

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Tieffarbige aromatische Fünfringketone

[Heteropolare, XXVII ¹⁾]

Von W. Dilthey, I. ter Horst und W. Schommer

(Eingegangen am 19. Juni 1935)

Vor einigen Jahren gelang es W. Dilthey und F. Quint²⁾ als einfachste Methode der Herstellung von Tetracyclon³⁾ (I) die Kondensation von Benzil mit Dibenzylketon aufzufinden, die in alkoholisch-alkalischer Lösung glatt und in guter Ausbeute verläuft.

In der Folgezeit zeigte sich, daß die letztgenannte Methode allgemeiner Anwendung fähig ist⁴⁾, da von sämtlichen untersuchten Benzilen nur das 4,4'-Tetramethyl-diaminobenzil nicht zu kondensieren war, entsprechend der Beobachtung von Staudinger und Stockmann⁵⁾, die auch keine Reaktion der CO-Gruppen bei diesem doppelseitig positivierten Benzil mehr feststellen konnten.

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß auch kondensierte Benzilabkömmlinge wie Phenanthrenchinon (II), ferner Acenaphthenchinon (III), Aceanthrenchinon (IV) ebenso leicht und glatt wie Benzil sich mit Dibenzylketon unter Austritt von 2 Molekeln Wasser zu tieffarbigen Cyclopentadienonderivaten kondensieren lassen, die in der Tabelle (A) zusammengestellt

¹⁾ XXVI. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 142, 177 (1935).

²⁾ Dies. Journ. [2] 128, 139—149 (1930).

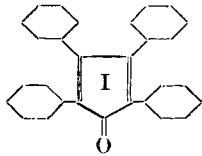
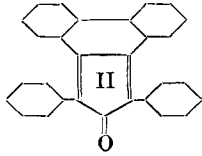
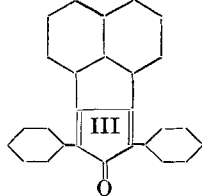
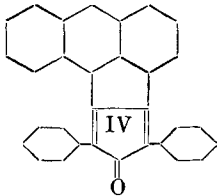
³⁾ Tetracyclon = Tetraphenylcyclopentadienon.

⁴⁾ Vgl. W. Dilthey, O. Trösken, K. Plum u. W. Schommer, Heteropolare, XXIV. Dies. Journ. [2] 141, 331 (1934).

⁵⁾ Ber. 42, 3489 (1909).

Tabelle A

Cyclopentadienonderivate, aus Dibenzylketon und 1,2-Diketonen dargestellt

Dibenzylketon mit		Fp.	Eigenfarbe	auf Ton	Lösungsfarbe in Benzol konz. H ₂ SO ₄	
Benzil		218°	violett-schwarz	schwarzviolett	rot (violettstichig)	violettblau
Phenanthrenchinon		273°	grün-schwarz	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün
Acenaphthenchinon		289 bis 290°	blau-schwarz	schwarz	violettblau	tiefrotviolett
Acenanthrenchinon		284 bis 285°	schwarz	schwarzbraun	grünlichbraun	violettblau

sind. Da die genannten Benzile gleichzeitig o-Chinone sind, wurden auch solche in bezug auf Kondensationsfähigkeit geprüft und es gelang z. B. β -Naphthochinon mit Dibenzylketon ebenfalls zu einem tiefarbigem Produkt zu kondensieren. Damit dürfte wahrscheinlich sein, daß die genannte Reaktion allgemeinen Charakter hat und auf alle aromatischen 1,2-Diketone übertragbar ist. Daß aliphatische Diketone, wie Diacetyl, kein eindeutiges Resultat liefern würden, war vorauszusehen, da diese Diketone mit alkoholischem

Alkali selbst schon in anderer Richtung weitgehend verändert werden.

Die Reaktion zum tieffarbigem Tetracyclon verläuft quantitativ und mit vorzüglicher Ausbeute nur in der Hitze mit überschüssigem alkoholischem Alkali. Versucht man die Kondensation in der Kälte, so entsteht ein farbloser Körper, der ein Hydrat des schwarzen Ketons ist.

