

BERND EISTERT*), GERHARD FINK**) und RUDOLF WOLLHEIM***)

Reaktionen von α -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen, I

Die Konstitution der aus Phenanthrenchinon bzw. Benzil und Diazomethan entstehenden Produkte und ihre Umlagerung zu Aldehyden

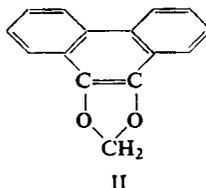
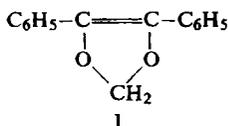
Aus den Instituten für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, und der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 19. August 1958)

Für ein bereits von F. ARNDT und W. ENDER aus *Phenanthrenchinon* und Diazomethan erhaltenes Produkt wurde die von jenen Autoren aufgestellte Formel III eines *spiro*-Epoxyketons, die Zweifeln begeben war, bestätigt. Es ließ sich mit BF_3 zum bereits bekannten *Dibenzo-salicylaldehyd* (VI) isomerisieren, der durch neue Derivate charakterisiert wurde. Auch das von H. BILTZ und H. PAETZOLD aus *Benzil* und Diazomethan erhaltene und als Stilbendiol-methylenäther (I) aufgefaßte Produkt wurde als ein Epoxyketon (VII) erkannt; es ließ sich mit sauren Mitteln zum *Formyl-desoxybenzoin* (VIII) isomerisieren.

Durch Umsetzen von *Benzil* mit Diazomethan erhielten H. BILTZ und H. PAETZOLD¹⁾ ein stickstofffreies, gelbes, nicht-kristallisierendes Öl. Da es, der Analyse zufolge, ein CH_2 mehr enthielt als das Benzil und beim Kochen mit verdünnter Kalilauge *Formaldehyd* abspaltete, schrieben sie ihm die Konstitutionsformel I des *Stilbendiol-methylenäthers* zu.

Seitdem rechnet man bei Umsetzungen zwischen α -Diketonen und Diazoalkanen allgemein mit der Möglichkeit, daß sich dabei Endiol-methylenäther bilden.



Auch aus *Phenanthrenchinon* und Diazomethan erhielten H. BILTZ und H. PAETZOLD¹⁾ unter den gleichen Bedingungen ein zähes, nicht-kristallisierendes Öl, das

*) Jetzige Anschrift: Universität des Saarlandes, Institut für Organische Chemie, Saarbrücken.

**) Teil der bei der Mathemat.-Naturwiss. Fakultät der Universität des Saarlandes einzureichenden Dissertation.

***) Teil der bei der Fakultät für Chemie der Techn. Hochschule Darmstadt eingereichten Dissertation.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 433, 71, 81 [1923].

ebenfalls ca. ein CH_2 mehr enthielt als der Ausgangsstoff; sie faßten es konsequenterweise als den Methylenäther II des Phenanthren-hydrochinons auf.

Nachdem F. ARNDT und B. EISTERT²⁾ gezeigt hatten, daß eine von H. BILTZ und H. PAETZOLD¹⁾ aus *Alloxan* und Diazomethan hergestellte und als Methylenäther des 1.3-Dimethyl-5.6-dihydroxy-uracils aufgefaßte Verbindung in Wirklichkeit ein *spiro*-Epoxyd, nämlich 5.5¹-Oxido-1.3.5-trimethyl-barbitursäure ist, untersuchten F. ARNDT und W. ENDER³⁾ erneut die Umsetzungen zwischen Benzil bzw. Phenanthrenchinon und Diazomethan. Während sie aus Benzil das gleiche Öl erhielten wie H. BILTZ und H. PAETZOLD und für dieses die Methylenäther-Formel I beibehielten, konnten sie aus Phenanthrenchinon neben einem (weiterhin als Methylenäther II angesprochenen) Öl ein *kristallines*, orangegelbes Produkt vom Schmp. 166° erhalten, das ebenfalls ein CH_2 mehr enthielt als der Ausgangsstoff. Das gleiche Produkt hatte bereits L. ALESSANDRI⁴⁾ aus analogen Ansätzen isoliert, ohne seine Konstitution aufzuklären. Da dieses kristalline Produkt typische Äthylenoxyd-Reaktionen zeigte (es addierte in Pyridinlösung HCl zu einem Chlorhydrin IV und Benzoylchlorid zu dessen Benzoylderivat), erteilten ihm F. ARNDT und W. ENDER die Formel III eines *spiro-Epoxyketons*.

Später setzten L. F. FIESER und J. L. HARTWELL⁵⁾ sowie vor allem A. SCHÖNBERG und Mitarbb.⁶⁾ einige weitere *o*-Chinone sowie auch Phenanthrenchinon⁶⁾ mit verschiedenen Diazoalkanen um, wobei sie ebenfalls kristalline, um den Rest des betr. Alkylidens reichere Reaktionsprodukte erhielten, denen sie Methylenäther-Formeln zuschrieben. Als besonders beweiskräftig für diese Formulierung wurde von A. SCHÖNBERG der Befund angesehen, daß die Produkte unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure schon bei ca. 20° die Ausgangschinone zurückbildeten. Dies Verhalten sei nur von Methylenäthern zu erwarten⁷⁾, nicht dagegen von Epoxyden, bei denen eine C-C-Bindung getrennt werden müßte.

