

wie bei -21° und sogar -70° aus den Diäthyl-thalliumhydroxyd-Lösungen unmittelbar als solches abschied, wurde die Kathode mit verd. H_2SO_4 behandelt und die hierbei entstandene Tl_2SO_4 -Lösung nach Zugabe von NaOH mit $K_3[Fe(CN)_6]$ oxydiert, wobei das charakteristische $Tl(OH)_3$ ausfiel. Außerdem ergaben die Tl_2SO_4 -Lösungen ohne weiteres mit KJ Fällungen von TlJ, das im Gegensatz zu dem gleichfalls gelben und schwer löslichen $Tl(C_2H_5)_2J$ trocken erhitzt nicht explodierte.

In dem Bestreben das Diäthylthallium gegebenenfalls zu isolieren, wurde eine Lösung von $(C_2H_5)_2Tl.J$ in flüssigem NH_3 , worin es sich sehr leicht und zwar farblos löst, bei 5–10 Volt und einer ziemlich konstant bleibenden Stromstärke von 0.06 Ampère elektrolysiert. Badtemperatur -50° bis -60° . Apparatur wie bei der Darstellung des Triphenylchroms. Der Niederschlag (0.0641 g) wurde nach Beendigung der Elektrolyse sofort isoliert und gewogen. Nach eintägiger Aufbewahrung im Vakuum war das Gewicht unverändert⁴¹⁾. Hierauf wurde in verd. H_2SO_4 gelöst (H_2 -Entwicklung!) und als Sulfat bestimmt. Gef. 0.0778 g, ber. 0.0790 g Tl_2SO_4 ⁴²⁾.

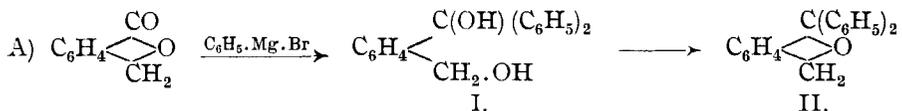
351. Felix Seidel:

Über α, α' - und α, α' -disubstituierte α, α' -Dihydro- β, β' -benzofurane.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 19. September 1928.)

In der Literatur sind eine Reihe von Abkömmlingen des Dihydrobenzofurans beschrieben, deren Konstitution nicht einwandfrei sicher gestellt erscheint. A. Guyot und J. Catel¹⁾ haben auf Phthalid Phenylmagnesiumbromid einwirken lassen und dabei — entsprechend dem Schema A — α, α' -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydrofuran (II) erhalten:



Ferner bekamen sie aus α -Monophenyl-phthalid²⁾ und Phenylmagnesiumbromid einen isomeren Stoff, nach ihrer Auffassung die symmetrisch substituierte Verbindung, das α, α' -Diphenyl- β, β' -benzo-

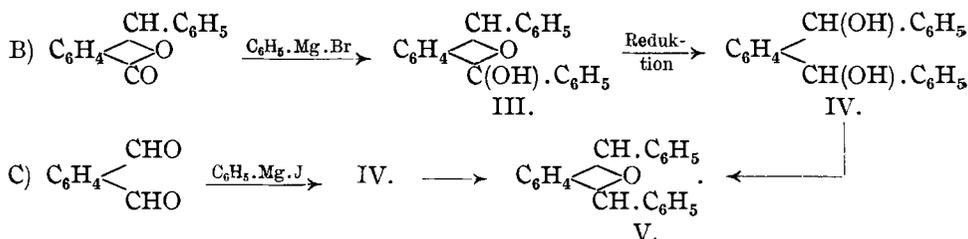
⁴¹⁾ Hätte der Niederschlag ursprünglich wenigstens teilweise aus $(C_2H_5)_2Tl$ bestanden, so hätte bei dessen Zersetzung durch Abgabe von Kohlenwasserstoffen gemäß der Gleichung $(C_2H_5)_2Tl \rightarrow Tl + C_2H_4 + C_2H_6$ Gewichtsverminderung erfolgen müssen.

⁴²⁾ Methode vergl. Rüdigsüle, Nachw., VI. Bd., S. 910. Weitere Einzelheiten auch hinsichtlich der Potential-Messungen an den $(C_2H_5)_2Tl.OH$ -Lösungen, die selbst in Methylalkohol bei -21° nichts Neues boten, müssen der bereits zitierten Dissertation von E. Markert₆ entnommen werden.

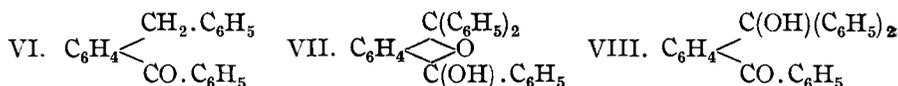
¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1348 [1905]; Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 567, 1124 [1906].

²⁾ F. Ullmann, A. **291**, 23 [1896].