Phenanthrenchinon und Dibenzylketon

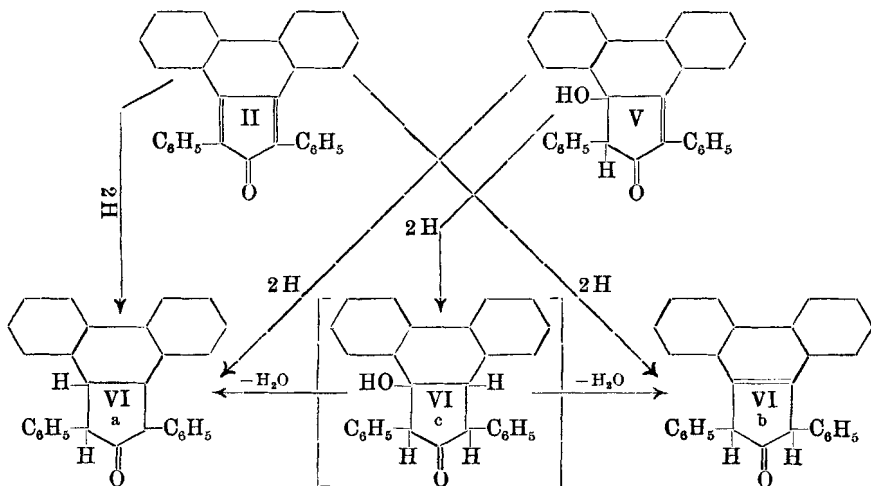
Als die Kondensation von Dibenzylketon mit Phenanthrenchinon untersucht wurde, zeigte sich folgendes: In der Hitze erhielt man unter Bedingungen, die im experimentellen Teil genau beschrieben sind, das grün-schwarze Phencyclon (II). In der Kälte jedoch wurde ein farbloses Produkt erhalten, das der Analyse nach das Hydrat (V) sein muß. Auch läßt es sich der Formel entsprechend sehr leicht, z. B. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, in das grün-schwarze Keton (II) überführen. Trotzdem gelang es, die OH-Gruppe durch Acetylierung nachzuweisen, indem das Hydrat (V) beim Kochen mit Eisessig in das Acetylderivat (IX) überging. Dieses schmilzt gut und scharf zwischen 248 und 251°, gibt aber im Schmelzfluß Essigsäure ab und geht in (II) über.

Rajendra Nath Sen und Jatindra Lal Nandi¹⁾ wollen aus Phenanthrenchinon und Dibenzylketon in Benzollösung mit alkoholischem KOH ein Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 102—103° und gelber Farbe erhalten haben, dem sie als wahrscheinlich die Formel (V) zuerteilen. Es wurden verschiedene Versuche gemacht, nach Vorschrift die Kondensation jener Komponenten zu erreichen. Immer wurde aber, neben viel Ausgangsmaterial, ein zunächst zwar schwachgelbes, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol jedoch weißes kristallines Produkt erhalten, das bei 226° unter rotvioletter Färbung schmolz und mit dem schon früher aus den gleichen Komponenten in Alkohollösung erhaltenen Körper (V) identisch war. Ein Körper vom Schmp. 102—103° wurde nicht erhalten. Da er aber sicher die angegebene Struktur nicht haben kann, wurde nach ihm nicht weiter gesucht.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1932, I, 1526.

Reduktion des Phencyclons (II) und seines Hydrates
 Dihydrokörper des 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen-)cyclopentadienons (VII)

Sowohl das grün-schwarze Keton (II) als auch sein Hydrat (V) nehmen leicht 1 Mol. Wasserstoff auf und gehen dabei in ein und denselben Dihydrokörper über, der bei 314° schmilzt und vollständig farblos ist. Da er sich durch oxydierende Mittel wieder in Phencyclon verwandeln läßt, entspricht er vollständig dem Dihydrokörper des Tetracyclons¹⁾. Fraglich bleibt lediglich die Stellung der beiden H-Atome in der Molekel. Folgende beiden Formeln (VIa u. VIb) die beide ein farbloses Produkt erwarten lassen, kommen in Betracht:



Geht man von Formel II des grün-schwarzen Ketons aus, so führt eine 2,3-Addition zu VIa, eine 2,5-Addition jedoch zu VIb. Reduziert man die Hydratform V, so würde der direkte Ersatz von OH durch H zu VIa führen. Kommt jedoch ein Zwischenprodukt VIc in Frage (Anhaltspunkte wurden dafür nicht gefunden), so können beide Formen VIa und VIb resultieren, je nachdem wie Wasser abgespalten wird.

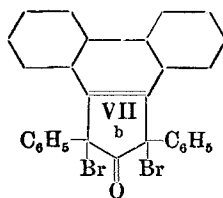
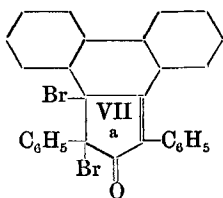
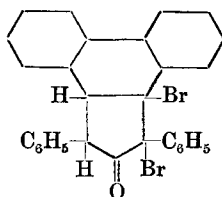
Der Dihydrokörper entsteht, wie im experimentellen Teil erwähnt, auch gern als Nebenprodukt (das aber zum Haupt-

¹⁾ Vgl. W. Dilthey, W. Braun u. O. Trösken, Heteropolare, XXIII. Dies. Journ. [2] 139, 1 (1933).

produkt werden kann) bei der Kondensation von Phenanthrenchinon mit Dibenzylketon, wenn man mit überschüssigem alkoholischen Alkali längere Zeit kocht, wobei der Alkohol wohl als Reduktionsmittel anzusehen ist. Diese Bildungsweise darf als Beweis für die Stabilität dieses Dihydrokörpers, nicht aber für seine Konstitution bewertet werden.

