

ALEXANDER SCHÖNBERG und KLAUS JUNGHANS

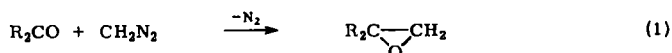
Epoxyde durch Einwirkung von Diaryldiazomethanen auf Ketone

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

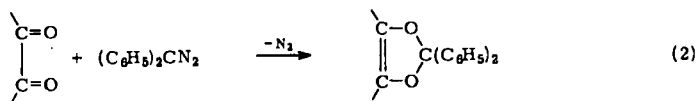
(Eingegangen am 21. März 1963)

Diphenyldiazomethan reagiert mit Isatin (*N*-Methyl-isatin), Triketohydrinden (VIII) und 1.8-Diaza-fluorenon (XVI) zu den Epoxyden IV, X und XVII; XIV entsteht aus Diazoxanthen (XIII) und Diphenyltriketon. IV, X, XIV und XVII werden durch konz. Salzsäure gespalten. Zu IVa, XIV und XVII führt auch die Einwirkung von Perhydrol auf V, XV und XVIII. Ringerweiterungen bzw. Kettenverlängerungen, bekannt aus der Diazomethan-Chemie, wurden mit Diaryldiazomethanen nicht beobachtet, was durch unterschiedliche Reaktionsmechanismen bei Anlagerung dieser Diazoalkane an Carbonylgruppen erklärt wird. Auf ähnlich unterschiedliche Anlagerungen dieser Diazoalkane an Alken-derivate wird hingewiesen.

Die Bildung von Epoxyden bei Einwirkung von Diazoalkanen auf Carbonylverbindungen ist wiederholt beschrieben worden. Als Beispiele seien die Umsetzungen von *Diazomethan* mit Cyclohexanon¹⁾ und Phenanthrenchinon²⁾, welche nach (1) verlaufen, genannt.



Entsprechende Epoxydsynthesen durch Einwirkung von *Diaryldiazomethanen* auf Ketoverbindungen sind noch nicht oder nur höchst selten beobachtet worden. Wir möchten hier an die leicht erfolgenden Reaktionen zwischen *o*-Chinonen und Diaryldiazomethanen erinnern, welche ausnahmslos gemäß (2) verlaufen³⁾.

A. DIPHENYLDIAZOMETHAN UND ISATIN BZW. *N*-METHYL-ISATIN

Die Umsetzung von Diazomethan mit Isatin führt⁴⁾ zu den Verbindungen I–IIb, die mit Phenyldiazomethan liefert das Naturprodukt Viridicatin (III)⁵⁾. Einwirkung von Diphenyldiazomethan auf Isatin ergibt die Verbindungen IVa und IVc⁶⁾.

1) E. MOSETTIG und A. BURGER, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3456 [1930].

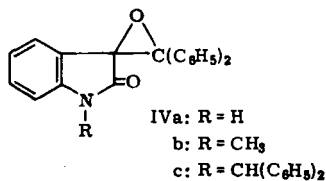
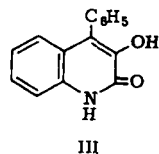
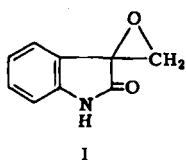
2) B. EISTERT, G. FINK und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. **91**, 2710 [1958].

3) A. SCHÖNBERG und G. SCHÜTZ, Chem. Ber. **95**, 2386 [1962].

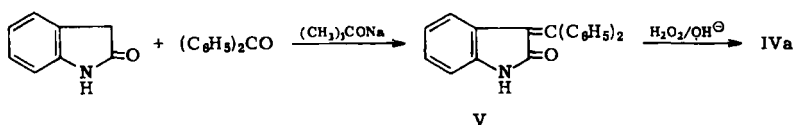
4) F. ARNDT, B. EISTERT und W. ENDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 44 [1929].

5) B. EISTERT und H. SELZER, Z. Naturforsch. **17b**, 202 [1962].

6) Auf die Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit Isatin und *N*-Methyl-isatin ist MOHAMED IBRAHIM BARAKAT SELIM in seiner M. Sc.-Dissertat. (A'in Shams Univ. Kairo 1957, auf Veranlassung von A. SCHÖNBERG) schon eingegangen. Die Konstitution der Umsetzungsprodukte wurde nicht aufgeklärt.



Die Konstitution von IV a wurde durch eine zweite Synthese sichergestellt:

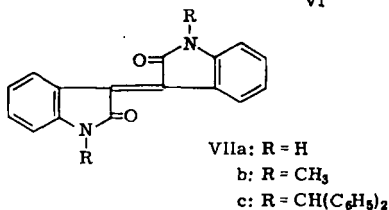
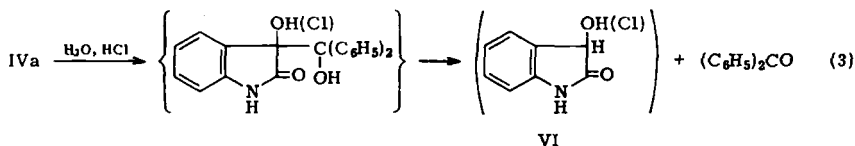


Eine weitere Stütze für die Konstitution IV a ergibt sich aus der Ähnlichkeit der IR-Spektren von IV a und I.