α, α' -dihydrofuran^{1) 3) 4)} (V, nach B.). Beide zeigen große Ähnlichkeit miteinander, sie sind farblos und stimmen auch in den Schmelzpunkten (93°, bzw. 96°) nahezu überein. Es schien demnach nicht ausgeschlossen, daß sie identisch waren, indem durch eine Art von Pinakolin- bzw. Retro-pinakolin-Umlagerung die eine Form in die andere übergegangen sein konnte.



Es war weiterhin möglich, daß weder II noch V zutreffend war, sondern daß die Formel VI eines *o*-Benzoyl-diphenylmethans die Konstitution der von Guyot und Catel beschriebenen Stoffe richtig wiedergab^{4a)}.



Die oben geäußerten Zweifel an der Richtigkeit der von Guyot angenommenen Formeln werden noch verstärkt durch einen Vergleich mit den triphenylsubstituierten Abkömmlingen des Dihydro-benzofurans. Als erstes Derivat in dieser Reihe ist das α,α,β -Triphenyl- β -oxybenzodihydrofuran (VII) beschrieben worden. Seine Synthese haben A. Guyot und J. Catel⁵⁾ durchgeführt, indem sie α,α -Diphenyl-phthalid mit Phenyl-magnesiumbromid umsetzten (D). Die Konstitution scheint ihnen durch die Reaktionsfolge und die Kondensierbarkeit des Carbinol-Hydroxyls mit *N*-Dimethyl-anilin zu IX genügend bewiesen zu sein. Eine Substanz



von gleichem Schmelzpunkt und Aussehen erhielt F. Vallette⁶⁾ aus *o*-Dibenzoyl-benzol und Phenyl-magnesiumbromid oder durch Oxydation von

³⁾ Diese Verbindung haben inzwischen auch F. Nelken und H. Simonis (B. 41, 988 [1908]) aus *o*-Phthalaldehyd und Phenyl-magnesiumjodid dargestellt (C). Sie beschreiben sie als ein zähes, nicht erstarrendes Öl. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Darstellungsmethode nicht angewendet.

⁴⁾ Die Reaktion verläuft nur dann in dem angedeuteten Sinne, wenn das Monophenyl-phthalid gegenüber dem Phenyl-magnesiumbromid im Überschuß vorhanden ist, andernfalls entsteht *o*-[α -Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol (letzte Formel im Schema E).

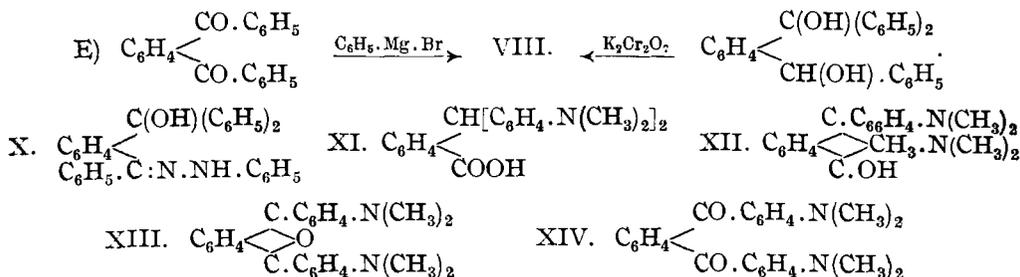
^{4a)} Ich verdanke diesen Hinweis dem Redakteur des Beilstein-Ergänzungswerkes, Hrn. F. Richter.

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 35, 551 [1906]. — L. B. Howell, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 2333 [1920].

⁶⁾ Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Nancy [1910].

o-[α -Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol mit Kaliumbichromat (E). Die Konstitutionsformel VIII entspricht der Bildung eines Phenyl-hydrazons X. Da aber Valette bei dem so erhaltenen *o*-Benzoyl-triphenylcarbinol (VIII) alle Eigenschaften mit denen des Triphenyl-oxy-benzodihydrofurans (VII) übereinstimmend findet, neigt er zu der Anschauung, daß die Verbindungen VII und VIII identisch sind und bald nach der einen, bald nach der anderen Formel reagieren. E. de Barry Barnett, J. Cook und I. G. Nixon⁷⁾ haben neuerdings die Vermutung ausgesprochen, daß die Formeln des Triphenyl-oxy-benzodihydrofurans (VII) und des isomeren *o*-Benzoyl-triphenylcarbinols (VIII) Phasen eines verschiebbaren Gleichgewichts sind.

Eine Umlagerung gleicher Art ist von A. Guyot⁸⁾ mit ziemlicher Gewißheit bei der Wasser-Abspaltung an der [Tetramethyl-diamino]-triphenylmethan-*o*-carbonsäure (XI) aufgefunden worden. Anfangs wurde von ihm das Reaktionsprodukt als [Tetramethyl-diamino]-*ms*-phenylanthranol (XII) betrachtet, später hat sich aber gezeigt, daß es das symmetrische [Tetramethyl-diamino]- α, α' -diphenyl-benzofuran (XIII) ist, da es durch Oxydation das [Tetramethyl-diamino]-dibenzoylbenzol (XIV) liefert.