Es sind allerdings einige Fälle bekannt⁸⁾, in denen *spiro*-Epoxyde mit CO-Gruppe am *spiro*-C-Atom beim Behandeln mit starken Säuren unter Formaldehydabspaltung das entspr. Endiol liefern (das dann zur α -Dicarbonylverbindung dehydriert wird, wenn es nicht anderweitig mit dem abgespaltenen Formaldehyd reagiert). Neuerdings wurden in unserem Laboratorium auch aus *p*-Chinonen und Diazoalkanen Mono-*spiro*-Epoxyde erhalten, die beim Behandeln mit Säuren die entspr. *p*-Hydrochinone und Aldehyde ergaben⁹⁾. Hierüber wird später ausführlich berichtet.

Auf Grund brieflicher und mündlicher Diskussionen mit den Herren F. ARNDT und A. SCHÖNBERG schien es uns wünschenswert, die Umsetzung des Phenanthren-

2) Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 45 [1929] (mit W. Ender).

3) W. ENDER, Dissertat., Univ. Breslau 1930; F. ARNDT, J. AMENDE und W. ENDER, Mh. Chem. **59**, 210 [1932].

4) Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] **22**, 517 [1913].

5) J. Amer. chem. Soc. **57**, 1479 [1935]. Auf einen dort (S. 1480) erwähnten Versuch, das aus einem *o*-Chinon und *Diphenyl*-diazomethan erhaltene, als Methylenäther aufgefaßte Produkt auch aus dem entspr. Hydrochinon und Benzophenonchlorid zu synthetisieren, ist L. F. FIESER, soweit wir das feststellen konnten, nicht mehr zurückgekommen.

6) J. chem. Soc. [London] **1946**, 348, 747; **1947**, 651; **1950**, 72; **1951**, 1368; **1952**, 446, 448; N. LATIF, Dissertat., Univ. Cairo 1952.

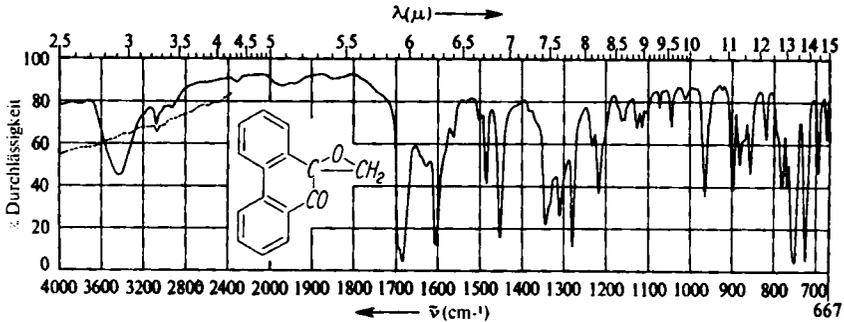
7) Dabei würde zunächst Hydrolyse zum entspr. Aldehyd und *o*-Hydrochinon erfolgen, worauf letzteres durch die Schwefelsäure oder an der Luft zum *o*-Chinon dehydriert würde.

8) F. ARNDT, B. EISTERT und W. ENDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 54 [1929].

9) Dissertat. G. BOCK, Techn. Hochschule Darmstadt 1958.

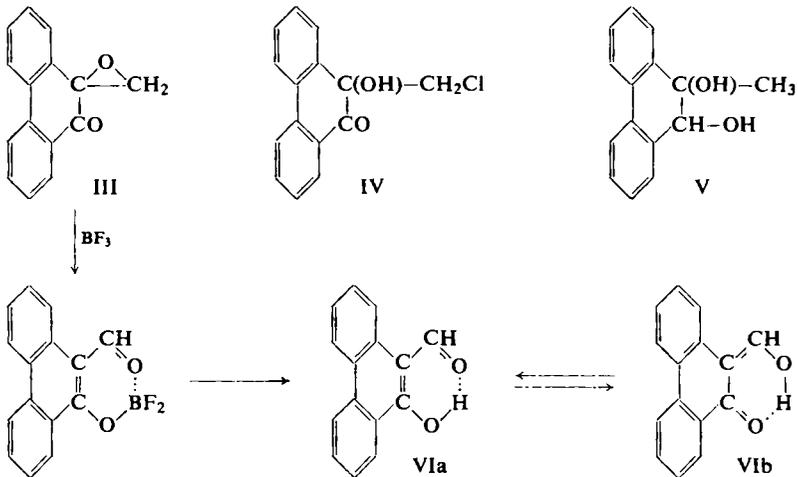
chinons mit Diazoalkanen erneut zu untersuchen. Wir berichten hier zunächst über die Reaktion mit *Diazomethan*.

