

101. A. D. Petrow: Über das 1.3-Diphenyl-[cyclohexen-3-on-5].

[Aus d. Institut. für experiment. Agronomie in Leningrad.]

(Eingegangen am 11. Mai 1928.)

In der Reihe der ungesättigten cyclischen Ketone, die durch ihre Eigenschaft, unter dem Einfluß verschiedener Agenzien in die entsprechenden Phenole überzugehen, besonders interessant sind, ist das in der Überschrift genannte Keton am wenigsten untersucht. Es wurde zuerst von Knoevenagel und Schmidt¹⁾, ausgehend vom Acetessigester und Benzyliden-acetophenon, erhalten; sie gaben seinen Schmp. mit 70–72° an. Dann bereiteten Knoevenagel und Erler²⁾ dieses Keton durch Kochen von Benzyliden-bis-benzoylacetone mit Kalilauge und stellten auch sein Phenyl-hydraxon dar; das nach dem letztgenannten Verfahren synthetisierte Keton schmolz bei 82–83°. Endlich untersuchte Kohler³⁾ die Reaktionen dieses Ketons mit magnesium-organischen Verbindungen und beschrieb gleichzeitig das Oxim, das bei 163° schmolz.

Ich habe das 1.3-Diphenyl-[cyclohexen-3-on-5] nach dem ersten Verfahren von Knoevenagel in großer Menge hergestellt; sein Schmp. lag nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 82–83°. Der oben erwähnte niedrigere Schmp. erklärt sich anscheinend dadurch, daß Knoevenagel kein völlig reines Produkt in Händen hatte. Zwecks Identifizierung des erhaltenen Ketons unterwarf ich es, gelöst in Hexahydro-toluol, einer Hydrierung unter Druck, in Gegenwart von Nickel; dabei wurde 1.3-Dicyclohexyl-cyclohexan in zwei isomeren Formen erhalten: 1. ein festes Isomeres, Schmp. 66° und 2. ein Öl, Sdp. 202° bei 14 mm. Bekanntlich wurden vor kurzem dieselben Produkte von Schrauth⁴⁾ durch Hydrierung von Dicyclohexyl-cyclohexen gewonnen. Der Unterschied bestand darin, daß beim Hydrieren des Diphenyl-cyclohexenons vorherrschend das feste Isomere sich bildete, während bei Schrauth im Hydrierungs-Produkt das Öl überwog. Wie bereits von Knoevenagel in einer Reihe von Arbeiten gezeigt wurde, gehen die Cyclohexenone über die Dibromide in die entsprechenden Phenole über, aber nur wenn sie Substitution durch die Methyl- und Äthyl-, nicht aber die Phenylgruppe, aufweisen. So gelang es Knoevenagel nicht, aus 1.2.3-Triphenyl-[cyclohexen-3-on-5] das entsprechende Phenol darzustellen⁵⁾; auch mir gelang dies mit dem Diphenyl-cyclohexenon nicht. Vor kurzem wurde nun von W. Ipatiew und mir⁶⁾ die Möglichkeit gezeigt, das *symm.* Xylenol aus Isophoron pyrogenetisch unter Einwirkung von Eisen und Aluminiumoxyd darzustellen. In diesem Fall, in welchem zwei Methylgruppen an einem Kohlenstoffatom haften, gelingt es auch nicht, die Darstellung des Phenols, verbunden mit der Abspaltung einer Methylgruppe, über das Dibromid zu leiten⁷⁾. Die Unmöglichkeit, bei den Versuchen mit Diphenyl-cyclohexenon die hohen Temperaturen anzuwenden, bei denen das Eisen als dehydrogenisierender Katalysator wirkt, veranlaßte mich zu diesem Zwecke platiniierte Kohle auszuprobieren. Mit diesem Katalysator gelang es mir tatsächlich, den Übergang des Diphenyl-cyclohexenons in das 3.5-Diphenyl-phenol bei 300° zu erreichen:

1) A. 281, 59 [1894].