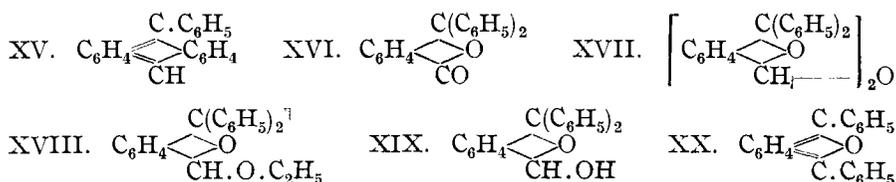
I. Die Konstitution des unsymmetrischen Diphenyl-benzo-dihydrofurans (II) wird von Guyot und Catel¹⁾ als bewiesen angesehen, weil es durch Salzsäure aus *o*-Methylol-triphenylcarbinol (I) unter Austritt von 1 Mol. Wasser entsteht. Wesentlich energischer wirkt konz. Schwefelsäure, sie führt unter denselben Reaktionsbedingungen zu Anthracen-Abkömmlingen, indem sie aus 1 Mol. *o*-Methylol-triphenylcarbinol (I) 2 Mol. und aus 1 Mol. α, α' -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydrofuran (II) 2 Mol. Wasser abspaltet. Es entsteht *ms*-Phenyl-anthracen (XV). Diese Reaktionen schließen indessen auch die Formel V nicht mit Sicherheit aus; eine neue Untersuchung erschien wünschenswert.

Das α, α' -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydrofuran (II) wurde nach den Angaben Guyots¹⁾ dargestellt. Zur weiteren Charakterisierung wurde versucht, es mit den verschiedensten Reagenzien umzusetzen: Gegen Reduktionsmittel ist II außerordentlich beständig; es kondensiert sich weiterhin nicht mit Phenyl-hydrazin, Benzoyl-hydrazin und *p*-Nitranilin. Charakteristisch ist dagegen sein Verhalten gegen Oxydationsmittel: Bei der Oxydation entstehen Substanzen, die sich sehr auffällig von denjenigen unterscheiden, die unter denselben Bedingungen aus den Verbindungen V und VI

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 504.

⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 25, 315 [1901]; Ann. Chim. Phys. [8] 19, 297.

entstehen (vergl. weiter unten und S. 2271!). Kaliumbichromat und Kaliumpermanganat liefern in Eisessig α, α' -Diphenyl-phthalid (XVI). Verd. Salpetersäure ergibt als beständiges Zwischenprodukt den Äther des α, α' -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydro- α' -oxy-furans (XVII), welcher sich mit Bichromat oder Permanganat ebenfalls in α, α' -Diphenyl-phthalid überführen läßt. Der Äther XVII ist bemerkenswert beständig gegen verseifende Mittel; durch längeres Kochen mit Salzsäure oder verd. Schwefelsäure in Eisessig wird keine Spaltung erreicht; sie vollzieht sich erst beim Erhitzen mit alkohol. Salzsäure auf 135°. Gleichzeitig erfolgt aber eine erneute Veresterung mit Äthylalkohol zu XVIII; das Halbacetal XIX hat sich nicht isolieren lassen. Wurde die Verseifung in Eisessig ausgeführt, so entstanden amorphe, dunkelbraune Zersetzungsprodukte, die nicht kristallinisch erhalten werden konnten.



2. Der Konstitutions-Beweis wird von Guyot und Catel⁹⁾ für das α, α' -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydrofuran (V) dadurch für erbracht gehalten, daß es aus α, α' -Diphenyl- β, β' -benzofuran¹⁰⁾ (XX) durch gelinde Reduktion entsteht, und daß es andererseits aus *o*-[α -Oxy-benzyl]-diphenylcarbinol (IV) unter Wasser-Verlust gebildet wird.

Nach den vorliegenden knappen Literatur-Angaben ist es sehr schwierig, die Substanz V zu gewinnen; darüber ist im experimentellen Teil ausführlicher berichtet. Nachdem bereits Guyot und Catel bei dem Diphenylbenzofuran (XX) die auffallend leichte Oxydierbarkeit zu *o*-Dibenzoylbenzol (XXI) besonders hervorheben, war zu erwarten, daß auch das symmetrische Diphenylbenzo-dihydrofuran (V) bei der Oxydation die gleiche Verbindung liefern würde. In der Tat gelingt dies sehr leicht mit Kaliumbichromat und verd. Salpetersäure, mit letzterer ohne Bildung einer Zwischenverbindung. Hydrazin und Phenylhydrazin verändern die Substanz V nicht, das deutet auf die Abwesenheit einer Ketogruppe.

3. Die Herstellung des bis jetzt noch nicht bekannten *o*-Benzoyldiphenylmethans (VI) gestaltete sich insofern schwierig, als die bevorzugten Keton-Synthesen sich hier nicht als brauchbar erwiesen. Beispielsweise reagieren *o*-Jod-diphenylmethan¹¹⁾ und Benzoyljodid in Gegenwart von Silber, Natrium und Naturkupfer nicht miteinander, auch die Organo-

⁹⁾ l. c.