Bromderivate

Die Frage nach der Haftstelle der H-Atome im Dihydrokörper (VIa oder b) wurde durch Einwirkung von Brom — eine Einführung von Chlor mittels PCl_5 war nicht zu erreichen — auf diesen Dihydrokörper zu entscheiden versucht. Dabei erhält man ein Dibromderivat, das durch Addition hätte entstanden sein können (vgl. nebenstehende Formel). Indessen zeigte sich, daß dasselbe Dibromprodukt auch aus dem grün-schwarzen Keton (II) durch Addition von Brom entsteht, demnach 2H-Atome weniger haben muß und nun auch wieder die Bromatome in 2,3-Stellung oder in 2,5-Stellung (IX a u. IX b) tragen kann.

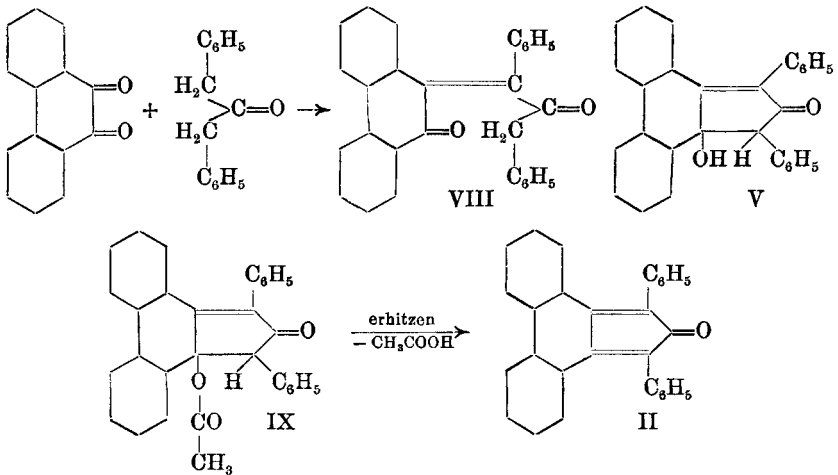


Hydrate des 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentadienons

Arbeitet man bei der Kondensation von Phenanthrenchinon und Dibenzylketon in der Kälte, so erhält man nicht das grün-schwarze Keton (II), sondern einen farblosen Körper, der eine Molekel Wasser mehr enthält als jener.

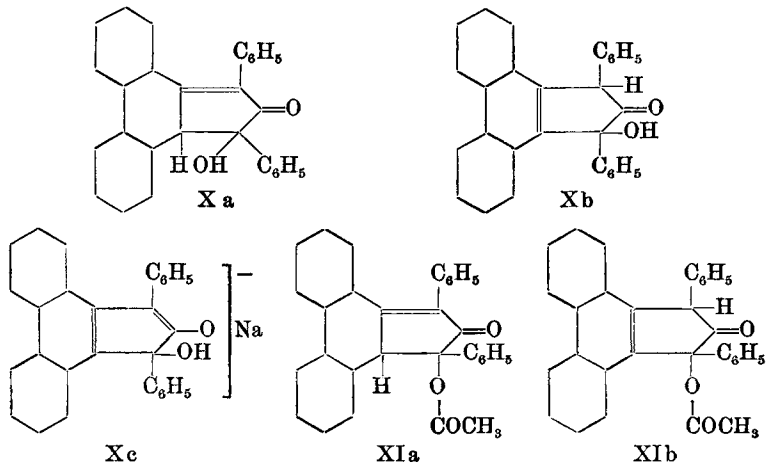
Man würde zunächst annehmen, daß die Kondensation nur einseitig stattgefunden habe und der Substanz die Formel (VIII) beilegen. Da die Substanz jedoch farblos ist, ist es möglich, daß der Fünfring sich doch bereits gebildet hat und Formel (V)

die Eigenschaften des Körpers besser wiedergibt. Für die letztgenannte Annahme spricht besonders die leichte Acetylierungsmöglichkeit, die zum O-Acetylderivat (IX) führt. Dieses wird beim Erhitzen schon vor dem Schmelzpunkt grün und gibt beim Schmelzen unter Essigsäureverlust das grün-schwarze Keton (II), alles Eigenschaften, die mit der offenen Formel (Xa) schwer vereinbar sind. Allerdings geht das freie Hydrat selbst beim Schmelzen nicht unmittelbar in das grün-schwarze Keton über, sondern bildet eine dunkelviolettrote, bald durch Zersetzung braun werdende Schmelze. Aber diese Erscheinung läßt sich auch wohl von der Formel (Xb) aus verstehen, die sich beim Schmelzen unter H-Wanderung öffnen könnte zu (Xa), eine Möglichkeit, die dem Acetylderivat versagt ist.



