

ALEXANDER SCHÖNBERG und GÜNTHER SCHÜTZ

Über die Einwirkung von Diazoalkanen auf *o*-Chinone und
1,2-Diketone

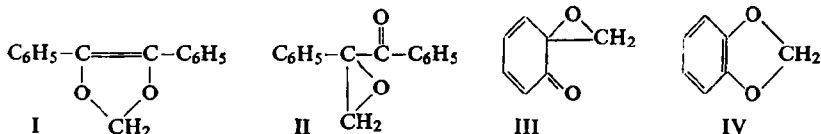
Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 4. Januar 1962)

Es werden Umsetzungen von Diazoalkanen mit *o*-Chinonen (z. B. Benzochinonen, Phenanthrenchinon und 4,7-Phenanthrolin-chinon-(5,6) (VII)) beschrieben, welche zu Derivaten des Brenzcatechinmethylenäthers, Phenanthro-(9,10)-1,3-dioxols bzw. des Phenanthrolino-1,3-dioxols führen. Phenyl-diazomethan liefert mit Benzil 1.1.4.4-Tetraphenyl-butandion (XV).

A. SYNTHESEN VON 1,3-DIOXOLEN DURCH EINWIRKUNG
VON DIAZOALKANEN AUF *o*-CHINONEa) Versuche mit Derivaten des *o*-Benzochinons, Naphthochinons-(1,2) und
4,7-Phenanthrolin-chinons-(5,6) (VII)

Nach B. EISTERT und Mitarbb.¹⁾ ist das ölige Einwirkungsprodukt von Diazo-methan auf Benzil nicht, wie H. BILTZ und H. PAETZOLD²⁾ annahmen, der Stilben-diol-methylenäther (I), sondern 1-Phenyl-1-benzoyl-äthylenoxyd (II).



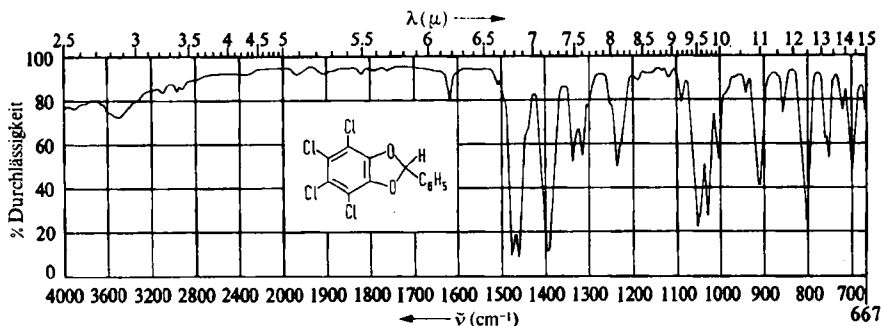
In Hinblick auf diese Richtigstellung schien es wünschenswert, die in früheren Arbeiten beschriebenen Derivate des 1,3-Benzodioxols (vgl. IV), aus *o*-Chinonen mit Diazoalkanen erhalten, und entsprechende von anderer Seite beschriebene Verbindungen erneut zu untersuchen. Es galt festzustellen, ob es sich um Derivate von IV oder um solche des Äthylenoxyds entspr. III handelt. Die IR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß sich bei den in der folgenden Tabelle aufgeführten Umsetzungen ausnahmslos Derivate des 4,5-Benzo-1,3-dioxols (IV) bilden: die IR-Spektren der Umsetzungsprodukte zeigen keine Carbonylbanden. Einige dieser Umsetzungsprodukte sind schon früher beschrieben worden, die vorgeschlagenen Konstitutionsformeln erwiesen sich in allen Fällen als richtig.

¹⁾ B. EISTERT, G. FINK und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. 91, 2710 [1958].

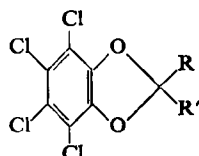
²⁾ Liebigs Ann. Chem. 433, 71, 81 [1923].

