entstandenen Diphenyls und etwa noch unveränderten Brom-benzols mit Wasserdampf behandelt. Es hinterbleibt eine stark mit Krystallen durchsetzte, zähe, halbfeste Masse, die nach Abgießen des überstehenden Wassers mit etwa 100 ccm Alkohol aufgekocht wurde. Dabei ging ein Teil der roten Masse in Lösung, und der größte Teil (22 g) zerfiel in granatroth gefärbte Krystalle des Diphenyl-indons. Aus der heiß abfiltrierten Mutterlauge krystallisierten weitere 7.5 g des genannten Indons. Mithin erhielten wir eine Ausbeute von 80% der Theorie.

0.1564 g Sbst.: 0.5114 g CO₂, 0.0725 g H₂O.

C₂₁H₁₄O. Ber. C 89.44, H 4.96. Gef. C 89.20, H 5.19.

Das Diphenyl-indon krystallisiert in gut entwickelten roten Prismen, zeigt den Schmp. 150—151⁰ und hat alle in der Literatur⁴⁾ angegebenen Eigenschaften.

Diese Darstellungsweise des Diphenyl-indons bietet sowohl hinsichtlich der guten Ausbeute wie auch der einfachen Arbeitsweise und leicht zugänglichen Ausgangssubstanzen gewisse Vorteile gegenüber den bisherigen Vorschriften.

482. Julius v. Braun und Otto Bayer: Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen, IX.¹⁾: Anthrachinon, Phenanthrenchinon und Benzanthron.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1925.)

Den Ausgangspunkt für die im Folgenden beschriebenen Versuche, durch welche ein großes Gebiet in mannigfacher Weise substituierter polycyclischer Systeme zugänglich gemacht wird, bildete eine Beobachtung, die von uns vor etwa anderthalb Jahren beim Anthracen gemacht worden ist und sich ganz mit dem deckt, was inzwischen G. Schroeter unabhängig von uns festgestellt und in seiner schönen Anthracen-Arbeit²⁾ veröffentlicht hat: die Zufuhr von katalytisch angeregtem Wasserstoff zu Anthracen scheint — mindestens zu einem Teil — so zu verlaufen, daß in der ersten Phase der mittlere Kern genau so wie bei anderen milden Reduktionen des Anthracens angegriffen wird (I); in zweiter Phase erfolgt dann eine Auf-

³⁾ Gabriel, B. 18, 3470 [1885].

⁴⁾ V. Meyer und Weil, B. 30, 1281 [1897]; ferner E. Weitz und A. Scheffer, B. 54, 2341 [1921].

¹⁾ VIII. Mitteilung: B. 57, 392 [1924]. ²⁾ B. 57, 2003 [1924].