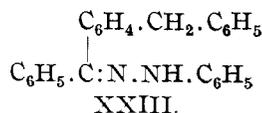
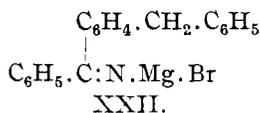
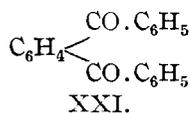
¹⁰⁾ Diese Verbindung entsteht mit größter Leichtigkeit aus III beim Erwärmen in Gegenwart von wenig Salzsäure.

¹¹⁾ Das im Schrifttum noch nicht erwähnte *o*-Jod-diphenylmethan wurde aus *o*-Amino-diphenylmethan¹²⁾ mittels der Sandmeyerschen Reaktion gewonnen. Bisher wurde diese letztere Substanz aus *o*-Nitro-diphenylmethan dargestellt; es erscheint indessen vorteilhafter, für die Synthese den folgenden Weg zu wählen: *o*-Nitrobenzylalkohol \rightarrow *o*-Amino-benzylalkohol \rightarrow salzsaures *o*-Amino-benzylchlorid \rightarrow *o*-Amino-diphenylmethan. Der Nutzen liegt darin, daß die Reduktion der Nitrogruppe im *o*-Nitrobenzylalkohol sehr leicht, im *o*-Nitro-diphenylmethan sehr schwer gelingt. Über die Synthese von *o*-Amino- und *o*-Jod-diphenylmethan finden sich im Versuchsteil nähere Angaben.

¹²⁾ O. Fischer und H. Schütte, B. 26, 3086 [1893].

magnesiumverbindung des *o*-Jod-diphenylmethans war mit Benzoyljodid nicht in Reaktion zu bringen. Ebensovwenig trat beim Erhitzen (15 mm, 310°, 90 Min.) der Bariumsalsze von Diphenyl-methan-*o*-carbonsäure und Benzoesäure eine Umsetzung ein. Bei der Einwirkung von *o*-Brom-benzophenon, Benzylbromid (-chlorid) und Kupfer aufeinander war allein 2.2'-Dibenzoyl-diphenyl zu isolieren.

Das einzige und zugleich bequeme Verfahren, welches das *o*-Benzoyl-diphenylmethan (VI) zugänglich macht, besteht in der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf *o*-Cyan-diphenylmethan¹³⁾. Als Zwischenprodukt entsteht das substituierte Imin XXII, welches nach dem Zerlegen mit Säure das Keton VI liefert. Anfänglich ist das *o*-Benzoyl-diphenylmethan eine schwach gelbe Flüssigkeit, die nach Tagen langsam krystallinisch erstarrt. Die neue Verbindung liefert in normaler Weise ein Phenyl-hydrason (XXIII) und bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure sofort *o*-Dibenzoyl-benzol (XXI).



Zusammenfassend läßt sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit schließen, daß α, α' -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydrofuran (II), α, α' -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydrofuran (V) und *o*-Benzoyl-diphenylmethan (VI) vollkommen verschiedene Verbindungen sind, die sich nicht ineinander umwandeln lassen.

Beschreibung der Versuche.

o-Methylol-triphenylcarbinol (I)¹⁴⁾

Aus 5.5 g Magnesiumspänen, 200 ccm absol. Äther, 27.3 g Monobrombenzol und einem Körnchen Jod ist in üblicher Weise eine Phenyl-magnesiumbromid-Lösung herzustellen. In diese, äußerlich durch Eis gekühlte Flüssigkeit werden 6.7 g Phthalid — in 50 ccm absol. Benzol gelöst — eingetropft. Es entsteht eine Fällung, die sich anfangs beim Umschütteln wieder löst, später bestehen bleibt. Nach der Vereinigung der beiden Lösungen wird noch 15 Min. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und dann die Organomagnesiumverbindung durch überschüssige, wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung zerlegt¹⁵⁾. Die Benzol-Äther-Schicht wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und nach 12-stdg. Trocknen über Chlorcalcium bis auf 20 ccm eingeengt. Aus diesem Rückstand scheidet sich beim Erkalten das *o*-Methylol-triphenylcarbinol farblos und krystallinisch ab. Es wird abgesaugt und mit wenig Benzol und Ligroin auf dem Filter gewaschen: 7.3 g vom Schmp. 157—161°. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzol ergibt sich der in der Literatur angegebene Wert von 159°.

¹³⁾ H. Cassirer, B. 25, 3021 [1892].

¹⁴⁾ A. Guyot und J. Catel, Bull. Soc. chim. France [3] 35, 567 [1906].

¹⁵⁾ Guyot verwendete dazu die berechnete Menge Salzsäure; ein Überschuß führt sehr leicht zu der Anhydroverbindung II.

α, α -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydrofuran (II)¹⁴.