I: 3450, 3200, 3100, 1750, 1640, 1480, 1345, 1300, 1250–1200, 1140, 920/cm.

IV a: 3450, 3250, 3100, 1750, 1640, 1480, 1340, 1300, 1250–1200, 1150, 910/cm.

Die Einwirkung von Salzsäure auf IV a sollte nach (3) (vgl. auch (4)) zu Benzophenon und Dioxindol (VI) führen. Neben Benzophenon erhielten wir beim Aufarbeiten jedoch statt VI Isoindigo (VII a). Es ist anzunehmen, daß VI (bzw. das entsprech. Chlorid) das Primärprodukt dieser Spaltungsreaktion ist. VII a wurde nämlich auch erhalten, als wir Dioxindol denselben Versuchsbedingungen aussetzten, welche VII a aus IV a entstehen ließen.



Die Reduktion von IV a mit Jodwasserstoffsäure (Kaliumjodid/Eisessig) ergab V in Analogie zu bekannten Versuchen⁷⁾.

3.3'-Oxido-1.3-bis-diphenylmethyl-oxindol (IVc) entsteht a) durch Einwirkung von Diphenyldiazomethan auf IV a und b) durch Umsetzung von Isatin mit Diphenyldiazomethan im Molverhältnis 1:2.

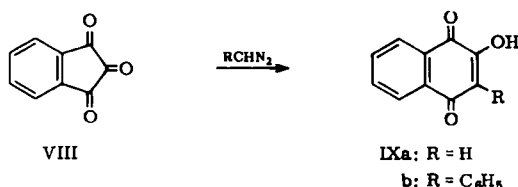
⁷⁾ S. BODFORSS, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 2801 [1916].

Oxydation von IVc mit Chromsäure lieferte rotes *N*-Diphenylmethyl-isatin. Durch Einwirkung von Salzsäure auf IVc wurde das Isoindigoderivat VIIc — vgl. die Bildung von VIIa — neben Benzophenon erhalten.

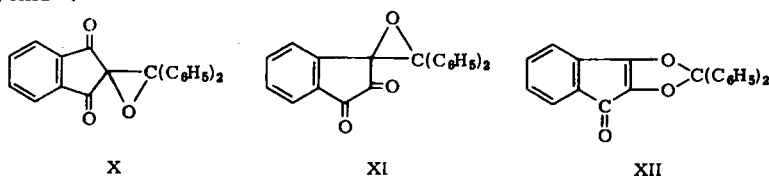
Synthese und Verhalten des 3.3'-Oxido-1-methyl-3-diphenylmethyl-oxindol (IVb), erhalten aus *N*-Methyl-isatin und Diphenyldiazomethan, zeigen große Ähnlichkeit mit IVa. Der Abbau mit Salzsäure nach (4) liefert Benzophenon und *N,N'*-Dimethyl-isoindigo (VIIb).

B. TRIKETOHYDRINDEN (VIII) UND DIPHENYLDIAZOMETHAN

Aus Triketohydrinden erhält man bei Einwirkung von Diazomethan bzw. Phenyl-diazomethan die Ringerweiterungsprodukte IXa bzw. IXb⁸⁾.



Die Umsetzung von VIII mit Diphenyldiazomethan führte unter lebhafter Reaktion zu einem farblosen Produkt, das einen Mehrgehalt von einem (C₆H₅)₂C gegenüber der Ausgangsverbindung aufwies und dem auf Grund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften die Formel X zukommt. Wegen seiner Farblosigkeit schieden Formulierungen mit α -Dicarbonylgruppierungen, z. B. XI, aus. Auch Formel XII war wenig wahrscheinlich, da 2.3-disubstituierte Indenonderivate normalerweise gleichfalls farbig sind⁹⁾.



X zeigte die für 2.2-disubstituierte Indan-dione-(1.3) charakteristischen Absorptionen im IR-¹⁰⁾ und UV-Bereich (s. Tab. 1).

Tab. 1. IR- und UV-Absorptionen von 2.2-disubstituierten Indan-dionen-(1.3)

-indan-dion-(1.3)	IR (ν_{CO}) (in CHCl ₃)	UV (in Äther)
2.2-Dimethyl-	Dublett 1750, 1710/cm	λ_{max} 221 m μ ($\epsilon = 24000$)
2.2-Dibrom-	Dublett 1775, 1745/cm	λ_{max} 228 m μ ($\epsilon = 34000$)
2.2'-Oxido-2-diphenylmethyl-	Dublett 1770, 1735/cm	λ_{max} 226 m μ ($\epsilon = 32600$)

Die salzsaure Hydrolyse von X verlief gemäß (4), wobei neben Benzophenon das durch spontane Oxydation aus primär gebildetem 2-Hydroxy-indan-dion-(1.3) entstandene Hydrindantin¹¹⁾ isoliert wurde.