Nach der alten Vorschrift³⁾, bei der das Phenanthrenchinon in ätherischer Suspension unter Zusatz von Methanol umgesetzt werden soll, sind die Ausbeuten an kristallinen Produkten stark schwankend; oft sind diese auch mit unumgesetztem Chinon verunreinigt, das sich kaum abtrennen läßt. Bei Verwendung von Dioxan als Suspensions- (und z. T. Lösungs-) Mittel erhielt man reproduzierbar gute Ausbeuten an reinem kristallinem Produkt neben nur wenig Öl.



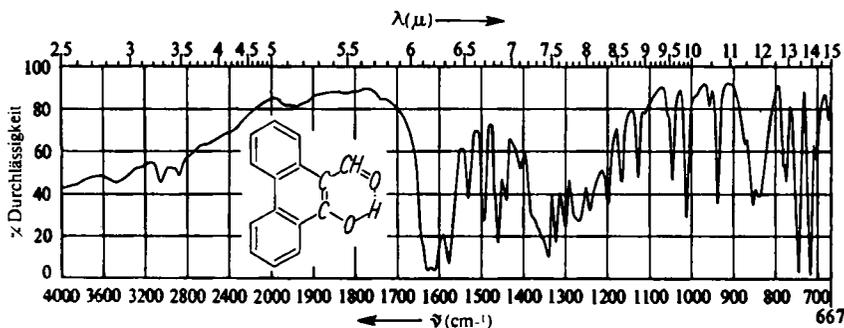
Abbild. 1. IR-Spektrum des aus *Phenanthrenchinon* und *Diazomethan* erhaltenen *spiro-Epoxyketons* III vom Schmp. 168–170°: — im KBr-Preßling, - - - - - in Triphenylmull

Das orange bis hellgelbe Produkt schmolz bei 168–170° und ließ sich mit Benzoylchlorid und Pyridin in das oben erwähnte Benzoylchlorid-Additionsprodukt vom Schmp. 168,5° umwandeln. Im IR-Spektrum der Kristalle (s. Abbild. 1) fanden wir im Einklang mit Formel III eine intensive *Carbonyl*-Bande bei 5,95 μ .



Als weitere Stütze für die Formel III behandelten wir die Verbindung mit Lithiumalanat und erhielten eine Dihydroxyverbindung $C_{15}H_{14}O_2$, der die Formel V zuzuschreiben sein dürfte.

Den wichtigsten Beweis für die *spiro*-Epoxyketon-Formel III sehen wir darin, daß die Verbindung bei der Behandlung mit Borfluorid-ätherat in die Bor(III)-Komplexverbindung eines *Isomeren* umgewandelt werden konnte, die sich als der bereits bekannte¹⁰ *Dibenzo-salicylaldehyd* VIa (Schmp. 136–137°) erwies. Der Aldehyd VIa wurde durch das bekannte¹⁰ *Anil*, ein *o*-*Amino-anil*, ein *Phenylhydrazon* und vor allem durch das graugrüne, metallisch glänzende *Kupfer(II)-chelate* charakterisiert. Sein IR-Spektrum (s. Abbild. 2) zeigt u. a. eine aufgespaltene CO-Bande bei 6.14 und 6.21 μ .



Abbild. 2. IR-Spektrum des durch Umlagerung von III erhaltenen *Dibenzo-salicylaldehyds* (VI) im KBr-Preßling

Die Isomerisierung von α,β -Epoxyketonen zu β -Formylketonen bzw. Hydroxymethylenketonen durch Borfluorid oder ähnliche Mittel wurde bereits von H. O. HOUSE¹¹) studiert, der jedoch keine solchen Epoxyde untersuchte, die Acyl- und Arylrest am gleichen C-Atom tragen. Im vorliegenden Falle benützen wir zur Formulierung des Reaktionsproduktes die tautomere Formel VIa, die von E. MOSETTIG und A. BURGER¹⁰) für das von ihnen erstmals auf anderem Wege gewonnene Produkt verwendet wurde, wobei wir allerdings offenlassen, ob hier nicht die tautomere Hydroxymethylenketon-Formel VI b zutreffender ist.

Der Aldehyd VI gibt mit methanol. FeCl_3 -Lösung sofort eine intensive dunkelgrüne Farbreaktion. Frisch hergestelltes *spiro*-Epoxyketon III gibt zunächst keine FeCl_3 -Farbreaktion; nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen der mit FeCl_3 versetzten alkoholischen Lösung, färbt sich diese jedoch allmählich grün. Anscheinend wirkt FeCl_3 in alkoholischer Lösung ähnlich (als „Ansolvosäure“) umlagernd wie Borfluorid-ätherat. Auch eine ca. 1 Jahr aufbewahrte Probe des Epoxyds III gab mit methanol. FeCl_3 -Lösung sofort eine grüne Farbreaktion. Demnach scheint sich das Epoxyketon beim Lagern spontan zu isomerisieren¹²). Nach erneutem Umkristallisieren der alten Probe blieb die Farbreaktion mit FeCl_3 aus. Kochen mit *Kupfer(II)-acetatlösung* bewirkte keine Umwandlung in das graugrüne *Kupfer(II)-chelate* von VI.