Bildung von 1,3-Benzodioxolen

<i>o</i> -Chinonderivat	Diazoalkan	Quelle für die Synthese der Umsetzungsprodukte und deren Formel
Tetrachlor- <i>o</i> -chinon	{ Diazomethan Diphenyldiazomethan Phenyldiazomethan }	l. c. 10) vgl. Va und Vc diese Arbeit, vgl. Vb
4-Triphenylmethylbenzochinon-(1.2)	{ Phenyldiazomethan Diphenyldiazomethan }	diese Arbeit, vgl. VIa l. c. 11) und diese Arbeit vgl. VIb
6-Brom-naphthochinon-(1.2)	Diphenyldiazomethan	l. c. 11)
4,7-Phenanthrolinchinon-(5.6) (VII)	{ Phenyldiazomethan Diphenyldiazomethan }	diese Arbeit, vgl. XI diese Arbeit, vgl. VIII

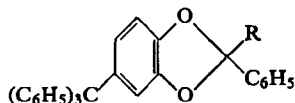


Abbild. 1. IR-Spektrum des 2-Phenyl-4,5,6,7-tetrachlor-1,3-benzodioxols (Vb), gepreßt in KBr



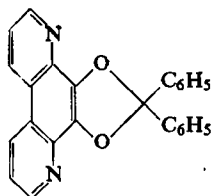
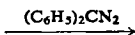
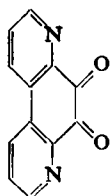
Va-c

- a: R = R' = H
b: R = H, R' = C₆H₅
c: R = R' = C₆H₅

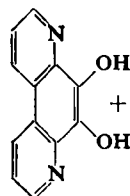


VIa, b

- a: R = H
b: R = C₆H₅



VIII



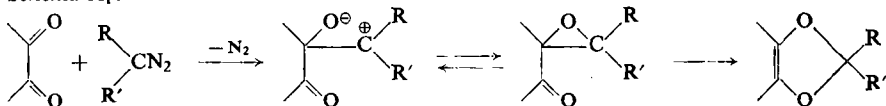
IX

VII: $\nu_{C=O} = 1705/cm$ (Phenanthrenchinon: $\nu_{C=O} = 1675/cm$)

Für die Bildung der Methylenäther scheinen drei Reaktionswege (A₁ – A₃) möglich, zwischen denen experimentell bisher nicht unterschieden werden konnte.

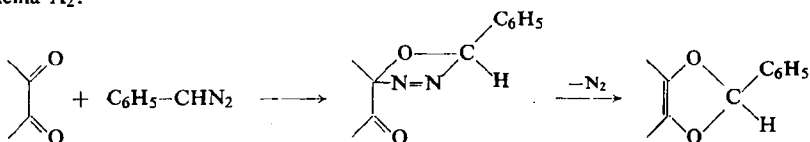
Nach A₁ entsteht zuerst ein Äthylenoxydderivat, das sich zu einem Methylenäther umlagert. Die Bildung eines Äthylenoxydderivates bei der Einwirkung eines Diazoalkanes auf ein *o*-Chinon ist bekannt, vgl. die Bildung von XIIIa aus Phenanthrenchinon und Diazomethan^{1, 3)}.

Schema A₁:



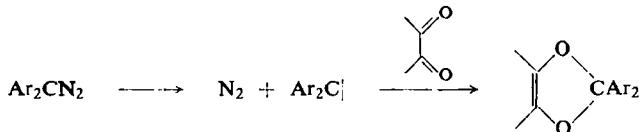
A₂ sieht eine 1.3-dipolare-Anlagerung des Diazoalkansystems⁴⁾ an die Carbonylfunktion unter Bildung eines Oxidiazolinrings vor, wie schon früher vertreten⁵⁾.

Schema A₂:



Schema A₃ zeigt eine dritte Möglichkeit der Bildung der Methylenäther, nämlich die direkte Einwirkung⁶⁾ eines Carbens auf die 1.2-Dicarbonylgruppierung.