1.0 g *o*-Methylol-triphenylcarbinol (I) wird in der Mischung von 15 ccm Eisessig mit 4 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Anfangs färbt sich die Flüssigkeit weinrot, später hellbraun. Bei Zimmer-Temperatur scheiden sich aus ihr braune Tröpfchen aus; wird mit Kältemischung gekühlt, so erhält man farblose, rhombische Blättchen, 0.7 g vom unscharfen Schmp. 95°. Aus dem Filtrat lassen sich durch Zusatz von 10 ccm Wasser noch 0.1 g derselben Substanz gewinnen.

Das analysenreine, aus Methylalkohol umkrystallisierte Präparat besitzt den Schmp. 95°. Die Verbindung kondensiert sich nicht mit Phenyl-hydrazin in siedendem Eisessig (90 Min.); Benzoyl-hydrazin in Pyridin bei Gegenwart von wasser-freiem Zinkchlorid wirkt gleichfalls nicht ein. Nebenher entsteht die Verbindung $2C_5H_5N, ZnCl_2$ ¹⁶). Auch aus der Verschmelzung mit *p*-Nitrilanilin (150°, 45 Min.) läßt sich das unveränderte Ausgangsmaterial gewinnen. Reduktionsmitteln gegenüber verhält sich die Substanz völlig indifferent. So wird sie in siedender Eisessig-Lösung von Zink (7 Stdn.), Jodwasserstoff ($2\frac{1}{4}$ Stdn.) und in alkoholischer von Zinn und Salzsäure (7 Stdn.), Natrium-amalgam (2-proz., 16 Stdn.) und Natrium überhaupt nicht angegriffen.

Oxydation von α, α -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydrofuran (II).

α, α -Diphenyl-phthalid (XVI): 3.0 g α, α -Diphenyl-dihydrobenzofuran (II) werden in 80 ccm heißem Eisessig aufgenommen, mit 6.0 g gepulvertem Kaliumbichromat versetzt und 60 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein gelber bis roter Niederschlag aus. Dessen ungeachtet wird die Flüssigkeit mit 200 ccm Wasser verdünnt. Dadurch entsteht eine anfangs schmierige, später (4 Stdn.) erhärtende, graugelbe Fällung. Man saugt ab, wäscht mit viel Wasser auf dem Filter und streicht das Präparat auf Ton: 3.0 g. Das rohe Diphenyl-phthalid (XVI) wird zur weiteren Reinigung aus Methylalkohol umkrystallisiert; Schmp. 115—116°.

0.1391 g Sbst.: 0.4247 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 0.5433 g CO₂, 0.0786 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₂ (286.11). Ber. C 83.88, H 4.93. Gef. C 83.29, 83.74, H 5.04, 4.96.

Man trägt in die heiße Lösung von 0.5 g Substanz (II) in 80 ccm Eisessig soviel Kaliumpermanganat ein, bis die violettrote Farbe bestehen bleibt, erhitzt noch 20 Min. zum Sieden, filtriert die erkaltete Lösung und fällt mit 20 ccm Wasser das Oxydationsprodukt. Die braune Fällung wird mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält gleichfalls Diphenyl-phthalid (XVI).

Äther des α, α -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydro- α' -oxy-furans (XVII).

5.0 g α, α -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydrofuran (II) werden in dem Gemisch von 50 ccm konz. Salpetersäure mit 100 ccm Wasser genau 1 Stde. gekocht. Anfangs schwimmen auf der Flüssigkeit ölige Tropfen, die nach 10—15 Min. während des Siedens erstarren. Nach dem Erkalten wird das Oxydationsprodukt abgesaugt, zerkleinert, mit viel Wasser ge-

¹⁶) Monari, Fitticas Jahresber. 1884, 629.

waschen und nach dem Trocknen noch 2-mal aus Benzol umkrystallisiert: Schmp. 259—260⁰, Ausbeute 3.0 g. Die neue Verbindung enthält keinen Stickstoff, sie ist der Äther des α, α' -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydro- α' -oxy-furans (XVII).

0.1066 g Sbst.: 0.3352 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1828 g Sbst.: 0.5756 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.3010 g Sbst. in 21.0 g Naphthalin: $\Delta = 0.170^0$. — 0.2599 g Sbst. in 20.0 g Naphthalin: $\Delta = 0.160^0$.

C₄₀H₃₀O₃ (558.24). Ber. C 85.99, H 5.41.
Gef. „ 85.78, 85.90, „ 5.51, 5.44, M.-G. 581.8, 560.4.

0.5 g Äther des α, α' -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydro- α' -oxy-furans (XVII) werden mit 15 ccm Eisessig und 1.0 g Kaliumbichromat 60 Min. im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten verdünnt man die Flüssigkeit mit 30 ccm Wasser; es entsteht eine schwach gelbe, flockige Fällung. Sie wird nach mehrstdg. Stehen abgesaugt, wiederholt mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt sie bei 116⁰; es ist reines α, α' -Diphenyl-phthalid (XVI).

0.1432 g Sbst.: 0.4405 g CO₂, 0.0675 g H₂O.
C₂₀H₁₄O₂ (286.11). Ber. C 83.88, H 4.93. Gef. C 83.92, H 5.27.