¹⁰) E. MOSETTIG und A. BURGER, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 2981 [1933]; s. a. I. M. HUNSBERGER, ebenda **74**, 4840 [1952].

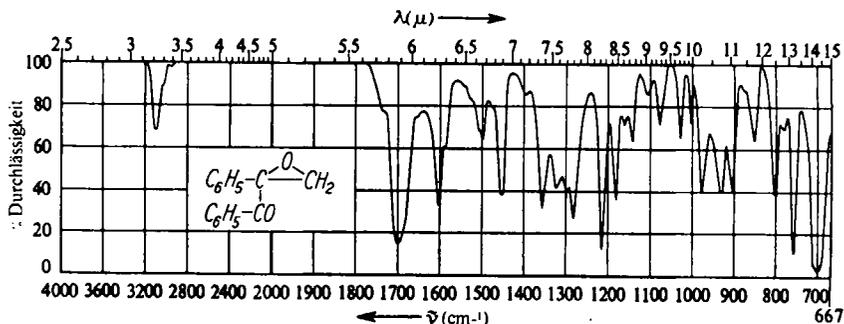
¹¹) *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1235 [1954]; **77**, 6525 [1955]; **78**, 2298 [1956].

¹²) Hauptsächlich auf Grund der grünen FeCl_3 -Farbreaktion, die eine ältere, von Hrn. Dr. W. ENDER an Hrn. Prof. SCHÖNBERG nach Cairo gesandte Probe seines *spiro*-Epoxyketons III gab, schlug letzterer für das aus Phenanthrenchinon und Diazomethan unmittelbar entstehende Produkt anstelle der Methylenäther-Formel II die Hydroxymethylenketon-Formel VI b vor (Brief vom 20. 2. 1957 an B. EISTERT).

Unter etwas abgeänderten Bedingungen, insbesondere bei etwas höherem Methanol-zusatz, erhielten wir, meistens neben III, zwei weitere kristalline Umsetzungsprodukte (ein farbloses vom Schmp. 141–143° und ein gelbliches vom Schmp. 123–124°), die sich beide vom Phenanthrenchinon durch einen Mehrgehalt von zwei CH_2 -Gruppen unterscheiden. Wir halten diese beiden neuen Verbindungen für Ringhomologe von III, also für *spiro*-Epoxyketone, die sich vom sog. *Dibenzotropolon* (richtiger von dessen Diketoform, dem *Dibenzo-cycloheptadien-(3.5)-dion-(1.2)*¹³⁾ in analoger Weise ableiten wie III vom Phenanthrenchinon. Hierüber werden wir später gesondert berichten.

Die an den Umsetzungsprodukten des Phenanthrenchinons mit Diazomethan gemachten Erfahrungen legten es nahe, auch die aus *Benzil* und Diazomethan entstehenden Produkte erneut zu untersuchen. Wir erhielten unter den von H. BILTZ und H. PAETZOLD¹⁾ angegebenen und auch unter abgeänderten Bedingungen ebenfalls ein Öl mit den von ihnen mitgeteilten Eigenschaften. Die Destillation ergab 67% d. Th. eines hellgelben viskosen Öls der bereits von jenen Autoren ermittelten Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Das bisher nicht kristallisierende Destillat und auch das ursprüngliche Öl zeigten im IR-Spektrum (s. Abbild. 3) eine *Carbonyl*-Bande bei 5.88μ sowie eine Reihe



Abbild. 3. IR-Spektrum des aus *Benzil* und Diazomethan erhaltenen *1-Phenyl-1-benzoyl-äthylenoxyds* (VII), Destillat direkt als „Ölfilm“ auf NaCl-Platte aufgetragen.

weiterer Banden (bei 6.67 ; 10.21 ; 10.72 – 10.74 ; 11.03 und 13.12 – 13.16μ), die im IR-Spektrum des Benzils fehlen; die Carbonylbande des Benzils liegt bei 6.03μ ¹⁴⁾. Es lag nahe, dem Produkt die Formel VII des *1-Phenyl-1-benzoyl-äthylenoxyds* zuzuschreiben. Es ließ sich, ähnlich wie III, mit Borfluorid zum entsprechenden Aldehyd, hier dem *Formyl-desoxybenzoin* (VIII), isomerisieren, das in allen Eigenschaften mit einem authent. Präparat^{15, 16)} übereinstimmte.

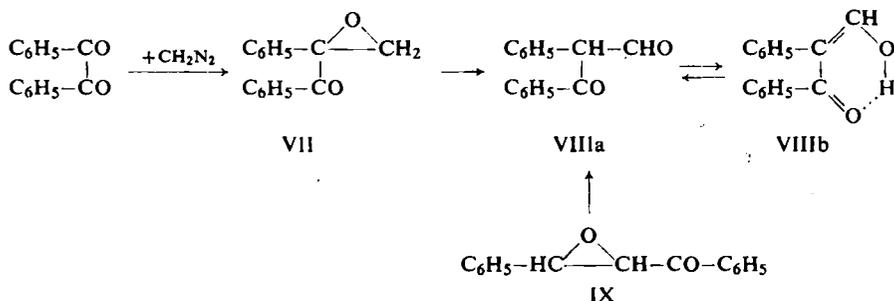
¹³⁾ T. SAKAN und M. NAKAZAKI, Inst. Polytech. Osaka City Univ. **1**, No. 2, 23–29 [1950]; zit. nach C. A. **1952**, 5036b und 11175g.