Schema A₃:



Wirken Lösungen von Phenyldiazomethan in Petroläther auf solche von VII in Dimethylsulfoxyd ein, so entsteht ein kristallines, violettes Zwischenprodukt, aus dem sich schnell beim Erhitzen, langsamer bei Raumtemperatur, XI bildet. Die Analysenresultate lassen sich mit einer Formulierung [VII + C₆H₅CH + (CH₃)₂SO] vereinbaren. Da das violette Produkt jedoch nicht umkristallisiert werden konnte, kann die Bruttoformel C₂₁H₁₈N₂O₃S nur mit Vorbehalt vorgeschlagen werden.

b) *Bildung von Methylenäthern des 9.10-Dihydroxy-phenanthrens durch Einwirkung von Diazoalkanen auf Phenanthrenchinon*

Während die IR-Spektren der in der Tabelle aufgeführten Umsetzungsprodukte keine Carbonylbanden zeigen — hierdurch werden diese Produkte einwandfrei als Methylenäther gekennzeichnet —, weisen die IR-Spektren der Umsetzungsprodukte

3) F. ARNDT, J. AMENDE und W. ENDER, Mh. Chem. 59, 210 [1932].

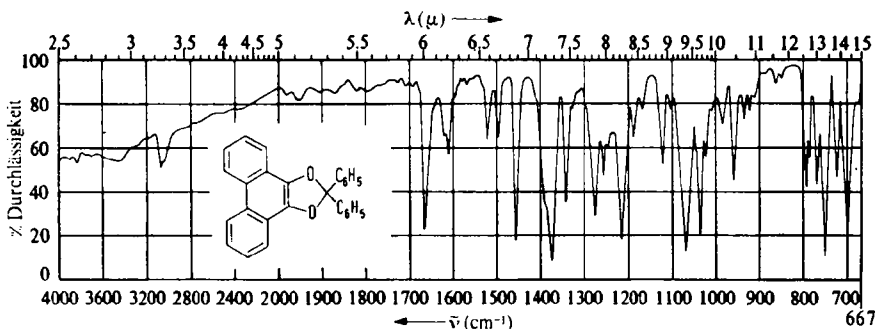
4) Für 1.3-dipolare Additionen vgl. R. HUISGEN in „Zehn Jahre Fonds der Chemie“, Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960.

5) Vgl. auch A. SCHÖNBERG, A. MUSTAFA, W. AWAD und G. MOUSSA, J. Amer. chem. Soc. 76, 2273 [1954].

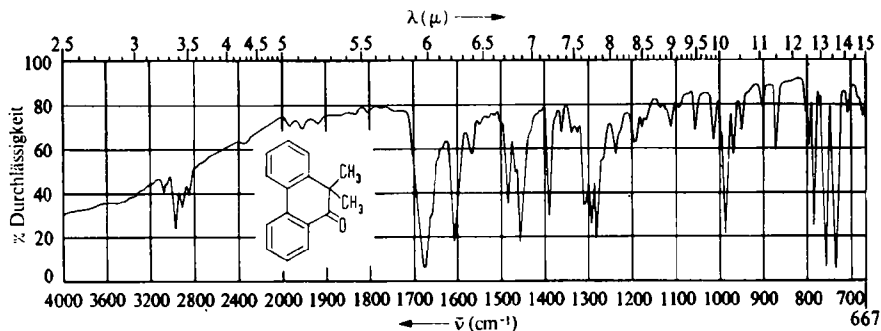
6) L. F. FIESER und M. FIESER, Advanced Organic Chemistry, S. 862, Reinhold Publishing Corporation, New York 1961; R. HUISGEN, Angew. Chem. 67, 439 [1955].

von Phenyldiazomethan, Diphenyldiazomethan und 9-Diazo-fluoren mit Phenanthrenchinon (vgl. XII a–c) Banden auf, die im Carbonylbereich liegen (1664 bzw. 1670 bzw. 1665/cm).

Daß es sich bei diesen Banden nicht um Carbonylbanden handelt, ergibt sich aus ihrer geringen Intensität. Die IR-Spektren des 9,9-Dimethyl-phenanthrons (XIII a)¹⁾ und des 9,9-Dimethyl-phenanthrons (XIV) zeigen starke Carbonylbanden; starke Carbonylbanden sollten auch die IR-Spektren der Verbindungen XIII b und XIII c zeigen.