Daß das farblose Hydrat (V) und auch sein Acetylderivat (IX) mit konz. Schwefelsäure dieselbe dunkelgrüne Halochromie gibt, wie das grün-schwarze Keton (II) selbst, ist kein Hindernis für die Formel V, da dieses Hydrat (Schmelzpunkt 226°) nicht als das Carbinol der den grünen Salzen zugrunde liegenden Pseudobase aufzufassen ist. Löst man nämlich (II) in konz. Schwefelsäure und filtriert durch eine Glasnutsche auf Eis, so fällt ein farbloser Körper aus, der ebenfalls ein Hydrat ist, aber nicht identisch mit dem vorher beschriebenen, da sein, übrigens sehr von der Art des Erhitzens abhängiger, Schmelzpunkt erheblich höher liegt. Es

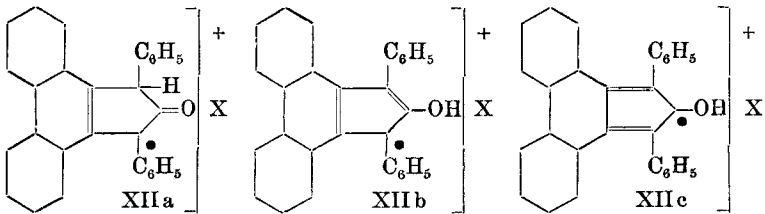
liefert ebenfalls leicht ein Acetylderivat (XIa oder b), welches ebenfalls von dem unter (IX) formulierten verschieden ist. Wenn man ein Hydrat der CO-Gruppe außer Betracht läßt, kommen als mögliche Formeln für dieses Hydrat Xa und Xb in Frage, zwischen denen vorläufig nicht entschieden werden kann. Man wird Xb den Vorzug geben, weil diese ein reaktionsfähiges H-Atom hat (Enolform Xc) und damit eine Reaktion erklärt, die allen diesen Körpern VIII bis XI gemeinsam ist und auch vom grün-schwarzen Keton (II) gegeben wird. Diese Verbindungen geben nämlich, in Pyridinlösung mit Na-methylat oder starker Natron- oder Kalilauge versetzt, eine gelbrote Farbe bzw. Ausscheidung, die wenig beständig erscheint. [Nur das Hydrat V (Schmp. 226°) und sein Acetylderivat IX verhalten sich etwas abweichend, indem vor der gelbroten Phase eine nur kurze Zeit sichtbare dunklere sich einschleibt.] Hier dürfte ein gelbrotes Na-Salz vorliegen, das sich aus (II) durch einfache Addition, aus den Hydraten durch Substitution bildet (Xc).



Versetzt man diese rote Lösung mit Wasser, so fällt das schwarze Keton vermisch mit einem farblosen Körper wieder aus. Läßt man das alkoholische Alkali länger einwirken eventuell unter Erwärmen, so erhält man einen farblosen Körper, der aber nicht das Hydrat, sondern wahrscheinlich der Dihydrokörper ist.

Eigenfarbe und Halochromie

Phencyclon (II) löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner, recht intensiver Farbe. Da, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, feststeht, daß die den Salzen zugrunde liegende Pseudobase nicht der Formel (V) mit der OH-Gruppe am 3-C-Atom, sondern der Formel Xa oder Xb entspricht, muß in den Salzen als Zentralatom des positiven Ions C-Atom 2 bzw. 5 angenommen werden. Als Formeln für diese dunkelgrünen, bis jetzt nicht isolierten, Salze kommen daher folgende Formeln XIIa, b und c in Betracht, wobei XIIa der Keto-



Carbinolform Xb, XIIb der Enolform Xc entsprechen würde. Mit XIIa würde das tiefe Grün der Salze gut harmonisieren (negativierendes Auxochrom $>\text{C}=\text{O}$ unmittelbar am Zentralatom). Natürlich ist auch Formel XIIc nicht ausgeschlossen.

Um den Einfluß der Substitution im Phenanthrenkern auf die Halochromie kennenzulernen, wurden eine Reihe von Phenanthrenchinonderivaten mit OCH_3 -, NO_2 - und NH_2 -Gruppen mit Dibenzylketon kondensiert. Hierbei zeigte sich, daß Nitrophenanthrenchinone sich nur bis zur Hydratstufe kondensieren lassen. Da die Hydrate jedoch dieselbe Halochromie zu geben pflegen wie die tieffarbigen Ketone selbst, wurden sie mit in die folgende Tabelle B aufgenommen.

Wie man sieht, ist der Einfluß der Substituenten auf die Eigenfarbe recht gering oder schwach hypsochrom, auf die Halochromie etwas deutlicher hypsochrom, und zwar scheint es wenig auszumachen, ob sich der Substituent in p-Stellung entweder zur Biphenylverknüpfungsstelle oder zur 3-Stellung des 5-Ringes befindet. Am geringsten ist der Einfluß des Broms in XIX, der bei der Eigenfarbe unmerklich ist, bei der Halochromie aber deutlich erkennbar wird.