¹⁴⁾ Siehe SADTLERS Katalog der IR-Spektren.

¹⁵⁾ W. WISLICENUS und A. RUTHING, Liebigs Ann. Chem. **379**, 229 [1912]; E. WEITZ und A. SCHEFFER, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2349 [1921].

¹⁶⁾ P. B. RUSSELL und E. CSENDES, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5714 [1954].

Demnach bildet sich auch aus *Benzil* und Diazomethan unter den angegebenen Bedingungen ein Epoxyketon, das zum entsprechenden β -Ketoaldehyd bzw. seinem Enol-chelat VIII b isomerisiert werden kann:



Das ölige Epoxyketon VII ist isomer mit dem bei 89–90° schmelzenden *Chalkon*- oder *Benzalacetophenon-oxyl* (IX)¹⁷⁾, das man ebenfalls mit Hilfe von BF₃ zu VIII isomerisieren kann¹¹⁾. Wie bei IX gelang uns die Isomerisierung von VII zu VIII auch mit Hilfe von Gemischen aus Eisessig und konz. Schwefelsäure¹⁸⁾. Auch mit Chlorwasserstoff in Eisessig ließ sich, anscheinend unter Zwischenbildung eines Chlorhydrins¹⁹⁾, die Isomerisierung zu VIII bewirken.

Ähnlich wie beim aus Phenanthrenchinon erhaltenen *spiro*-Epoxyketon bewirkt bereits methanol. FeCl₃-Lösung beginnende Isomerisierung zum chelatbildenden Aldehyd (hier VIII): Das ölige Destillat gab mit methanol. FeCl₃-Lösung eine allmählich sich verstärkende violette (anfangs schmutziggelbe) Farbreaktion. Mit Kupfer(II)-acetat dagegen erfolgte keine Reaktion.

Die Versuche werden in verschiedener Richtung fortgesetzt.

Unsere Arbeiten werden durch Sachbeihilfen und Leihgeräte der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie durch den FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und durch die RESEARCH FOUNDATION gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Der Direktion der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK A. G., Ludwigshafen a. Rh., danken wir für großzügige Hilfe, insbesondere für Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Versuche mit Phenanthrenchinon (R. WOLLHEIM)

Das für die Versuche benützte *Phenanthrenchinon* wurde nach R. P. Linstead und P. Levine²⁰⁾ durch Oxydation von Phenanthren mit Kaliumdichromat in Schwefelsäure hergestellt, über die Natriumhydrogensulfid-Verbindung gereinigt, aus Eisessig umkristallisiert und durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Einrühren der Lösung in Eiswasser in feinverteilten Zustand übergeführt. Nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsikkator wurde das Chinon fein zerrieben.

Umsetzung mit Diazomethan zu 10.10¹-Oxido-10-methyl-phenanthron (III): Zur Suspension von 5 g *Phenanthrenchinon* in 100 ccm Dioxan gab man überschüssige äther. Di-

17) O. WITTMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 477 [1916].

18) E. WEITZ und A. SCHEFFER, s. I. c.¹⁵⁾.

19) Vgl. E. WEITZ und A. SCHEFFER, a. a. O., S. 2348.

20) J. Amer. chem. Soc. 64, 2023 [1942].

azomethan-Lösung (ca. 2 Moll. in 180 ccm Äther). Die anfangs geringfügige N_2 -Entwicklung wurde nach Zugabe von 20–30 ccm Methanol sehr lebhaft. Der Bodenkörper war nach 10–15 Min. vollständig in Lösung gegangen; die Lösung nahm zunächst orange Farbe an und hellte sich nach weiteren 15 Min. etwas auf. Nun wurde filtriert und unter vermindertem Druck eingengt. Es hinterblieben orangefarbene bis hellgelbe Kristalle (III). Schmp. 168–170° (aus Äthanol oder Essigester). Ausb. 3–4 g. IR-Spektrum s. Abbild. 1.

Beim Eindampfen der Mutterlauge hinterblieb ein zähes, dunkelbraunes Harz, das in Säuren und Alkalien unlöslich war und nach längerem Stehenlassen nur Spuren von Kristallen ausschied. Es wurde vorerst nicht weiteruntersucht.

Durch Umsetzen von III mit einem Gemisch aus Pyridin und Benzoylchlorid nach F. ARNDT und W. ENDER³⁾ wurde das Benzoylderivat des Chlorhydrins IV erhalten; aus Essigester farblose Prismen vom Schmp. 168.5°, die im Gemisch mit dem Ausgangsstoff III eine Schmp.-Depression von 32° zeigten.