Abbild. 2. IR-Spektrum des 2,2-Diphenyl-phenanthro-(9,10)-1,3-dioxols (XII b), gepreßt in KBr



Abbild. 3. IR-Spektrum des 9,9-Dimethyl-phenanthrons (XIV), gepreßt in KBr

Wir möchten die Banden bei 1664, 1670 und 1665/cm (siehe oben) als Vinylätherbanden auffassen^{7a)}, nach L. PAULING^{7b)} hat die 9,10-Doppelbindung des Phenanthrens 80% Doppelbindungscharakter. Aus IR-Spektren läßt sich zeigen, daß die 9,10-Doppelbindung des Phenanthrens wesentlich stärker olefinischen Charakter hat als die 1,2-Doppelbindung des Naphthalins^{8a, 8b)}.

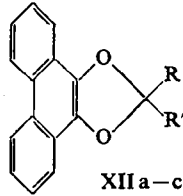
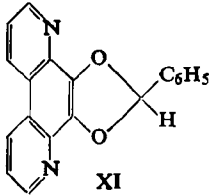
7a) B. T. GILLIS und K. F. SCHIMMEL, *J. org. Chemistry* **25**, 2187 [1960].

7b) L. PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, übersetzt von A. NOLLER, S. 190, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1962.

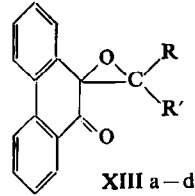
8a) L. J. BELLAMY, *Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 2. Aufl., S. 143, Methuen & Co., Ltd., London 1958.

8b) Die Formulierung XII b steht mit der Synthese dieser Verbindung aus Phenanthrenhydrochinon und Benzophenonchlorid beim Erhitzen in Einklang. Privatmitteilung von B. EISTERT und H. SCHNEIDER, Saarbrücken.

Die UV-Spektren der Einwirkungsprodukte von Phenyl- und Diphenyldiazomethan auf Phenanthrenchinon sind sehr ähnlich. Sie sind jedoch sehr verschieden von dem

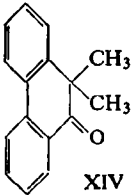


a: R = H, R' = C₆H₅
 b: R = R' = C₆H₅
 c: R + R' = *o,o'*-Biphenylen



a: R = R' = H
 b: R = H, R' = C₆H₅
 c: R = R' = C₆H₅
 d: R + R' = *o,o'*-Biphenylen

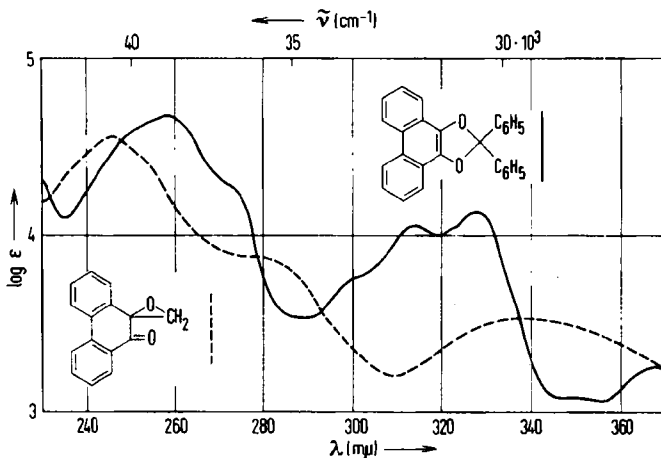
UV-Spektrum des 9.9-Dimethyl-phenanthrons-(10) (XIV). Auch dieser Befund spricht gegen eine Formulierung der Einwirkungsprodukte gemäß XIII b und XIII c.



Die chemischen Reaktionen der Einwirkungsprodukte von Aryl- bzw. Diaryldiazoalkanen auf Phenanthrenchinon sind alle im Einklang mit XII und teilweise unvereinbar mit XIII:

1. Das Umsetzungsprodukt XII b wird durch Dioxan/konz. Salzsäure (5:1) in der Wärme in 30 Min. hydrolytisch in Benzophenon und 9.10-Dihydroxy-phenanthren gespalten; XII a und XII c verhalten sich entsprechend.