⁸⁾ B. EISTERT und R. MÜLLER, Chem. Ber. **92**, 2073 [1959].

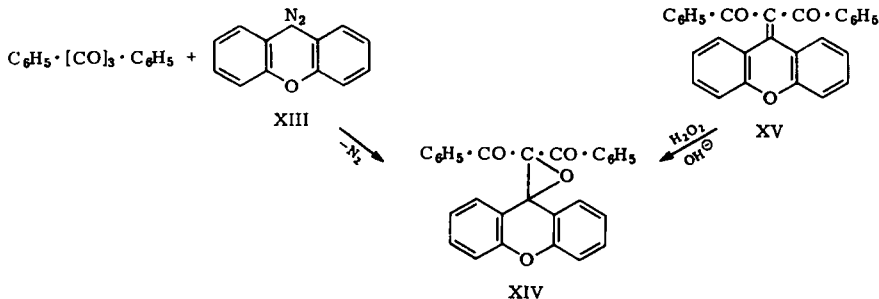
⁹⁾ s. Elsevier's Encyclopaedia of Org. Chemistry, Vol. 12A, Series III, S. 236—239, Elsevier Publishing Comp., Inc., New York-Amsterdam 1948.

¹⁰⁾ M. P. CAVA und R. POHLE, J. org. Chemistry **27**, 1564 [1962].

¹¹⁾ S. RUHEMANN, J. chem. Soc. [London] **99**, 1307 [1911].

C. DIPHENYLTRIKETON UND DIAZOXANTHEN (XIII)

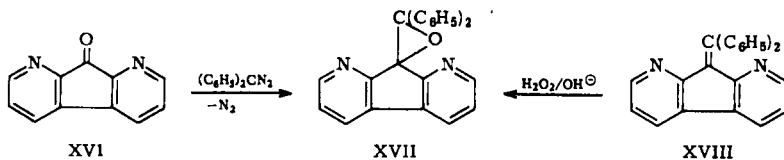
XIII reagierte im Gegensatz zu Diphenyldiazomethan glatt mit Diphenyltriketon. Das blaßgelbe Umsetzungsprodukt XIV ließ sich auch durch Epoxydieren von XV¹²⁾ erhalten, wodurch seine Konstitution sichergestellt wurde.



Die saure Hydrolyse von 9,9'-Oxido-9-dibenzoylmethyl-xanthen (XIV) sollte nach (4) zu Xanthon und Dibenzoylcarbinol führen. Während ersteres erhalten wurde, war letzteres wegen seiner Instabilität¹³⁾ nicht isolierbar.

D. 1,8-DIAZA-FLUORENON (XVI) UND DIPHENYLDIAZOMETHAN

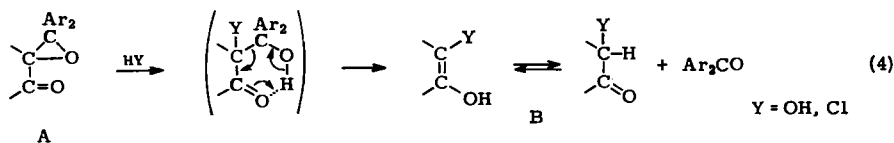
Die Reaktion von Diphenyldiazomethan mit XVI in Methanol führt zum farblosen 9,9'-Oxido-9-diphenylmethyl-1,8-diaza-fluoren (XVII), das auch durch Einwirkung von Perhydrol auf das bekannte XVIII¹⁴⁾ erhältlich war. In Übereinstimmung mit dieser Formulierung zeigt das IR-Spektrum von XVII keine Absorption zwischen 1800 und 1600/cm.



Die saure Hydrolyse von XVII lieferte Benzophenon und statt des zu erwartenden 1,8-Diaza-fluorens 1,8-Diaza-fluorenol, das wahrscheinlich durch Oxydation des Carbinols beim Aufarbeiten an der Luft entstanden war.

E. ABBAU DER EPOXYDE IV, X, XIV UND XVII IN SAUREM MEDIUM

IV, X, XIV, zusammengefaßt als A, und XVII, werden in der Wärme durch Säuren gespalten.



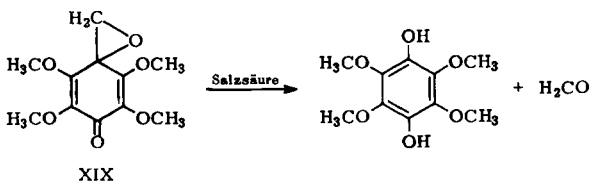
¹²⁾ Erhalten nach A. SCHÖNBERG und E. FRESE, unveröffentlicht, aus 9,9-Dichlor-xanthen und Dibenzoylmethan.