Diese Farberscheinungen bei der Salzbildung sprechen gegen die Annahme eines positiven Pols in 3- bzw. 4-Stellung

Tabelle B

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-)biphenylen-cyclopentadienon, Derivate, Hydrate

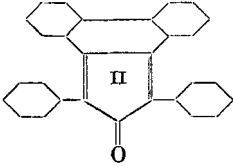
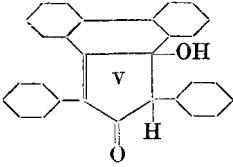
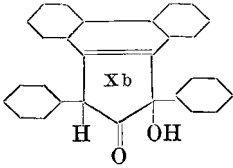
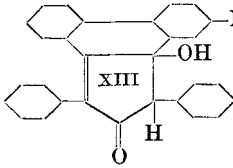
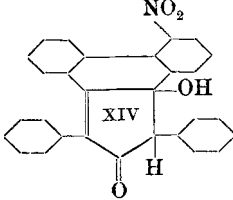
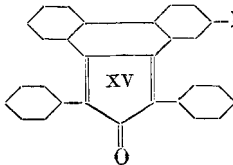
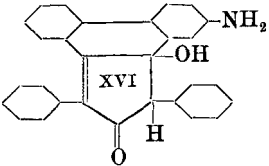
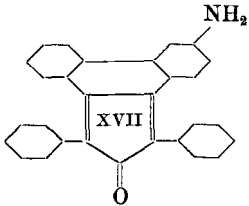
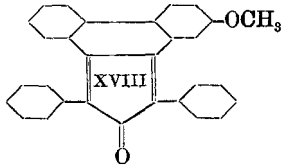
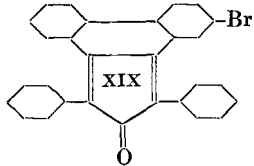
Formel	Schmp.	Eigenfarbe	Auf Ton	Farbe in konz. H ₂ SO ₄
	273°	grün-schwarz	dunkelgrün	tief dunkelgrün
	226°	farblos	—	
	248°	farblos	—	
	273°	fast farblos	—	zunächst dunkelgrün, dann blau
	256—257°	fast farblos	—	zunächst grünblau, dann blau
	281°	schwarz	blau-schwarz	tiefblau

Tabelle B (Fortsetzung)

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o')-biphenylen-cyclopentadienon, Derivate, Hydrate

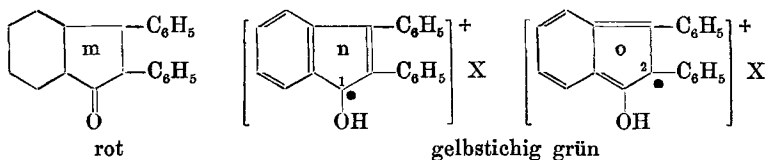
Formel	Schmp.	Eigenfarbe	Auf Ton	Farbe in konz. H ₂ SO ₄
 XVI	247°	gelb	gelb	tiefblau
 XVII	275°	schwarz	blauschwarz	tiefblau
 XVIII	271—272°	dunkelgrün	dunkelgrün	blaugrün
 XIX	248—252°	schwarzbrown	dunkelgrün	zunächst schwachgrün, dann blaugrün

des Fünfringes, wären aber mit Formeln, die das ionicke C-Atom in 2-Stellung annehmen, durchaus vereinbar.

Die in der Phenanthrenreihe gewonnenen Erfahrungen stimmen demnach vollkommen mit denen in der Benzilreihe überein¹⁾, in welcher entsprechend der Wirkung eingeführter Substituenten auf die Halochromie als Zentralatom des positiven Ions nur das C-Atom der 2-Stellung in Frage kommen kann.

¹⁾ W. Dilthey, O. Trösken, K. Plum u. W. Schommer, dies. Journ. [2] 141, 331 (1934).

Diese Vorstellung auf die Eigen- und Salzfarbe des 2,3-Diphenylindons (m) übertragen, löst auch hier einen scheinbaren Widerspruch.



Das hellrote Diphenylindon (m) zeigt nämlich eine gelbgrüne Halochromie mit konz. Schwefelsäure, erleidet also im Gegensatz zu der Reihe des Tetracyclons bei der Salzbildung einen erheblichen bathochromen Effekt. Würde man den Salzen die Formel (n) geben mit dem C-Atom (1) als Zentralatom, so wäre diese anomale Wirkung unverständlich.

Sie wird aber begreiflich, ja ist direkt zu erwarten bei der Formulierung (o), in welcher das 2-C-Atom als heteropolar angenommen ist, denn dadurch wird zwangsläufig der Benzobenzolkern o-chinoide Form annehmen, in das konjugierte System mit einbezogen werden und somit die Zahl der auf das Zentralatom (•) in (o) zur Wirkung kommenden konjugierten, ortig ungesättigten C-Atome erhöhen und damit bathochrom wirken müssen.