2. XII a und XII b, gelöst in Tetrahydrofuran, erwiesen sich als sehr stabil gegen die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid (2¹/₂- bzw. 2stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade). Unter weit milderen Bedingungen wird das 9.9'-Oxido-9-methylphenanthron (XIII a) leicht reduziert¹⁾.

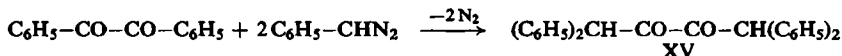


Abbild. 4. UV-Spektrum des 2.2-Diphenyl-phenanthro-(9.10)-1.3-dioxols (XII b) (—) und des 9.9'-Oxido-9-methyl-phenanthrons (XIII a) (---) in Methanol

3. XIIb ist thermisch sehr stabil und wird in 30 Min. bei 200° praktisch nicht zersetzt. Das Epoxyderivat XIIIa ist dagegen thermolabil⁹⁾.

4. Da XIII gelbe bis orangefarbene Kristalle liefert¹⁾, so sollte das Einwirkungsprodukt von Diphenyldiazomethan auf Phenanthrenchinon auch farbig sein, wenn die Konstitution XIIIc zuträfe, es ist jedoch im Einklang mit XIIb farblos.

Reaktion des Benzils mit Phenyldiazomethan. Die Umsetzung führt zum 1.1.4.4-Tetraphenyl-butandion (XV), das von R. CREGEE und M. LEDERER durch Ozonisierung des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butins-(2) erhalten wurde¹⁰⁾. Auf das unterschiedliche Verhalten von Benzil gegenüber Phenyldiazomethan einerseits und Diazomethan andererseits — hier Bildung von II — wird hingewiesen.



Herrn Professor G. KRESZE, München (früher Berlin), danken wir für Aufnahme von IR-, dem LABORATORIUM FÜR UV-SPEKTROSKOPIE, Bad Godesberg, für Aufnahme der UV-Spektren und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden in festem Zustand (KBr-Preßling) aufgenommen.

Tetrachlor-o-chinon und Phenyldiazomethan: Man löste das Chinon in Methanol und gab bei Raumtemperatur portionsweise eine äquimolekulare Menge Phenyldiazomethan (dargestellt aus Benzaldehydhydrazon) in Petroläther hinzu. Es trat lebhaft Gasentwicklung, nach einiger Zeit Abscheidung von Kristallen ein, durch Konzentrieren der Mutterlauge konnten weitere Mengen 2-Phenyl-4.5.6.7-tetrachlor-1.3-benzodioxol (Vb) erhalten werden. Farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 119—120°.

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ (336.0) Ber. C 46.43 H 1.80 Cl 42.24 Gef. C 46.72 H 1.87 Cl 41.91

4-Triphenylmethyl-*o*-benzochinon und a) *Phenyldiazomethan:* 0.5 g des Chinons wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit ca. 350 mg Phenyldiazomethan in 3 ccm Petroläther (40—60°) bei Raumtemperatur versetzt. Es erfolgte lebhaft Gasentwicklung; nach 2 Stdn. wurde die Lösung i. Vak. eingedampft und der harzige Rückstand aus Äthanol umkristallisiert (Ausb. 520 mg). Nochmaliges Umkristallisieren ergab 2-Phenyl-5-triphenylmethyl-1.3-benzodioxol (VIa) in farblosen Kristallen, Schmp. 170°.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (440.5) Ber. C 87.24 H 5.49 Gef. C 87.14 H 5.66

b) *Diphenyldiazomethan:* VIb wurde nach L. F. FIESER¹¹⁾ dargestellt, welcher jedoch kein analysenreines Produkt erhielt. Umkristallisieren dieses Produktes aus Dioxan lieferte VIb, welches mit Dioxan kristallisierte. Erwärmung i. Hochvak. (80—100°, 2 Stdn.) lieferte 2.2-Diphenyl-5-triphenylmethyl-1.3-benzodioxol (VIb) in farblosen Kristallen, Schmp. 264 bis 265° (Metallblock).