¹³⁾ P. KARRER, J. KEHRLE und R. M. THAKKAR, *Helv. chim. Acta* **33**, 1711 [1950].

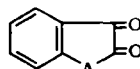
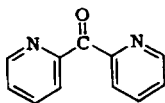
¹⁴⁾ A. SCHÖNBERG und K. JUNGHANS, *Chem. Ber.* **95**, 2137 [1962].

Die entstehenden Diarylketone wurden in allen Fällen isoliert, statt der zu erwartenden α -Hydroxy-carbonylverbindungen (B) wurden aus B durch Folgereaktionen entstandene Substanzen gefunden.

Der Abbau nach (4) erinnert an den der Verbindung XIX: beim Auftropfen halbkonz. Salzsäure entwickelt sich stürmisch Formaldehyd¹⁵⁾. Die Verwandtschaft zwischen XIX und A ergibt sich aus dem Vinylogie-Prinzip.



Zwar zeigt die Formel von XVI formale Ähnlichkeit mit den Formeln des α,α' -Dipyridylketons (XX) und des Fluorenons, jedoch ließ sich Diphenyldiazomethan weder mit XX noch mit Fluorenon umsetzen.



XXIa: A = O
b: A = S

Die in dieser Veröffentlichung besprochenen Reaktionen von Diazomethanen mit Ketonen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2 zeigt auch die Resultate¹⁶⁾ der noch nicht abgeschlossenen Versuche mit Cumarandion (XXIa) und Thionaphthenchinon (XXIb).

Tab. 2. Reaktionen von Diazomethanen mit Ketonen

Keton	Diazomethan	Phenyl-diazomethan	Diphenyl-diazomethan	Diazoxanthen
Isatin	r	r	e	
N-Methyl-isatin	r	r	e	
Triketohydrinden (VIII)	r	r	e	
Benzil		k		
Diphenyltriketon				e
1.8-Diaza-fluorenon (XVI)			e	
Cumarandion (XXIa)			C ₂₁ H ₁₄ O ₃ ¹⁶⁾ Schmp. 170–171°	
Thionaphthenchinon (XXIb)			C ₂₁ H ₁₄ O ₂ S ¹⁶⁾ Schmp. 159°	
Fluorenon			keine Reaktion	
α,α' -Dipyridylketon (XX)			keine Reaktion	
Acenaphthenchinon	r	r	keine Reaktion	keine Reaktion

e = Epoxybildung; r = Ringerweiterung; k = Kettenverlängerung.

F. UNTERSCHIEDLICHES VERHALTEN VON DIAZOMETHAN UND VON DIARYLDIAZOMETHANEN GEGENÜBER CARBONYLVERBINDUNGEN

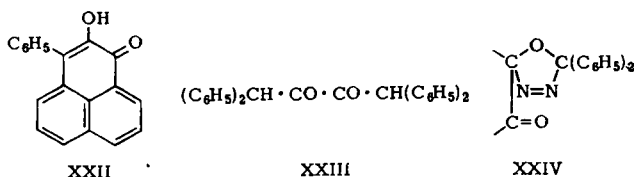
Ringerweiterungen und Kettenverlängerungen sind bei Reaktionen von Ketonen mit Diazomethan häufig beobachtet worden. Wie sich aus den Produkten der Ein-

¹⁵⁾ B. EISTERT und G. BOCK, Chem. Ber. 92, 1255 [1959].

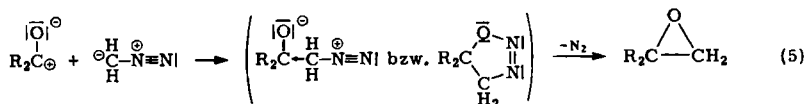
¹⁶⁾ Über die Konstitution dieser Umsetzungsprodukte wird später berichtet werden.

wirkung von Phenylhydrazomethan auf Acenaphthenchinon (XXII)^{17,18}, bzw. Benzil (XXIII)³ ergibt, kann Phenylhydrazomethan ähnlich reagieren.

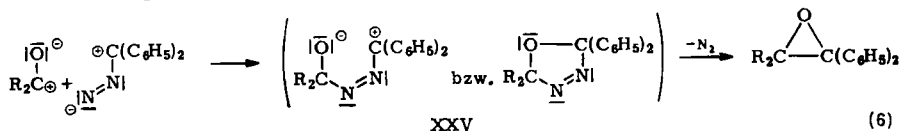
Mit Diaryldiazomethanen sind derartige Reaktionen u. W. bisher nicht beobachtet worden¹⁹.