Beschreibung der Versuche

Kondensation von Dibenzylketon mit Phenanthrenchinon

a) In der Kälte

2,5-Diphenyl-3,4-(o, o'-biphenylen)-cyclopentenolon (Tab. B, V)

5 g feinpulverisiertes Phenanthrenchinon und 5 g Dibenzylketon wurden in 125 ccm Äthylalkohol aufgeschlämmt und langsam alkoholische Kalilauge (1 g KOH auf 4 g Äthyl- oder Methylalkohol) zugegeben. Unter Dunkelfärbung der Reaktionsflüssigkeit begann das Phenanthrenchinon in Lösung zu gehen. Es wurde nun tropfenweise so lange alkoholische Kalilauge zugesetzt, bis alles Phenanthrenchinon gelöst war. Nach einiger Zeit (beim Umschütteln schneller), schieden sich schwach gefärbte Krystalle ab, die abgesaugt, mit Äthylalkohol gewaschen und getrocknet wurden. Aus reinem Benzol mehrmals um-

krystallisiert, resultierten schließlich große, quaderförmige, fast farblose Krystalle vom Schmp. 226°. Beim Schmelzen wird der Körper rotviolett. Durch weitere Behandlung in alkoholischer Lösung mit alkoholischem KOH in der Hitze konnte der schwarze Kondensationskörper vom Schmp. 273° (vgl. weiter unten) erhalten werden. Seine Pyridinlösung wird mit N-Methylat zuerst veilrot, das aber bald in Gelbrot und Gelb übergeht.

0,1042, 0,1124 g Subst.: 0,3319, 0,3568 g CO₂, 0,0478, 0,0518 g H₂O.

C ₂₉ H ₂₀ O ₂	Ber. C 86,9	H 5,0
	Gef. „ 86,9, 86,6	„ 5,1, 5,2

Acetylderivat des Hydratkörpers (V) (Formel IX)

Wurde das in vorigem Versuch erhaltene Produkt statt aus Benzol aus Eisessig umkrystallisiert, so wurde ein weißes, krystallinisches Produkt erhalten, das bei 250—251° unter Grünfärbung durchschmolz. (Von etwa 200° an war schon eine schwache Grünfärbung zu erkennen, das Bad wird zweckmäßig auf 220° vorgewärmt.) Es zeigte sich schließlich, daß der Körper das Acetylderivat des oben erhaltenen Monohydrates vom Schmp. 226° war. Beim Schmelzen gab er nämlich Essigsäure ab (Geruch und Lackmusreaktion), und aus der Schmelze konnte nach Umkrystallisieren aus Benzol das schwarze Keton (II) erhalten werden. In Pyridinlösung ergaben sich mit Alkali dieselben Farbenercheinungen wie bei dem vorstehend beschriebenen Hydrat. Versetzt man die erwärmte Lösung mit Wasser, so fällt ein farbloser Körper aus, der reichlich mit schwarz-grünem Keton vermischt ist.

0,1406, 0,1143 g Subst.: 0,4324, 0,3510 g CO₂, 0,0654, 0,0527 g H₂O.

C ₃₁ H ₂₂ O ₃	Ber. C 84,1	H 5,0
	Gef. „ 83,9, 83,8	„ 5,2, 5,1

Kondensation von Dibenzylketon mit Phenanthrenchinon

b) In der Hitze

2,5-Diphenyl-3,4-(o, o'-biphenylen)-cyclopentadienon
(Tab. A, II)

Versetzt man ein in Äthylalkohol aufgeschlämmtes äquimolekulares Gemisch der Komponenten nach dem Erhitzen bis zum Sieden mit alkoholischem Alkali bis zur alkalischen Reaktion und kocht dann noch kurze Zeit, so zeigt sich, daß

neben einem schwarzen Körper noch ein weißer sich gebildet hatte. Da die beiden Körper wegen der fast gleichen Löslichkeit in Lösungsmitteln schwer zu trennen waren, wurde versucht, die Entstehung des weißen Körpers zu verhindern, was auf folgende Weise gelang: 5 g Dibenzylketon und 5 g Phenanthrenchinon wurden in 130 ccm Äthylalkohol aufgeschlämmt und zunächst bei Zimmertemperatur mit wenig alkoholischem Alkali versetzt. Es bildete sich dabei das oben beschriebene Hydrat. Nun wurde auf dem Wasserbad erwärmt und unter häufigem Umschütteln tropfenweise mehr alkoholisches Alkali zugegeben. Die Reaktionsflüssigkeit nahm eine noch dunklere Farbe an, das helle Hydrat wurde zunächst schmutzig grün und auf weiteren tropfenweisen Zusatz von Alkali begann schließlich die Abscheidung schwarzer Krystalle. Jetzt wurde unter Umschütteln noch eben aufgekocht und dann erkalten gelassen. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Alkohol wurden schöne schwarze Krystalle erhalten, die fast analysenrein waren. Die Ausbeute betrug 90% d. Th. Aus Toluol umkrystallisiert, lag der Schmelzpunkt der reinen Substanz bei 273°. Mit konz. Schwefelsäure gab der Körper eine dunkelgrüne Halochromie. Die Pyridinlösung wird mit Na-Methylat gelbrot, dann gelb. Durch Versetzen der Pyridinlösung mit Wasser fällt ein Gemisch von schwarzem Keton und farblosem Körper aus.