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (604.7) Ber. C 83.42 H 6.00 Gef. C 83.79 H 5.63

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (516.6) Ber. C 88.34 H 5.46 Gef. C 88.30 H 5.24

Einwirkung von Phenyldiazomethan auf Phenanthrenchinon: Man löste in 20 ccm warmem Dimethylsulfoxyd 1 g Phenanthrenchinon und ließ auf Raumtemperatur erkalten. Hierauf

⁹⁾ A. SCHÖNBERG, G. SCHÜTZ und N. LATIF, Chem. Ber. 94, 2540 [1961].

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 583, 35 [1953].

¹¹⁾ L. F. FIESER und J. L. HARTWELL, J. Amer. chem. Soc. 57, 1479 [1935].

wurde 10 ccm tief siedender Petroläther, welcher frisch bereitetes Phenyl Diazomethan — erhalten aus 1.6 g Benzaldehydhydrazon¹²⁾ — enthielt, hinzugegeben. Man ließ 20 Stdn. stehen, fügte Wasser hinzu und filtrierte den Niederschlag nach einiger Zeit ab (640 mg); aus der Mutterlauge konnten noch weitere 180 mg erhalten werden. Umkristallisieren aus Äthanol unter Zugabe von aktiver Kohle lieferte *XIIa* in fast farblosen Kristallen, welche sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe lösten, Schmp. 124—125° (Lit.¹³⁾; 121°).

$C_{21}H_{14}O_2$ (298.3) Ber. C 84.54 H 4.73 Gef. C 84.93 H 5.01

Saure Hydrolyse von XIIa: 100 mg *XIIa* wurden in 2.5 ccm eines Gemisches aus Dioxan und konz. Salzsäure (5 : 1 Vol.) 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Hierauf wurde i. Vak. eingedampft und der ölige, nach Benzaldehyd riechende Rückstand nach Zugabe von 2 ccm Äthanol an der Luft stehengelassen. Nach 24 Stdn. hatten sich 50 mg *Phenanthrenchinon* (Schmp. und Misch-Schmp.) abgeschieden, es hatte sich durch Oxydation des bei der Hydrolyse entstandenen 9.10-Dihydroxy-phenanthrens gebildet.

Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf XIIa: 70 mg *XIIa* wurden in 10 ccm Tetrahydrofuran nach Zugabe eines großen Überschusses des Hydrids auf dem Wasserbade unter Rückfluß $2\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzt. Nach Erkalten wurde die grünliche Lösung mit verd. Schwefelsäure versetzt. Man ätherte aus, trocknete und verjagte den Äther. Der ölige Rückstand wurde in wenig heißem Äthanol aufgenommen. Aus der Lösung schieden sich nach längerem Stehenlassen 40 mg *XIIa* ab. Schmp. und Misch-Schmp. 124°.

2.2-Diphenyl-phenanthro-(9.10)-1.3-dioxol (*XIIb*)¹³⁾

a) *Saure Hydrolyse:* 200 mg *XIIb* wurden in 6 ccm Dioxan/Salzsäure (wie bei *XIIa* angegeben) 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und über Nacht stehengelassen. Die Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und mit kaltem Äthanol ausgezogen; der Rückstand erwies sich als *Phenanthrenchinon* (Schmp. und Misch-Schmp.).

Der äthanol. Auszug wurde eingedampft und der Rückstand zur Entfernung geringer Mengen *Phenanthrenchinons* mit warmer konz. Natriumhydrogensulfatlösung ausgezogen. Der in dieser Lösung unlösliche ölige Rückstand wurde in Äthanol gelöst und mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Reagenz¹⁴⁾ versetzt. Es bildete sich das 2.4-Dinitrophenylhydrazon des Benzophenons (Schmp. und Misch-Schmp.).

b) *Verhalten in der Wärme:* *XIIb* wurde 30 Min. in Stickstoff auf 200° Badtemp. erhitzt, die erkalte kristallin erstarrte Schmelze erwies sich nach Umkristallisieren aus Äthanol als *XIIb* (Schmp. und Misch-Schmp.); die Ausbeute war nahezu quantitativ.

c) *Verhalten gegen Lithiumaluminiumhydrid:* 300 mg *XIIb* wurden in 15 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran 2 Stdn., wie bei *XIIa* angegeben, mit dem Hydrid erhitzt. Aufarbeiten, wie angegeben, ergab 225 mg *XIIb*, Schmp. und Misch-Schmp. 172°.