Die üblichen Reaktionsschemata — vgl. (5) und ähnliche Formulierungen — zeigen die Anlagerung des Diazomethankohlenstoffatoms an das C-Atom der Ketogruppe (normale Anlagerung). Wenn die entsprechenden Reaktionen mit Diphenyldiazomethan analog verlaufen würden, sollten auch hier Ringerweiterungen und Kettenverlängerungen möglich sein.



Es wird vorgeschlagen, die Reaktionen mit Diphenyldiazomethan gemäß (6) (anomale Anlagerung) zu formulieren: bei XXV ist zwar, analog (5), durch Stickstoffabspaltung Epoxydbildung möglich, aber nicht, wie bei (5), Ringerweiterung oder Kettenverlängerung. Bei Reaktionen gemäß (2) ist XXIV (oder eine ähnliche Formulierung) als Zwischenprodukt anzunehmen³.

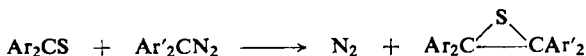


Um die unterschiedliche Anlagerung von Diazomethan einerseits und Diphenyldiazomethan andererseits an Ketogruppen zu erklären, sei auf den vergleichsweise vermindert nucleophilen Charakter des zentralen Kohlenstoffatoms der Diphenyldiazomethan-Molekel hingewiesen. Die verminderte Nucleophilie des zentralen Kohlenstoffatoms und der verstärkte nucleophile Charakter des endständigen Stickstoffatoms in Diphenyldiazomethan, verglichen mit Diazomethan, wird durch die Einbeziehung der Phenylgruppen in das Resonanzsystem verständlich²⁰. Auch sterische Faktoren sind

17) B. EISTERT und A. SCHÖNBERG, Chem. Ber. **95**, 2416 [1962].

18) Wir haben vergeblich versucht, Acenaphthenchinon mit Diphenyldiazomethan und Diazoxanthen (XIII) umzusetzen.

19) Zahlreiche Umsetzungen von Diaryldiazomethanen mit Thiocarbonylverbindungen sind beschrieben, zuletzt A. SCHÖNBERG und E. FRESE, Chem. Ber. **95**, 2810 [1962].

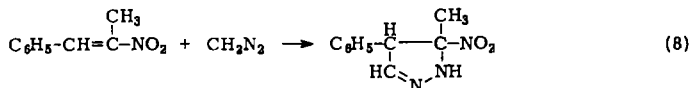
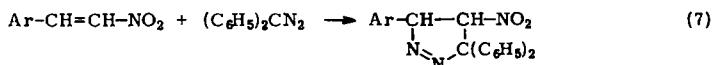


Auch hier wurde in keinem Falle von einer Ringerweiterung oder Kettenverlängerung berichtet.

20) W. E. PARHAM, H. G. BRAXTON JR. und P. R. O'CONNOR, J. org. Chemistry **26**, 1805 [1961].

zu berücksichtigen: Die Phenylgruppen schirmen das Zentralkohlenstoffatom ab. Eine Annäherung dieses C-Atoms an den Kohlenstoff der Ketogruppe — Voraussetzung für eine Reaktion gemäß (5) — ist hier behindert. Es erfolgt daher Reaktion gemäß (6), zumal das sich anlagernde Stickstoffatom nicht abgeschirmt ist.

Die Hypothese unterschiedlicher Anlagerungsmechanismen von Diazomethan einerseits und Diphenyldiazomethan andererseits an Ketogruppen (vgl. (5) und (6)) steht in Analogie zum unterschiedlichen Verhalten dieser Verbindungen bei Anlagerung an α -Nitro-olefine und andere aktivierte Olefine. Diphenyldiazomethan lagert sich mit Hilfe des Diazostickstoffs an das β -Kohlenstoffatom des Nitroolefins (anomale Anlagerung, vgl. (7)), Diazomethan dagegen an das α -Kohlenstoffatom an (normale Anlagerung, vgl. (8))^{21,22}.



Dem Herrn SENATOR FÜR WIRTSCHAFT UND KREDIT (Berlin) sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser und der früheren Untersuchung¹⁴⁾ zu großem Dank verpflichtet. Der CIBA-AKTIENGESELLSCHAFT Basel danken wir für Überlassung von 4.7-Phenanthrolin-5.6-chinon.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.3¹-Oxido-3-diphenylmethyl-oxindol (IVa)

a) 4.9 g *Isatin* und 7.0 g *Diphenyldiazomethan* wurden in 100 ccm Benzol 3¹/₂ Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde verjagt und der ölige Rückstand in warmem Toluol aufgenommen. Nach dem Erkalten erhielt man 8.4 g *IVa* (82% d. Th.), farblose Kristalle vom Schmp. 238°. *IVa* löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und gibt mit äthanol. Eisen-(III)-chloridlösung keine Farbreaktion. $\nu_{\text{NH-CO}}$ 1750/cm (in CHCl_3).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (313.3) Ber. C 80.49 H 4.83 N 4.47 Gef. C 80.47 H 4.90 N 4.70

b) 0.20 g 3-Diphenylmethylen-oxindol (V) wurden in 5 ccm Benzol und 25 ccm Äthanol gelöst und zu dieser Lösung 5 ccm 4n NaOH und 10 ccm *Perhydrol* gegeben. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur wurde mit 100 ccm Wasser versetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt, das Lösungsmittel nach Trocknen über Magnesiumsulfat verjagt und der Rückstand in wenig warmem Toluol aufgenommen. Nach dem Erkalten isolierte man 0.15 g (71% d Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 238°, keine Depression mit *IVa*.