Die Lösung von III (0.5 g) in konz. Schwefelsäure (3 ccm) wurde allmählich braun bis grün. Als am nächsten Tage mit Wasser verdünnt wurde, fielen hellbraune Flocken aus, die durch Umsetzen mit *o*-Phenylendiamin in das 1.2;3.4-Dibenzo-phenazin vom Schmp. und Misch-Schmp. 217° umgewandelt werden konnten.

Aus der Lösung von 0.5 g III in 3 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Eisessig und Acetanhydrid wurde durch Oxydieren mit der Lösung von 0.3 g Chromsäureanhydrid in 2 ccm Eisessig und Verdünnen mit Wasser nach beendeter Oxydation Phenanthrenchinon vom Schmp. und Misch-Schmp. 207–208° erhalten.

III blieb nach 8stdg. Kochen mit der 25fachen Menge Äthanol unverändert; bei 5stdg. Kochen der methanol. Lösung mit Kupfer(II)-acetatlösung entstand kein Niederschlag, auch nicht nach vorhergehendem Behandeln mit verd. Schwefelsäure und Neutralisieren vor Zugabe des Kupfer(II)-acetats.

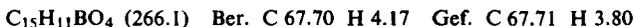
Die methanol. oder äthanol. Lösung von frisch hergestelltem III gab mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung zunächst keine Farbreaktion. Nach 30–60 Min. färbte sich die Lösung jedoch allmählich grün, rascher beim Erwärmen. Eine ältere, ca. 1 Jahr aufbewahrte Probe gab mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung sofort eine grüne Farbreaktion. Als diese Probe umkristallisiert wurde, verhielt sie sich wie frisch bereitetes III. Die Grünfärbung verschwand in jedem Falle bei Zugabe einiger Tropfen verd. Schwefelsäure; bei Zusatz von Pyridin schlug die Farbe in Braun um.

Reduktion von III mit Lithiumalanat: Die Suspension von 0.5 g III in 50 ccm absol. Äther wurde mit 0.173 g (2 Moll.) $LiAlH_4$ versetzt. Die Lösung entfärbte sich sofort, während der Bodenkörper innerhalb weniger Min. in Lösung ging. Nach 1 Stde. wurde mit verd. Schwefelsäure vorsichtig zersetzt. Die äther. Schicht wurde mit etwas Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das hinterbleibende Öl, das beim Anreiben erstarrte, wurde aus Wasser unter Zusatz von etwas Kohle umkristallisiert. Man erhielt farblose Prismen des Diols V, die nach dem Trocknen i. Vak. bei 114–115° schmolzen.



Umlagerung von III zum Bor(III)-Komplex des Dibenzo-salicylaldehyds: Die Suspension von 0.5 g III in 50 ccm absol. Äther wurde mit 1 ccm Borfluorid-ätherat versetzt und 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei alles III unter schwacher Grünfärbung in Lösung ging und sich gleichzeitig grünliche Nadelchen abschieden. Nach Abkühlen in Eis/Kochsalz-Gemisch wurden die Kristalle abgesaugt. Sie schmolzen bei 269–272°; kurz nach erfolgtem Schmelzen trat Zersetzung ein. Beim Stehenlassen an der Luft entwickelte sich Fluorwasser-

stoff (das Glasgefäß bzw. Uhrglas wurde angeätzt). Die Analyse des so erhaltenen Produkts stimmte auf den Dihydroxy-bor(III)-Komplex von VI.



Der freie *Dibenzo-salicylaldehyd* (VI) wurde aus dem Bor-Komplex durch Erwärmen mit Methanol, Äthanol oder $2n$ Na_2CO_3 erhalten. Nach Umkristallisieren aus Äthanol unter Zusatz von etwas Kohle schwach grünliche Nadelchen vom Schmp. $136-137^\circ$ (Lit.¹⁰): 136 bis 137°).

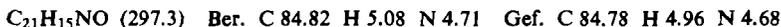


Der Aldehyd gab mit methanol. FeCl_3 -Lösung sofort eine tief dunkelgrüne Farbreaktion, entfärbte ammoniakalische Silbernitratlösung und färbte fuchsinschweflige Säure rot. IR-Spektrum s. Abbild. 2.

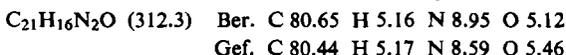
Derivate des Dibenzo-salicylaldehyds

Anil: a) durch 10 Min. langes Erhitzen einer Probe des *Aldehyds* VI mit etwas Eisessig und einigen Tropfen *Anilin*, Verdünnen mit Wasser und Umkristallisieren aus Cyclohexan. Feine gelbe Nadeln vom Schmp. $163-164^\circ$ (Lit.¹⁰): $163-164^\circ$). Die Schmelze war orange.

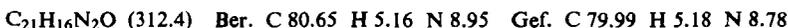
b) aus dem *Bor-Komplex* in analoger Weise. Schmp. $163-164^\circ$.