0,1218 g Subst.: 0,4059 g CO₂, 0,0519 g H₂O.

C ₂₂ H ₁₈ O	Ber. C 91,1	H 4,7
	Gef. „ 90,9	„ 4,8

Carbinol (Tab. B, Xb)

Eine Lösung des schwarz-grünen 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentadienons in konz. Schwefelsäure wurde unverzüglich auf Eis filtriert. Es schied sich ein farbloser Körper aus, der aus Benzol umgelöst, zunächst zwischen 235 und 245° unter Zersetzung schmolz. Da die Schmelze dunkelgrün war, mußte ein Hydrat des schwarz-grünen Ketons vorliegen und der Schmelzpunkt sehr von der Art des Erhitzens abhängen. Man beobachtet denn auch bei langsamem Erhitzen bereits von 200° an leichte Grünfärbung, wobei erheblich tiefere Schmelzpunkte gefunden wurden. Die Schmelze ist zunächst

grün und wird bald durch Zersetzung braun, wie übrigens beim schwarz-grünen Keton auch. In Pyridinlösung schlägt durch Na-Methylat die Farbe sofort nach Gelbrot um. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit der dunkelgrünen Halochromie des schwarz-grünen Ketons. Von dem vorher beschriebenen Hydrat (V) ist dieses Hydrat sicher verschieden.

0,0396 g Subst.: 0,1260 g CO₂, 0,0174 g H₂O¹⁾. — 4,920 mg Subst.: 15,710 mg CO₂, 2,200 mg H₂O²⁾.

C ₂₀ H ₂₀ O ₂	Ber. C 87,0	H 5,0
	Gef. „ 86,8, 87,1	„ 4,9, 5,0

Acetylderivat (XIa oder XIb)

Das voranstehend beschriebene Carbinol wurde mit wenig Acetanhydrid etwa 6 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Die aus der klaren Lösung nach einiger Zeit abgeschiedenen Kristalle waren nach dem Umlösen aus Eisessig oder Benzol farblos. Der Schmelzpunkt war erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Acetanhydrid konstant bei 255—256° (rasch erhitzt). Eine Mischprobe mit dem oben beschriebenen Acetylderivat (Schmp. 248—251°) schmolz bei 234°.

0,03592 g Subst.: 0,11050 g CO₂, 0,01539 g H₂O³⁾.

C ₃₁ H ₂₂ O ₈	Ber. C 84,1	H 5,0
	Gef. „ 83,9	„ 4,8

Kondensation von Dibenzylketon mit Phenanthrenchinon

e) In der Hitze mit überschüssigem alkoholischem Alkali

Dihydrophencyclon (VIb)

Bei der Kondensation dieser Stoffe trat, wenn sie in der Hitze vorgenommen wurde, wie bereits im vorigen Versuch (b) erwähnt, neben dem schwarzen Kondensationsprodukt ein weißer Körper auf. Dieser wurde in größerer Ausbeute leicht erhalten, wenn man die Komponenten mit viel alkoholischem Alkali längere Zeit in Alkohollösung zum Sieden erhitzte. Er stellt der Analyse nach ein Reduktionsprodukt des schwarzen

¹⁾ Die Analyse verdanke ich Herrn Dr. Quint, Bonn.

²⁾ Analyse von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin.

³⁾ Die Analyse verdanke ich Herrn cand. chem. Schmidt, Bonn.

Ketons dar. Die Ausbeute war allerdings fast immer gering, da meistens mehr oder weniger große Mengen des schwarzen Ketons beigemischt waren, das nur durch wiederholtes Umlösen aus Eisessig oder Benzol abgetrennt werden konnte. Um die Beimischung des schwarzen Ketons zu vermeiden, wurde wie folgt verfahren:

5 g Phenanthrenchinon und 5,5 g Dibenzylketon wurden in 300 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und in der Siedehitze 5 ccm alkoholisches Alkali zugegeben. Es fiel sofort der schwarze Körper aus, der jedoch bei weiterem Erhitzen nach und nach verschwand. Nach 5—6-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad unter Rückfluß wurde heiß filtriert und als Rückstand ein fast reines, weißes Produkt erhalten, das nach einmaligem Umkrystallisieren (Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther) ganz rein war (2,5 g). Nadelförmige Krystalle mit Seidenglanz vom Schmp. 314—315° (im Cu-Block) unter vorherigem Gelbwerden. In konz. Schwefelsäure zeigt sich in der Kälte keine Farberscheinung, beim Erwärmen tritt blaue, bald in Braun übergehende Farbe auf. In Pyridinlösung ergibt sich mit Na-Alkoholat zunächst eine orange Färbung, die bald nach Gelb zurückgeht.