3-Diphenylmethylen-oxindol (V)

a) 0.5 g Natrium wurde in 50 ccm *tert.-Butanol* gelöst und mit 1.3 g *Oxindol* und 3.0 g *Benzo-phenon* in 20 ccm *tert.-Butanol* versetzt. Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und nach 7 Stdn. zu 300 ccm Wasser gegeben. Am anderen Morgen wurde filtriert und der Rückstand

²¹⁾ W. E. PARHAM, C. SERRES, JR. und P. R. O'CONNOR, J. Amer. chem. Soc. **80**, 588 [1958]; W. E. PARHAM und J. L. BLEASDALE, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3843 [1950].

²²⁾ Vgl. R. HÜTTEL, J. RIEDL, H. MARTIN und K. FRANKE, Chem. Ber. **93**, 1427 [1960].

zunächst aus Äthanol, dann aus Ligroin (100–140°) umkristallisiert. 2.1 g *V* (71% d. Th.), gelbe Kristalle vom Schmp. 240°.

b) 0.8 g *IVa* wurden in 30 ccm Eisessig mit 1 g *Kaliumjodid* 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, mit verd. Natriumhydrogensulfatlösung bis zur Entfärbung versetzt und das Gemisch mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel verjagt und der ölige Rückstand an Aluminiumoxid²³) chromatographiert. Elution mit Benzol ergab *Benzophenon* (identifiziert als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon, Schmp. und Misch-Schmp. 235°), Elution mit Chloroform *Oxindol* (Schmp. und Misch-Schmp. 120°) und wenig *V*. Gelbe Kristalle aus Ligroin, Schmp. 240°, keine Depression mit der nach a) dargestellten Substanz. $\nu_{\text{NH-CO}}$ 1720/cm (in CHCl_3).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}$ (297.3) Ber. C 84.83 H 5.09 N 4.72 Gef. C 84.82 H 5.36 N 4.91

Isoindigo (*VIIa*): 0.6 g *IVa* in 25 ccm Eisessig wurden mit 5 ccm konz. *Salzsäure* 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die gelbe Lösung wurde mit wäbr. Kalilauge fast neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand an Aluminiumoxid²⁴) chromatographiert. Mit Benzol eluierte man 0.3 g (85% d. Th.) *Benzophenon* (2.4-Dinitro-phenylhydrazon, Schmp. und Misch-Schmp. 235°). Anschließend an die Elution mit Chloroform erhielt man mit Methanol ein rotes Eluat, das nach Eindampfen und Sublimieren des Rückstandes i. Vak. bei 300° 0.1 g (40% d. Th.) *VIIa* (identifiziert durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authent.²⁵) Probe) lieferte.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (262.3) Ber. N 10.68 Gef. N 10.86

N-Methyl-3.3'-oxido-3-diphenylmethyl-oxindol (*IVb*): 11.5 g *N-Methyl-isatin*²⁶) und 15 g *Diphenyldiazomethan* wurden in 150 ccm Toluol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde verjagt und der Rückstand in warmem Äthanol aufgenommen. Nach Erkalten 12 g *IVb* (51% d. Th.), farblose Kristalle vom Schmp. 176° (aus Äthanol). $\nu_{\text{N-CO}}$ 1745/cm (in CHCl_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (327.4) Ber. C 80.70 H 5.23 N 4.28

Gef. C 80.75 H 5.45 N 4.57 Mol.-Gew. 332 (kryosk. in Benzol)

Hydrolyse: 0.5 g *IVb* wurden in 25 ccm Eisessig/10 ccm konz. *Salzsäure* 30 Min. zum Sieden erhitzt. Es wurde in wäbr. Natronlauge fast neutralisiert, mit Chloroform ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit Benzol an Aluminiumoxid²³) chromatographiert. Man erhielt 0.2 *Benzophenon* (72% d. Th.) (identifiziert als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon) und *N,N'*-*Dimethyl-isoindigo* (*VIIb*), rote Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 265° (Lit. 27): 265°).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (290.3) Ber. N 9.65 Gef. N 9.90

3.3'-Oxido-1.3-bis-diphenylmethyl-oxindol (*IVc*)

a) 1.5 g *3.3'-Oxido-3-diphenylmethyl-oxindol* (*IVa*) wurden mit 1.5 g *Diphenyldiazomethan* in 50 ccm Benzol 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die fast entfärbte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach 24 Stdn. bei –20° 1.8 g *IVc* (85% d. Th.), farblose Kristalle vom Schmp. 155°, nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem nach b) erhaltenen Produkt.

b) 1.5 g *Isatin* wurden mit 5.0 g *Diphenyldiazomethan* in 75 ccm Benzol 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die schwach gelbe Lösung wurde eingedampft und der Rückstand in Äther gelöst.