Spaltung des Äthers vom α, α' -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydro- α' -oxy-furan (XVII).

1.0 g „Äther“ (XVII) werden mit 10 ccm Äthylalkohol und 20 ccm konz. Salzsäure im Einschlußrohr 3 Stdn. auf 135⁰ gehalten. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Äther aufgenommen, die Äther-Lösung mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Von dem Filtrat verdampft man den Äther und bringt den Rückstand durch einen geringen Alkohol-Zusatz zur Krystallisation. Durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol erhält die Substanz den konstanten Schmp. 97⁰. Sie ist der Äthyl-äther des α, α' -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydro- α' -oxy-furans (XVIII).

0.1920 g Sbst.: 0.5867 g CO₂, 0.1115 g H₂O. — 0.1135 g Sbst.: 0.3462 g CO₂, 0.674 g H₂O. — 0.2606 g Sbst. in 20.0 g Naphthalin: $\Delta = 0.297^0$.

C₂₂H₂₀O₂ (316.16). Ber. C 83.50, H 6.38¹⁷⁾. Gef. C 83.36, 83.21, H 6.49, 6.64, M.-G. 302.7.

Um bei der Spaltung des „Äthers“ die gleichzeitige erneute Äthyläther-Bildung zu vermeiden, wurde unter den gleichen Bedingungen wie im vorstehenden Versuch statt mit Alkohol mit Eisessig gearbeitet. Dabei tritt offenbar weitergreifende Zersetzung ein; es entsteht eine braune, nicht erstarrende Substanz, aus der sich in sehr geringer Menge durch Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol eine weiße, amorphe Verbindung vom Schmp. 207—209⁰ isolieren läßt. Sie wurde nicht weiter untersucht.

α, α' -Diphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydrofuran (V).

Die folgende Arbeitsvorschrift steht in Widerspruch zu den Angaben Guyots¹⁸⁾. Die Reaktionsbedingungen sind insofern verschieden, als Guyot die Phenyl-magnesiumbromid-Lösung mit überschüssigem α -Phe-

¹⁷⁾ Erwähnenswert ist, daß die berechneten Werte für die nicht veresterte Verbindung XIX ziemlich dicht bei den obigen liegen: C₂₀H₁₆O₃ (288.13) C 83.30, H 5.59. Die gefundenen Wasserstoff-Zahlen entscheiden eindeutig zugunsten der Formel C₂₂H₂₀O₂ (XVIII).

¹⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 1124 [1906].

nyl-phthalid¹⁹⁾. reagieren läßt, ohne dabei Zahlenangaben zu machen. In der folgenden Beschreibung ist das Eintropfen von Phenyl-phthalid ($\frac{6}{100}$ Mol.) in Phenyl-magnesiumbromid-Lösung ($\frac{3}{100}$ Mol.) bevorzugt, weil sich auf diese Art die besten Ausbeuten ergaben.

Die Phenyl-magnesiumbromid-Lösung wird aus 9.6 g Monobrom-benzol, 2.4 g Magnesiumspänen, 60 ccm absol. Äther und einem Körnchen Jod bereitet. Man kühlt sie äußerlich mit Eis und tropft zu ihr allmählich die Lösung von 6.3 g Monophenyl-phthalid in 150 ccm absol. Benzol. Dann wird 30 Min. zum Sieden gebracht, wieder mit Eis gekühlt und mit der kalten Lösung von 18 g Ammoniumchlorid in 90 ccm Wasser 5 Min. durchgeschüttelt. Dabei tritt keinerlei Gelbfärbung auf, was auf das Fehlen von Diphenylbenzofuran (XX) hindeutet. Die Äther-Benzol-Lösung trennt man ab, wäscht sie nochmals mit Wasser und gibt zu ihr 330 g 3-proz. Natriumamalgam. Nun wird der Äther abdestilliert, 250 ccm Methylalkohol hinzugefügt und das vorhandene α,α' -Diphenyl- α' -oxy- β,β' -benzo- α,α' -dihydrofuran (III) in siedender Lösung unter beständigem Rühren reduziert: Dauer 35 Stdn. Hierauf wird vom Quecksilber abgossen und die Flüssigkeit durch Destillation auf 30 ccm konzentriert. Durch Zugabe des doppelten Volumens Wasser scheidet sich das Reduktionsprodukt zunächst klebrig aus; man wäscht es mit Wasser und preßt es auf Ton: 5.7 g. Durch 1-malige Krystallisation aus Eisessig und 3-malige aus Methylalkohol erhält man das α,α' -Diphenyl- β,β' -benzo- α,α' -dihydrofuran (V) analysenrein: Schmp. 93—95°.

0.1030 g Sbst.: 0.3324 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1334 g Sbst.: 0.4324 g CO₂, 0.0716 g H₂O.

C₂₀H₁₆O (272.13). Ber. C 88.19, H 5.92. Gef. C 88.04, 88.43, H 6.04, 6.00.

Kondensiert sich in alkoholischer Lösung selbst bei längerem Erhitzen nicht mit Hydrazin und 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin.