2) B. 36, 2131 [1903].

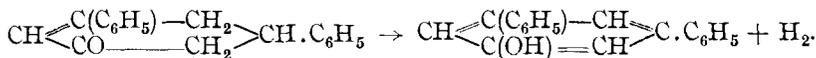
3) Amer. chem. Journ. 37, 386 [1907].

4) B. 56, 267 [1923].

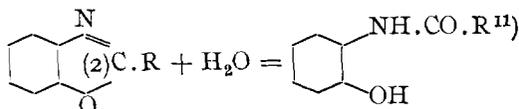
5) A. 281, 73 [1894].

6) B. 60, 1956 [1927].

7) A. 297, 188 [1897].



Die bisher erzielten Resultate gestatten mir, die folgenden vorläufigen Schlußfolgerungen zu ziehen, die ich später an anderen Ketonen desselben Typus nachzukontrollieren beabsichtige: 1. Bei ungesättigten cyclischen Ketonen vom Typus $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{R}) - \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CO} - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{R}'$ wird die Leichtigkeit der Brom-Addition an die Doppelbindung und der Bildung des entsprechenden Phenols durch die chemische Natur der substituierenden Gruppen R und R' bestimmt. Diese Beobachtung steht in voller Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Tetraphenyl-äthylen kein Brom addiert⁸⁾, sowie mit anderen analogen Beobachtungen⁹⁾. 2. Die Einwirkung von hohen Temperaturen in Gegenwart dehydrogenisierender Katalysatoren ist ein allgemeineres und mächtigeres Mittel für den Übergang von den ungesättigten cyclischen Ketonen zu den Phenolen, als der Weg über die Bromide. 3. Erstere Reaktion kann durch Ermittlung der Dehydrogenisations-Geschwindigkeit (z. B. durch Messung der Zeit, in deren Verlauf ein gewisses Volumen Wasserstoff abgespalten wird) eine bequeme Methode zur vergleichenden Bestimmung der Affinitäts-Beanspruchung der Substituenten liefern, ähnlich wie dies mittels der Pinakolin-Umlagerung¹⁰⁾, der Bestimmung der Zerfalls-Geschwindigkeit des Benzoxazol-Kernes beim Vorhandensein verschiedener Substituenten am Kohlenstoffatom 2:



und nach anderen Methoden¹²⁾ möglich ist.

Das bereits vorhandene experimentelle Material, das für geringe Affinitäts-Beanspruchung der Methyl- und Äthylgruppe und für große Affinitäts-Beanspruchung der Phenylgruppe spricht, läßt vermuten, daß wir auch hier, bei den Kohlenstoffatomen eines sechsgliedrigen Ringes, dieselbe oder eine ähnliche Reihenfolge der Affinitäts-Beanspruchung durch die verschiedenen Radikale beobachten werden.

Schließlich wurde das Diphenyl-cyclohexanon in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von metallischem Natrium zu dem entsprechenden Alkohol, dem 1.3-Diphenyl-cyclohexanol-(5), hydriert und dessen Phenylurethan dargestellt. Durch Oxydation wurde der Alkohol dann in das zugehörige gesättigte Keton, das 1.3-Diphenyl-cyclohexanon-(5), übergeführt und das Oxim des letzteren dargestellt.

Beschreibung der Versuche.

1.3-Diphenyl-[cyclohexen-3-on-5].

80 g des Ketons wurden nach Knoevenagel und Schmidt dargestellt. Sein Schmp. war nach einer Reihe von Umkrystallisierungen 82—83°.

⁸⁾ H. Biltz, A. **296**, 231, 263 [1897].

⁹⁾ J. Schmidt, B. **34**, 619 [1901]. — F. Henrich, Theorien d. organ. Chemie, S. 85.

¹⁰⁾ H. Meerwein, A. **419**, 121 [1919].