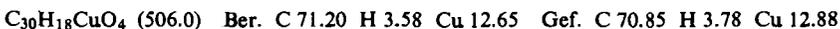
o-Amino-anil: durch Zugabe einiger Tropfen einer gesättigten äthanol. Lösung von *o-Phenylendiamin* zur Eisessiglösung einer Probe des *Aldehyds* oder des *Bor-Komplexes* bei 35° . Es fielen sofort feine rote Nadeln aus, die nach gründlichem Trocknen oder Umkristallisieren aus Benzol bei 245° eine blutrote Schmelze gaben.



Phenylhydrazon: Die Lösung von 100 mg VI in 3 ccm Äthanol wurde nach Zusatz von 60 mg *Phenylhydrazin* 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen, Zugabe von einigen Tropfen Wasser und Ankratzen schieden sich gelbgrüne Kristalle ab. Aus Äthanol Blättchen vom Schmp. 180° (Zers.).



Kupfer(II)-chelate: Die Suspension von 50 mg VI in 2 ccm Chloroform wurde mit der Lösung von 200 mg krist. *Kupfer(II)-acetat* in 3 ccm Wasser übergossen und das Ganze zum Sieden erhitzt. Dabei ging der Aldehyd allmählich in Lösung, während nach ca. 5 Min. graugrüne, metallisch glänzende Nadelchen des *Kupfer(II)-Komplexes* auskristallisierten, die sich auch in weiter zugesetztem Chloroform kaum lösten. Nach 30 Min. wurde abgekühlt, abgesaugt und zur Reinigung mit Aceton ausgekocht. Schmp. $295-297^\circ$ (ab 285° Rotfärbung).



Die gleiche Kupfer-Komplexverbindung erhielt man auch bei analoger Umsetzung der Bor-Komplexverbindung mit Kupfer(II)-acetat.

Durch 1stdg. Kochen des Kupfer(II)-chelats mit 20–30-proz. Schwefelsäure wurde der Aldehyd zurückerhalten; Schmp. und Misch-Schmp. $135-136^\circ$.

B. Versuche mit Benzil (G. FINK)

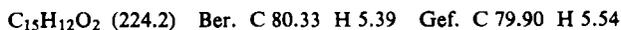
In Anlehnung an die Vorschrift von H. BILTZ und H. PAETZOLD¹⁾ wurden 31.5 g feinpulvertes *Benzil* (0.15 Mol.) mit ca. 700 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung (enthaltend ca. 0.45 Mol. CH_2N_2 , hergestellt aus Nitrosomethylharnstoff und 45-proz. Kalilauge) über-

gossen. Es setzte lebhaftes N_2 -Entwickeln ein, die nach ca. 4 Std. fast abgeklungen war. Man ließ noch 24 Std. stehen, filtrierte Polymethylen-Flocken ab und dampfte die gelbe Lösung bei vermindertem Druck ein.

Als man nach F. ARNDT und W. ENDER³⁾ ca. 20% Methanol und dann erst die Diazomethanol-Lösung auf das Benzil goß, verlief die Reaktion stürmischer, wobei sich die Lösung orange färbte.

In beiden Fällen hinterblieb ein zähflüssiges, orangefarbenes Öl, das bisher nicht zum Kristallisieren veranlaßt werden konnte. Beim Kühlen mit Kohlendioxyd/Aceton erstarrte es zu einer glasigen Masse. Das IR-Spektrum zeigte eine starke Carbonylbande bei 5.88 μ .

Das Öl wurde unter 10^{-1} Torr (Badtemperatur 180°) destilliert, wobei man 3 Fraktionen (134–136°, 136–140° und 140–145°) auffing. Sie zeigten in ihrem Verhalten keine merklichen Unterschiede. Jede besaß die starke IR-Bande bei 5.88 μ (s. Abbild. 3). Gesamtausbeute an *l*-Phenyl-*l*-benzoyl-äthylendioxyd (VII) 22.5 g (67% d. Th., bez. auf Benzil).



Der Destillationsrückstand, ein schwarzbraunes Harz, ergab nach Lösen in Benzol, Filtrieren über Aktivkohle, Eindampfen und Auskochen des Rückstands mit Cyclohexan beim Abkühlen der Cyclohexanlösung ein rötlichbraunes Pulver, das nach dem Trocknen bei 103–108° schmolz. Es wurde vorerst nicht weiter untersucht.

Das Destillat wie auch das ursprüngliche Öl spalteten beim Kochen mit 3-proz. Kalilauge Formaldehyd ab¹⁾, der durch seine charakteristischen Umsetzungen mit Fuchsin-schwefelsäure, Dimedon und 2,4-Dinitro-phenylhydrazin identifiziert wurde. Mit Kupfer(II)-acetatlösung trat keine Reaktion ein; dagegen färbte sich methanol. $FeCl_3$ -Lösung rasch schmutzig-braun bis -violett (infolge beginnender Umlagerung, s. S. 2715).