²³) Aluminiumoxid neutral, (Akt. II), Giulini.

²⁴) Aluminiumoxid, standard. f. Chromatographie, Riedel-de-Haen.

²⁵) A. WAHL und P. BAGARD, Bull. Soc. chim. France [4] 5, 1039 [1909].

²⁶) P. FRIEDLÄNDER und ST. KIELBASINSKI, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 3102 [1911].

²⁷) R. STOLLÉ, Dtsch. Reichs-Pat. 335763 Kl. 12p, C. 1921 II, 1066.

Nach 24 Stdn. bei -20° 2.9 g *IVc* (60% d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 155° (aus Äthanol).

Im IR-Spektrum keine Bande zwischen 3500 und 3200/cm, ν_{N-CO} 1745/cm (in $CHCl_3$).

$C_{34}H_{25}NO_2$ (479.5) Ber. C 85.16 H 5.26 N 2.92 Gef. C 84.97 H 5.50 N 2.95

N-Diphenylmethyl-isatin: 0.30 g *IVc* wurden in wenig Eisessig gelöst und mit 0.50 g *Natriumdichromat* 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Chloroform ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Das zurückgebliebene Öl wurde in warmem Benzol aufgenommen und mit Petroläther ($40-60^{\circ}$) versetzt. Nach Erkalten 0.15 g *N-Diphenylmethyl-isatin* (76% d. Th.), rote Kristalle vom Schmp. 168° ; im Filtrat ließ sich *Benzophenon* als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon nachweisen.

$C_{21}H_{15}NO_2$ (313.3) Ber. C 80.50 H 4.83 N 4.47 Gef. C 80.39 H 4.84 N 4.47

Hydrolyse: 0.47 g *IVc* wurden in 50 ccm Äthanol/30 ccm konz. *Salzsäure* 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt, mit Chloroform ausgeschüttelt, die organ. Phase getrocknet, verdampft, der ölige Rückstand in Benzol über Aluminiumoxid²⁴⁾ filtriert, das rote Filtrat eingedampft und der Rückstand in warmem Äthanol aufgenommen. Nach Erkalten 50 mg *N.N'-Diphenylmethyl-isoindigo* (VIIc), rote, glänzende Kristalle vom Schmp. 275° . In der äthanol. Mutterlauge wurde *Benzophenon* als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen.

$C_{42}H_{30}N_2O_2$ (594,6) Ber. N 4.71 Gef. N 4.64

2.2'-*Oxido-2-diphenylmethyl-1.3-diketohydrinden* (*X*): 0.9 g *Triketohydrinden* (VIII)²⁸⁾ wurden mit 1.25 g *Diphenyldiazomethan* in 20 ccm Benzol versetzt. Nach Abklingen der heftigen Gasentwicklung wurde 10 Min. erwärmt, das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wenig Benzol behandelt, filtriert und mit Äther nachgewaschen. 1.7 g *X* (92% d. Th.), farblose Kristalle vom Schmp. 155° . Vor der Analyse wurde eine Probe in Benzol über Aluminiumoxid²⁴⁾ filtriert. Die Substanz ließ sich aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht unzersetzt umkristallisieren. IR- und UV-Absorptionen s. Tab. 1.

$C_{22}H_{14}O_3$ (326.3) Ber. C 80.97 H 4.33 Gef. C 80.86 H 4.52

Hydrolyse: 0.30 g *X* wurden in 10 ccm Äthanol mit einem Tropfen konz. *Salzsäure* zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen der Lösung, Behandeln des Rückstandes mit wenig Äther und Filtrieren 50 mg farblose Kristalle, die mit authent. *Hydrindantin*²⁹⁾ keine Schmp.-Depression ergaben und auch die beschriebenen Farbreaktionen³⁰⁾ zeigten. Die Ätherlösung wurde über wenig Aluminiumoxid²⁴⁾ filtriert, eingedampft und der Rückstand mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin als *Benzophenon* identifiziert.