¹¹⁾ S. Skraup, A. **419**, 1—92 [1919]; S. Skraup und M. Moser, B. **55**, 1080 [1922].

¹²⁾ S. Skraup, B. **55**, 1073 [1922]; Kindler, A. **450**, 1 [1926], **452**, 90 [1927] u. a.

Zur Identifizierung wurde es unter Druck hydriert. 10 g Diphenyl-cyclohexanon, 50 ccm Hexahydro-toluol, 1 g Ni_2O_3 und 50 Atm. Wasserstoff; die Maximal-Temperatur betrug 240° , die Dauer des Erhitzens 15 Stdn.; Restdruck nach dem Erkalten des Apparates 20 Atm. Das Hydrierungsprodukt wurde vom Katalysator abfiltriert, mit CaCl_2 getrocknet und nach Abdestillieren des Hexahydro-toluols unter vermindertem Druck fraktioniert; es ging unter 14 mm Druck vollständig bei 202° über und stellte ein farbloses, bewegliches Öl dar, welches beim Stehen im Winterfrost zu einer weißen Masse erstarrte. Diese Masse wurde durch Filtrieren auf einer Nutsche in ein Öl und einen festen Teil (Schmp. 66°) getrennt. Die Analyse beider Produkte gab identische Resultate, die dem 1,3-Dicyclohexyl-cyclohexan entsprechen. Die Ausbeute an dem festen Isomeren war = 75% .

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}$. Ber. C 87.00, H 13.00.

Gef. im öligen Isomeren C 86.62, H 12.81.
 „ „ festen „ (Schmp. 66°) „ 86.75, „ 12.92.

Dehydrogenisierung des 1,3-Diphenyl-[cyclohexen-3-ons-5].

Nach erfolglosen Versuchen, Brom an die Doppelbindung anzulagern, die es hier unmöglich machten, die Dehydrierung auf dem Wege über das Dibromid zu erreichen, wurde eine Dehydrogenisierung des Ketons mit Hilfe der platinieren Kohle als Katalysator versucht. 10 g Diphenyl-cyclohexanon wurden mit 5 g durch Platin-Fällung aktivierter Kohle während $1\frac{1}{2}$ Stdn. in einem langhalsigen Kolben auf 300° erhitzt. Beim Erhitzen wurde Wasserstoff-Entwicklung beobachtet. Nach dem Erkalten wurde das Produkt der Dehydrogenisierung mit Benzol extrahiert, das beim Abdampfen einen braunen, zum Teil krystallinischen Rückstand hinterließ. Durch wiederholtes Auskochen mit Petroläther wurde dieser vom Harz, das in geringer Menge entstanden war, getrennt. Das Dehydrogenisierungsprodukt schmolz trotz zahlreicher Umkrystallisierungen in ziemlich weiten Grenzen, nämlich bei $82-92^\circ$. Mit Phenylisocyanat wurde nach 1 Stde. 15 Min. langem Kochen in Benzin in sehr guter Ausbeute ein Phenylurethan erhalten; dieses krystallisierte aus Alkohol in gut ausgebildeten Nadelchen vom Schmp. 180° .

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 82.19, H 5.20. Gef. C 81.74, H 5.39.

1,3-Diphenyl-cyclohexanol-(5).

30 g Keton wurden in 200 ccm siedendem absol. Alkohol gelöst und durch den Rückflußkühler 20 g metallisches Natrium zugegeben; nachdem das Metall gelöst war, wurde Wasser und dann verd. Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion zugefügt. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abdestilliert und das Hydrierungs-Produkt mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers erstarrte der Rückstand zu einer gelblichen Krystallmasse, die sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Petroläther löste. Nach 3-maligem Umkrystallisieren wurden schneeweiße Nadelchen erhalten; Schmp. 127° . Die Ausbeute betrug 50% der theoretischen Menge.