Oxydation von α,α' -Diphenyl- β,β' -benzo- α,α' -dihydrofuran (V).

1.0 g des *symm.* Diphenyl-benzo-dihydrofurans (V) wird in dem Gemisch von 10 ccm konz. Salpetersäure mit 20 ccm Wasser 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Zu Beginn der Oxydation erfolgt ein lebhaftes Schäumen; dann bildet sich ein Öl, welches in der Hitze allmählich erstarrt (20 Min.). Nach der angegebenen Zeit wird abfiltriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt: 1.0 g. Die farblose, stickstoff-freie Substanz ist nach 3-maliger Krystallisation aus Methylalkohol analysenrein; sie ist *o*-Dibenzoyl-benzol (XXI) vom Schmp. 148°.

0.1038 g Sbst.: 0.3193 g CO₂, 0.0490 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₂ (286.11). Ber. C 83.88, H 4.93. Gef. C 83.92, H 5.28.

¹⁹⁾ Herstellung von α -Phenyl-phthalid nach F. Ullmann, A. 291, 23 [1896]. Wird es nach E. Mermond und A. Simonis (B. 41, 982 [1908]) aus *o*-Phthalaldehydsäure und Phenyl-magnesiumbromid dargestellt, so sind aus größeren Ansätzen stets α,α' -Diphenyl- β,β' -benzofuran (XX) und *o*-Dibenzoyl-benzol zu isolieren. — Bemerkenswert ist, daß die obigen Versuche nach Guyot selbst bei wechselnden Mengen der Komponenten (1 Mol. Phenyl-phthalid: 1—2 Mol. Phenyl-magnesiumbromid) immer unverbrauchtes Phenyl-phthalid zurücklieferten. Die Bildung von *o*-[α -Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol (E) vollzieht sich demnach nicht so leicht, wie zu vermuten ist. Diese letztere Verbindung entsteht selbst dann nicht, wenn man Phenyl-phthalid in den erwähnten Mengenverhältnissen langsam in Phenyl-magnesiumbromid-Lösung eintropft.

1.0 g α,α' -Diphenyl- β,β' -benzo- α,α' -dihydrofuran (V) werden mit 2.0 g Kaliumbichromat in 20 ccm Eisessig 1 Stde. im Sieden erhalten. Durch langsames Hinzufügen von 75 ccm Wasser zu der erkalteten Lösung scheidet sich eine amorphe Substanz aus. Nach 2-stdg. Stehen wird sie abfiltriert und mit Wasser gewaschen: 1.0 g, Schmp. 138—141°. Das entstandene *o*-Dibenzoyl-benzol (XXI) schmilzt nach 3-maligem Umlösen aus Methylalkohol bei 148°.

0.1547 g Sbst.: 0.4736 g CO₂, 0.0693 g H₂O. Gef. C 83.52, H 5.01.

o-Benzoyl-diphenylmethan (VI).

Die Herstellung der Phenyl-magnesiumbromid-Lösung geschieht in üblicher Weise aus 13.4 g Brom-benzol, 4.8 g Magnesiumspänen, 75 ccm absol. Äther und einem Körnchen Jod. Andererseits werden 11.0 g *o*-Cyan-diphenylmethan in 100 ccm absol. Äther aufgenommen und innerhalb 20 Min. in die vom Magnesium abgeessene Phenyl-magnesiumbromid-Lösung eingetropft. Während man die Reaktionsflüssigkeit noch 20 Min. zum Sieden erhitzt, scheidet sich die Organomagnesiumverbindung XXII in beträchtlicher Menge in schönen, farblosen Nadelchen aus. Um daraus das *o*-Benzoyl-diphenylmethan (VI) zu gewinnen, werden der Flüssigkeit 100 ccm konz. Salzsäure zugesetzt²⁰⁾, gut durchgeschüttelt und auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Zuletzt wird die Äther-Lösung abgetrennt, getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand 3-mal im Vakuum destilliert: Sdp. 220—225°, 15—17 mm. Das *o*-Benzoyl-diphenylmethan ist zunächst eine ganz schwach gelbe Flüssigkeit; die nach 5-tägigem Stehen in feinen Nadelchen krystallisiert; Schmp. 47—50°.

0.1876 g Sbst.: 0.6043 g CO₂, 0.1004 g H₂O.

C₂₀H₁₆O (272.13). Ber. C 88.19, H 5.92. Gef. C 87.88, H 5.98.

o-Benzoyl-diphenylmethan-Phenyl-hydraxon (XXIII).

1.1 g *o*-Benzoyl-diphenylmethan (VI) wurden mit 0.5 g Phenyl-hydrazin in 10 ccm siedendem Eisessig innerhalb von 75 Min. kondensiert. Durch Zusatz von 30 ccm Wasser scheidet sich aus dieser Lösung ein braunes Öl aus, welches nach dem Abtrennen durch Zufügen von wenig Alkohol und Reiben krystallisierte: 0.4 g, farblose Nadelchen; aus Alkohol umkrystallisiert, besitzen sie den Schmp. 139°.