9.9'-*Oxido-9-dibenzoylmethyl-xanthen* (*XIV*)

a) 5.0 g 9-*Dibenzoylmethylen-xanthen* (*XV*)¹²⁾ wurden in 50 ccm Benzol/100 ccm Methanol gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur mit 5 ccm 4*n* *NaOH* und 10 ccm *Perhydrol* versetzt. Nach 1 1/2 Stdn. wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt, mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. 4.9 g *XIV* (94% d. Th.), aus Äthanol gelbe Kristalle vom Schmp. 178° , Misch-Schmp. mit der nach b) dargestellten Substanz ohne Depression.

b) 2.70 g *Diphenyltriketon* wurden in 20 ccm absol. Benzol gelöst und mit 2.50 g *Diazoxanthen* (XIII)³¹⁾ in 200 ccm Petroläther ($40-60^{\circ}$) versetzt. Am anderen Morgen wurde einge-

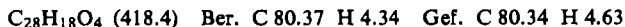
28) A. SCHÖNBERG und R. MOUBASHER, J. chem. Soc. [London] 1943, 72.

29) A. SCHÖNBERG und R. MOUBASHER, J. chem. Soc. [London] 1949, 214.

30) S. RUHEMANN, J. chem. Soc. [London] 99, 792 [1911].

31) A. SCHÖNBERG und E. FRESE, Chem. Ber. 95, 2810 [1962]; vgl. N. LATIF, Canad. J. Chem. 37, 865 [1959].

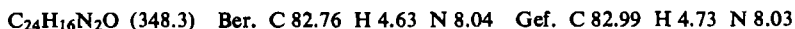
dampft und der ölige Rückstand in wenig warmem Methanol aufgenommen. Nach Erkalten 1.88 g *XIV* (40% d. Th.), nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol gelbe Kristalle vom Schmp. 178°.



Hydrolyse: 0.30 g *XIV* wurden in 20 ccm Äthanol/10 ccm Benzol/1 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Danach wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand aus wenig Äthanol umkristallisiert. 0.13 g *Xanthon* (93% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 174°.

9.91-Oxido-9-diphenylmethyl-1.8-diaza-fluoren (XVII)

a) 0.60 g *1.8-Diaza-fluorenon* (*XVI*)³²⁾ wurden mit 0.70 g *Diphenyldiazomethan* in 25 ccm Benzol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde eingedampft, der Rückstand in Aceton gelöst und 24 Stdn. bei -20° gehalten. 0.85 g *XVII* (74% d. Th.), farblose Kristalle, nach 2maligem Umkristallisieren aus Aceton Schmp. 211–212°.



b) 0.22 g *9-Diphenylmethyl-1.8-diaza-fluoren* (*XVIII*)¹⁴⁾ wurden in 10 ccm Benzol/40 ccm Äthanol gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur 10 ccm 4*n* NaOH und 15 ccm *Perhydrol* zugegeben. Nach Rühren über Nacht wurde mit 200 ccm Wasser versetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses über Magnesiumsulfat getrocknet, verdampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. 0.07 g *XVII* (32% d. Th.), farblose Kristalle vom Schmp. 211 bis 212°, Mischprobe mit der nach a) dargestellten Substanz ohne Depression.

Hydrolyse: 0.20 g *XVII* wurden in 20 ccm verd. Salzsäure (1 Tl. konz. Säure, 4 Tle. Wasser) 15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wurde die Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Rückstand 95 mg *Benzophenon* (90% d. Th.), identifiziert als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon. Die ausgeschüttelte, salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gestellt und mit Chloroform ausgezogen, das nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Verdampfen 70 mg *XVI* (67% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 210°, lieferte.

Acenaphthenchinon und a) Diphenyldiazomethan: 7.0 g *Diphenyldiazomethan* in 50 ccm Benzol ließ man langsam unter Rühren in eine Suspension von 5.0 g *Acenaphthenchinon* in 200 ccm siedendem Benzol eintropfen. Nach 2stdg. Rückflußkochen wurde heiß filtriert; Rückstand 2.7 g *Acenaphthenchinon* (Schmp., Misch-Schmp. 260°). Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten weitere 2.2 g *Acenaphthenchinon* aus. Die Mutterlauge lieferte 3.5 g *Benzophenonazin* (Schmp., Misch-Schmp. 164°).

b) *Diazoxanthen (XIII):* 1.00 g *Acenaphthenchinon* wurde in 75 ccm Methanol/75 ccm Benzol heiß gelöst und mit 1.20 g *XIII* in 100 ccm Petroläther (40–60°) versetzt. Nach 1stdg. Rückflußkochen wurde eingeeengt, wobei man 0.90 g unverändertes *Acenaphthenchinon* isolierte.

Diphenyldiazomethan und a) α,α' -Dipyridylketon (XX): 0.6 g *XX*, 25 ccm Benzol und 0.7 g *Diphenyldiazomethan* wurden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Als Reaktionsprodukt wurde *Benzophenonazin* (Misch-Schmp. 164°) isoliert.

b) *Fluorenon:* 1.8 g *Fluorenon*, 50 ccm Benzol, 10 ccm Methanol und 2.1 g *Diphenyldiazomethan* wurden 50 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aufarbeiten ergab 1.5 g *Fluorenon*.

³²⁾ Präparat der CIBA AG, Basel.