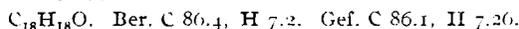
$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 85.70, H 7.9. Gef. C 85.62, H 7.96.

Das Phenyl-urethan krystallisiert aus Alkohol in Nadelchen; Schmp. 152° .

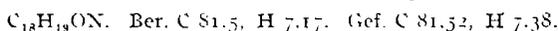
$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 80.82, H 6.78. Gef. C 80.71, H 6.6.

1,3-Diphenyl-cyclohexanon-(5).

Das 1,3-Diphenyl-cyclohexanol-(5) ließ sich in das entsprechende Keton sowohl durch Oxydation nach Knoevenagel¹³⁾ (Kochen mit Chromsäure-Gemisch auf dem Wasserbade), als auch nach Wallach (Oxydation mit Chromsäure-anhydrid in Essigsäure) überführen. In beiden Fällen extrahierte Äther ein Produkt, das in Nadelchen (Schmp. 139—140°) kristallisierte. Ausbeute: 70% der Theorie.



Oxim: Ein Gemisch von 1 g Diphenyl-cyclohexanon, 1 g salzsaurem Hydroxylamin, 50 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Das erhaltene Oxim schmolz, aus Alkohol umkristallisiert, bei 201°.

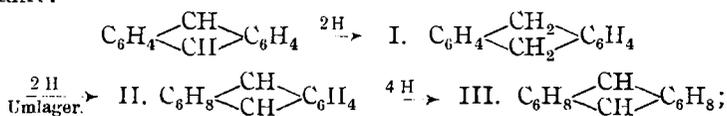


102. G. Schroeter, Hans Müller¹⁾ und Joseph Y. S. Huang²⁾: Über die Hydrierung des Phenanthrens (II. Mitteil.³⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Tierärztl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 28. Januar 1929.)

In den Berichten über unsere Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung des Phenanthrens und Anthracens ist eine Lücke geblieben, deren Ausfüllung von theoretischer Wichtigkeit war. Es wurde schon nachgewiesen, daß die Wasserstoff-Aufnahme beim Anthracen schnell nur in 3 Phasen über *meso*-Dihydro-anthracen (I) und Tetracen (II) zum stabilen Okthracen (III) führt:



beim Phenanthren war es dagegen nur gelungen, das Tetanthren auf dem Wege zum stabilen Oktanthren zu fassen, nicht aber ein dem *meso*-Dihydro-anthracen (I) entsprechendes *meso*-Dihydro-phenanthren. Im Schrifttum, in den Lehr- und Handbüchern findet man zwar ein „*meso*-Dihydro-phenanthren“, Schmp. 95°, als einen pikrat-bildenden Körper verzeichnet, und zahlreiche neuere und ältere Abhandlungen nehmen diesen Körper als sicherstehendes chemisches Individuum an; v. Auwers und Kraut⁴⁾ haben dieses „*meso*-Dihydro-phenanthren“ noch kürzlich als „leicht zugänglich“ bezeichnet, dessen refraktometrische Konstanten bestimmt und auf diesen Konstanten kritische Struktur-Betrachtungen aufgebaut. Nach unseren Feststellungen aber ist dieses „*meso*-Dihydro-phenanthren“, Schmp. 95°, Pikrat, Schmp. 137°, kein chemisches Individuum, sondern mit etwas Tetanthren verunreinigtes Phenanthren und daher aus der Literatur zu streichen. Das wahre *meso*-Dihydro-phenanthren ist daher bislang unbekannt geblieben, aber es entsteht, wie wir fanden, bei partieller

¹³⁾ A. 250, 325 [1889].

¹⁾ Inaug.-Dissertat. Berlin 1927.

³⁾ I. Mittlg.: Diese B. 57, 2028 [1924].

²⁾ Inaug.-Dissertat. Berlin 1929.

⁴⁾ A. 443, 184 [1925].