Diazofluoren und Phenanthrenchinon: 2.08 g (0.01 Mol) des Chinons wurden in 30 ccm Dimethylsulfoxyd¹⁵⁾ in der Wärme gelöst. Man ließ auf Raumtemperatur erkalten und versetzte mit 1.92 g (0.01 Mol) Diazofluoren¹⁶⁾. Nach Zugabe von 10 ccm absol. Äther ließ man 5 Tage bei Raumtemperatur stehen, filtrierte und verjagte den Äther. Aus der Lösung schieden sich 380 mg gelbliche bis bräunliche Kristalle vom Schmp. 250—260° aus. Nach Verdünnen der Dimethylsulfoxydlösung mit Wasser wurden noch 200 mg desselben Produktes erhalten,

¹²⁾ H. STAUDINGER und A. GAULE, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1897 [1916].

¹³⁾ A. SCHÖNBERG und A. MUSTAFA, J. chem. Soc. [London] **1946**, 746.

¹⁴⁾ R. L. SHRINER, R. C. FUSON und D. Y. CURTIN, The Systematic Identification of Organic Compounds, 4. Aufl., John Wiley and Sons, New York 1958, S. 219.

¹⁵⁾ Präparat der Firma Dr. TH. SCHUCHARDT, München.

¹⁶⁾ A. SCHÖNBERG, W. AWAD und N. LATIF, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1368.

welches mit Äthanol gewaschen wurde. 2,2-Biphenyl-phenanthro-(9.10)-1,3-dioxol (XIIc) wurde aus Xylol in gelblichen Kristallen erhalten, welche sich mit dunkelgrüner Farbe in konz. Schwefelsäure lösten; Schmp. 267–269°.

$C_{27}H_{16}O_2$ (372.4) Ber. C 87.08 H 4.33 Gef. C 86.88 H 4.55

Hydrolyse: 300 mg XIIc wurden 1 Stde. in 5 ccm Dioxan/konz. Salzsäure (5:1) unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde dann i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand mit 3 ccm Äthanol versetzt. Phenanthrenchinon kristallisierte allmählich aus (Misch-Schmp. ohne Depression). Die Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand i. Vak. bei 140° sublimiert. Das abgepreßte Sublimat erwies sich als Fluorenon (Schmp. und Misch-Schmp.).

Bildung von 2-Phenyl-4,7-phenanthrolino-(5.6)-1,3-dioxol (XI) aus Phenyldiazomethan und 4,7-Phenanthrolin-chinon-(5.6) (VII) bei Gegenwart von Dimethylsulfoxyd

a) *Zwischenprodukt*: 2.1 g VII wurden mit 20 ccm Dimethylsulfoxyd übergossen und in einem Eiswasserbad unter Rühren eine Lösung von Phenyldiazomethan hinzugefügt; diese war durch Oxydation von 3.2 g Benzaldehydhydrazon in 20 ccm Petroläther (40 bis 60°) erhalten worden. Bald nach Zugabe der Phenyldiazomethanlösung trat lebhaftere Gasentwicklung ein. Nach 2 Stdn. wurden die violetten Kristalle abfiltriert und mit Benzol gewaschen, aus der Mutterlauge konnten weitere Mengen durch Fällen mit Benzol gewonnen werden, Gesamtausb. 2.4 g. Schmp. 134° (Zers.); die Schmelze war mit hellen Kristallen durchsetzt. Zur Analyse wurden violette Kristalle benutzt, welche durch Ausziehen des Rohproduktes mit Aceton erhalten worden waren.