0.0985 g Sbst.: 0.3110 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.1017 g Sbst.: 7.3 ccm N (24°, 733 mm).

C₂₆H₂₂N₂ (362.20). Ber. C 86.14, H 6.12, N 7.73. Gef. C 86.14, H 6.22, N 7.95.

Oxydation von *o*-Benzoyl-diphenylmethan mit Salpetersäure.

1.4 g *o*-Benzoyl-diphenylmethan (VI) werden in dem siedenden Gemisch von 14 ccm konz. Salpetersäure und 30 ccm Wasser 1 Stde. oxydiert. Anfangs ist ein starkes Schäumen, später eine bleibende, ölige Abscheidung zu beobachten. Das Öl erstarrt beim Stehen über Nacht zu einem festen Kuchen. Auf Ton abgepreßt, sind es 1.4 g. Das Oxydationsprodukt wird noch 3-mal aus Ligroin umgelöst, dann hat es den Schmp. 148°. Es ist stickstofffrei und erweist sich als *o*-Dibenzoyl-benzol.

0.1177 g Sbst.: 0.3612 g CO₂, 0.0518 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₂ (286.11). Ber. C 83.88, H 4.93. Gef. C 83.72, H 4.92.

²⁰⁾ Da sich die Organomagnesiumverbindung XXII gegenüber Säuren als sehr beständig zeigte, wurde sie analysiert. Die erhaltenen Werte sind — trotz der sorgfältigen und schonenden Isolierung — unter sich so schwankend, daß es überflüssig ist, sie hier anzuführen.

o-Amino-diphenylmethan.

8.5 g salzsaures *o*-Amino-benzylchlorid²¹⁾ werden in 220 ccm absol. Benzol suspendiert und in einer Portion mit 15 g wasser-freiem Aluminiumchlorid versetzt. Man läßt die braune Flüssigkeit 1 Stde. am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr sieden. Nach dem Abkühlen wird sie mit Wasser durchgeschüttelt, dann die Benzol-Lösung abgetrennt, diese nochmals mit wenig Wasser gewaschen und sorgfältig über Chlorcalcium getrocknet. Das trockne Filtrat sättigt man mit Chlorwasserstoff und erhält daraus das farblose salzsaure *o*-Amino-diphenylmethan: 5.8 g; Schmp. 170—180°. Jene 5.8 g Amin werden zur weiteren Reinigung in 20 ccm absol. Äthylalkohol aufgenommen und mit 200 ccm absol. Äther wieder gefällt: 4.7 g, Nadelchen vom Schmp. 180°. Ein nach der Vorschrift von O. Fischer¹²⁾ hergestelltes Präparat ergibt mit dem obigen keine Schmelzpunkts-Differenz.

0.1451 g Sbst.: 0.3752 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 721 mm). — 0.1435 g Sbst.: 0.0919 g AgCl.

C₁₃H₁₄NCl (219.58). Ber. C 71.04, H 6.42, N 6.38, Cl 16.15.
Gef. „ 70.55, „ 6.61, „ 6.58, „ 15.84.

o-Jod-diphenylmethan.

4.5 g salzsaures *o*-Amino-diphenylmethan werden in Gegenwart von 100 ccm konz. Salzsäure mit 2.2 g Natriumnitrit — in 20 ccm Wasser — diazotiert. Man fügt zu der Diazolösung 5.0 g Jodkalium (in 20 ccm Wasser) und läßt die Flüssigkeit 12 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Dann wird noch kurz erwärmt, ausgeäthert, die Äther-Lösung mit Soda und Natrium-thiosulfat gewaschen, getrocknet und schließlich im Vakuum fraktioniert. Das *o*-Jod-diphenylmethan destilliert zwischen 175—180° bei 14—17 mm, es ist vollkommen farb- und geruchlos.

0.2583 g Sbst.: 0.5060 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.4001 g Sbst.: 0.3211 g AgJ.

C₁₃H₁₁J (294.01). Ber. C 53.06, H 3.77, J 43.17. Gef. C 53.44, H 3.85, J 43.18.

352. Julius v. Braun und Albrecht Heymons: Konstitution der Isocampholsäure (II. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 21. September 1928.)

In der I. Mitteilung¹⁾ hatten wir mitgeteilt, daß wir von den drei für die Isocampholsäure bisher vorgeschlagenen Formeln I, II und III, die älteste, später verlassene Formel III deshalb für richtig halten, weil die Anwendung der von dem einen von uns in letzter Zeit ausgearbeiteten PCl₅-Methode mit Sicherheit die Nachbarschaft einer CH₂-Gruppe zum Carboxyl anzeigte. Gewisse Schwierigkeiten bereitete aber im Sinne dieser Formel die Tatsache, daß Rupe und Briellmann²⁾ bei der Oxydation der Säure

²¹⁾ S. Gabriel und Th. Posner, B. 27, 3513 [1894].

¹⁾ B. 61, 1089 [1928].

²⁾ Helv. chim. Acta 5, 767 [1922].