Umlagerung von VII zu Formyl-desoxybenzoin (VIII)

a) mit Borfluorid-ätherat: 2 g VII wurden in 10 ccm trockenem Benzol gelöst. Man fügte 2 ccm Borfluorid-ätherat hinzu, wobei sich das Gemisch stark erwärmte und braun färbte. Nach 30 Min. wurde es mit 50 ccm Äther verdünnt, zur Zersetzung des Borfluorids mit Wasser geschüttelt und schließlich neutral gewaschen. Dann wurde die äther. Lösung mit 100 ccm gesättigter wäbr. Kupfer(II)-acetatlösung geschüttelt. Dabei schieden sich 1.75 g grüner Kristalle ab, die nach Umkristallisieren aus einem Äthanol/Chloroform-Gemisch (3:1) bei 217–218° (Zers.) schmolzen. Bei der Zersetzung des Kupferkomplexes mit 20-proz. Schwefelsäure unter Äther hinterblieben nach Verdampfen des Äthers in fast quantitat. Ausbeute Kristalle, die, aus wäbr. Methanol oder Äthanol umkristallisiert, bei 110–112° schmolzen und mit der β -Form des Formyl-desoxybenzoin¹⁵⁾ keine Schmp.-Depression ergaben.

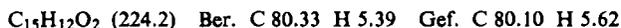
b) mit Eisessig/konz. Schwefelsäure: Zur Lösung von 2 g VII in 20 ccm Eisessig gab man ein abgekühltes Gemisch aus 12 ccm Eisessig und 12 ccm konz. Schwefelsäure. Das Gemisch färbte sich unter Selbsterwärmung rot. Nach 30 Min. wurde die nunmehr braune Lösung in ca. 1000 ccm Wasser gegossen, wobei sich ein rasch erstarrendes rotbraunes Öl abschied. Die abgesaugten und mit Wasser gewaschenen Kristalle wurden in wenig Aceton gelöst und durch Zutropfen von Wasser wieder ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wäbr. Äthanol 0.2 g farblose Kristalle vom Schmp. 108–109°; Misch-Schmp. mit der β -Form des Formyl-desoxybenzoin¹⁵⁾ 109°.

Sämtliche Mutterlaugen wurden mit Äther ausgeschüttelt, worauf man die gewaschenen Ätherlösungen mit wäbr. Kupfer(II)-acetatlösung schüttelte. Dabei wurden 0.7 g des Kupfer(II)-chelats vom Schmp. 217–220° (Zers.) erhalten.

In ähnlicher Weise wurde auch das nichtdestillierte Rohprodukt umgelagert, wobei etwas geringere Ausbeuten an Formyl-desoxybenzoin bzw. Kupferchelat erhalten wurden.

c) mit Chlorwasserstoff/Eisessig: Eine Probe α -Phenyl- α -benzoyl-äthlenoxyd wurde mit einer 2-n-Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig 10 Min. zum Sieden erhitzt; dann wurde wie unter b) aufgearbeitet. Man erhielt ein zunächst chlorhaltiges Produkt, das jedoch nach wiederholtem Umkristallisieren aus wäbr. Methanol ebenfalls *Formyl-desoxybenzoin* vom Schmp. und Misch-Schmp. 109–111° ergab.

Zur Analyse wurde ein nach b) erhaltenes Produkt benützt:



Die UV- und IR-Spektren zeigten gute Übereinstimmung mit den Befunden von P. B. RUSSELL und E. CSENDES¹⁶⁾.

Durch Umsetzen mit Phenylhydrazin in Eisessig wurde das *1.4.5-Triphenyl-pyrazol* vom Schmp. 210–211° erhalten²¹⁾; beim Kochen der wäbrig-äthanol. Lösung mit Natriumacetat erfolgte *Keton-Spaltung*²²⁾ zum Desoxy-benzoin, das durch sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 199.5–201° (Lit.²²⁾: 200–202°) identifiziert wurde.

²¹⁾ W. WISLICENUS und A. RUTHING, Liebigs Ann. Chem. 379, 257 [1912].

²²⁾ Vgl. H. O. HOUSE, J. Amer. chem. Soc. 76, 1236 [1954].

ERNST OTTO FISCHER und KLAUS PLESZKE

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXIII¹⁾

Aromatische Substitutionen an Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. August 1958)

Der Fünfring in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ist der aromatischen Substitution mittels der Friedel-Crafts-Reaktion zugänglich. Mit Acylchloriden bzw. Säureanhydriden sowie AlCl_3 als Katalysator konnten verschiedene neue Derivate der Verbindung erhalten werden. Weitergehende Untersuchungen zeigen eine gegenüber $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ verminderte Reaktivität des Fünfringes.

Seit der Erkenntnis des aromatischen Charakters des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, wie er erstmalig von R. B. WOODWARD und Mitarbb.³⁾ in der Anwendbarkeit von Friedel-Crafts-Reaktionen bewiesen wurde, sind eine Fülle von Substitutionsmöglichkeiten an

¹⁾ XXII. Mittell.: E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Chem. Ber. 91, 2395 [1958].

²⁾ Erstmals auszugsweise vorgetragen auf der Frühjahrstagung der American Chemical Society am 14. 4. 1958 in San Francisco.

³⁾ R. B. WOODWARD, M. ROSENBLUM und M. C. WHITING J. Amer. chem. Soc. 74, 3458 [1952].