$C_{21}H_{18}N_2O_3S$ (378.4) Ber. C 66.66 H 4.80 N 7.40 S 8.46
Gef. C 66.57 H 5.01 N 6.86 S 8.25

Die violetten Kristalle lösen sich mit derselben Farbe in Äthanol, welche auf Zusatz von Brom in Äthanol verschwindet; sie zersetzen sich bei mehrwöchigem Verweilen bei Raumtemperatur in einer verschlossenen Flasche. Beim Erhitzen gehen sie in XI über.

b) 2-Phenyl-4,7-phenanthrolino-(5.6)-1,3-dioxol (XI): 200 mg der violetten Kristalle wurden einige Minuten auf 150° (Badtemperatur) erhitzt. Es entstand ein brauner Brei, der beim Erkalten erstarrte. Nach Auskochen mit Äthanol blieben 115 mg gutausgebildeter Kristalle zurück. XI wurde aus Xylol (Tierkohle) in gelblichen Kristallen erhalten, Schmp. 206–208°.

$C_{10}H_{12}N_2O_2$ (300.3) Ber. C 75.99 H 4.03 N 9.33 Gef. C 76.03 H 4.28 N 8.93

Hydrolyse: 400 mg XI wurden in einem Gemisch von 2 ccm konz. Salzsäure und 8 ccm Dioxan 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde das suspendierte gelbe Pulver abfiltriert und in Wasser gelöst. Die wäßrige Lösung färbte sich rot und es fiel bald ein Niederschlag aus, der abfiltriert wurde; beim Erhitzen an der Luft ging er in 4,7-Phenanthrolin-chinon-(5.6) (VII) über.

Die Dioxan/Salzsäure-Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in Äthanol aufgenommen und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Reagenz¹⁴⁾ versetzt. Es fiel das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzaldehyds aus (Schmp. und Misch-Schmp.).

Einwirkung von Diphenyldiazomethan auf 4,7-Phenanthrolin-chinon-(5.6) (VII): 1 g VII, in 10 ccm Dimethylsulfoxyd teils gelöst teils suspendiert, wurde portionsweise im Verlauf einiger Minuten mit überschüss. Diphenyldiazomethan (gelöst in Ligroin) unter Schütteln versetzt (Gasentwicklung); die Reaktionslösung färbte sich violett. Nach Stehenlassen über Nacht erhielt man 1.6 g (90% d. Th.) krist. 2,2-Diphenyl-4,7-phenanthrolino-(5.6)-1,3-dioxol (VIII); gelbliche Kristalle, Schmp. 273–274° (Metallblock).

$C_{25}H_{16}N_2O_2$ (376.4) Ber. C 79.77 H 4.28 N 7.44 Gef. C 80.31 H 4.46 N 7.43

Die wie bei XI durchgeführte Hydrolyse von VIII lieferte 4.7-Phenanthrolin-chinon-(5.6) (VII) und Benzophenon-2.4-dinitrophenylhydrazon.

Benzil und Phenyl Diazomethan: 1.05 g (0.005 Mol) Benzil in 10 ccm Methanol wurden bei Raumtemperatur mit Phenyl Diazomethan in 10 ccm Petroläther (40–60°) versetzt; das Diazomethanderivat war aus 0.15 Mol Benzaldehydhydrazon durch Oxydation¹²⁾ in Petroläther dargestellt worden. Es trat eine lebhaft Gasentwicklung ein. Nach 2 stdg. Stehenlassen hatten sich 600 mg (31% d. Th.) 1.1.4.4-Tetraphenyl-butandion-(2.3) (XV) in gelben Kristallen abgeschieden, welche aus Methanol umkristallisiert wurden. Schmp. 131–133° (Lit.¹⁰⁾: 132–133°).

$C_{28}H_{22}O_2$ (390.5) Ber. C 86.12 H 5.68 Gef. C 85.99 H 6.07

Die Identität der gelben Kristalle mit 1.1.4.4-Tetraphenyl-butandion-(2.3) ergab sich aus folgendem: Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig ergab 70% d. Th. an Diphenyl-essigsäure (Schmp. 144–146°). Mit salzsaurem Hydroxylamin entstand nach CRIGEE das Monoxim, Schmp. 184–185° (Lit.¹⁰⁾: 187–189°).