0,2041, 1,1323 g Subst.: 0,6761, 0,4383 g CO₂, 0,0942, 0,0629 g H₂O.
 C₂₉H₂₀O Ber. C 90,6 H 5,2
 Gef. „ 90,3, 90,4 „ 5,2, 5,3

Dieser Körper ist demnach ein Reduktionsprodukt des schwarzen Ketons, wie auch durch folgende Versuche bestätigt wird.

Reduktion des grün-schwarzen Ketons (II) mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor im Bombenrohr

3 g grün-schwarzes Keton, 4 g roter Phosphor und 10 g Jodwasserstoffsäure wurden in einem Bombenrohr 6 Stunden lang auf 165° erhitzt und dann mit Eisessig ausgezogen. Aus Eisessig umgelöst schied sich ein weißes Produkt ab, das aus Benzol mit Ligroin gefällt schöne weiße Krystallnadeln vom Schmp. 314—315° ergab. Ein Mischschmelzpunkt mit dem im vorigen Versuch erhaltenen Körper zeigte keine Depression.

Die Reduktion des grün-schwarzen Ketons (II), sowie seines Hydrats mit Zinkstaub und Eisessig ergab sowohl in der Hitze

wie in der Kälte den bei 314—315° schmelzenden Dihydrokörper (VIb).

Einwirkung von Brom auf den vorstehend beschriebenen Reduktionskörper

0,5 g der Substanz wurden in siedendem Chloroform gelöst und zu der kochenden Lösung nach und nach in Chloroform gelöstes Brom hinzugegeben, und zwar solange, bis auch nach längerem Kochen keine vollständige Entfärbung der Flüssigkeit eintrat. Die während der Reaktion auftretenden HBr-Dämpfe ließen auf eine Substitution durch Brom schließen. Schließlich wurde das Chloroform abdestilliert und das zurückgebliebene gelbliche Pulver zunächst aus wenig Chloroform, dann aus Benzol umkrystallisiert. Kleine, gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 296—297° (u. Zers.).

0,152 g Subst.: 0,1044 g AgBr.

$C_{29}H_{18}OBr_2$ Ber. Br 29,5 Gef. Br 29,2

Denselben Dibromkörper (Mischschmelzpunkt) erhält man in 90-prozent. Ausbeute durch Zugabe von einer Molekel Brom zu einer Aufschlammung von grün-schwarzem Keton in Benzol in schönen hellgelben Krystallen vom Schmp. 296—297°. Das Dibromprodukt entspricht daher der Formel VIIa bzw. b.

Die Oxydation des schwarz-grünen Ketons mit $KMnO_4$ in warmer Pyridinlösung ergab wenig Phenanthrenchinon und Benzoessäure, die in Substanz gefaßt wurden, während Benzaldehyd nur durch den Geruch nachgewiesen wurde.

Kondensation von 2-Nitrophenanthrenchinon mit Dibenzylketon

2,5-Diphenyl-3,4-(2'-Nitro-o,o'-biphenylen)-
cyclopentenol (Tab. B, XIII)¹⁾

2 g 2-Nitrophenanthrenchinon²⁾ und 2 g Dibenzylketon wurden in 75 ccm Äthylalkohol aufgeschlammmt und nach dem Aufkochen mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Die Flüssig-

¹⁾ Bei diesem und den folgenden Hydraten sind infolge Anwesenheit eines Substituenten im Phenanthrenkern Isomere möglich, da auch die andere Lückenbindung des Fünfringes hydratisiert sein kann. Die Stellung der OH-Gruppe ist somit willkürlich.

²⁾ J. Schmidt u. O. Schairer, Ber. 44, 741 (1911)

keit färbte sich braun und bald ging alles in Lösung. Nach einiger Zeit (schneller beim Schütteln) setzte sich ein grünliches Produkt ab, das durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Aceton-Wasser gereinigt wurde. Schwach gelbe Krystallnadelchen vom Schmp. 275—276° u. Zers. Mit konz. Schwefelsäure zeigte der Körper zunächst dunkelgrüne, nach kurzer Zeit blaue Halochromie. Das Analysenresultat zeigt, daß bei der Kondensation nur 1 Mol. Wasser ausgetreten ist. Es gelang hier wie auch im nächstbeschriebenen Kondensationsversuch nicht, ein tieffarbiges Kondensationsprodukt zu erhalten.

0,1169 g Subst.: 0,3345 g CO₂, 0,0462 g H₂O. — 0,1174 g Subst.: 3,03 ccm N (19°, 773,5 mm).

C ₂₉ H ₁₉ O ₄ N	Ber. C 78,2	H 4,3	N 3,1
	Gef. „ 78,0	„ 4,4	„ 3,1

Kondensation von 4-Nitrophenanthrenchinon mit Dibenzylketon

2,5-Diphenyl-3,4-(4'-Nitro-o,o'-biphenylen)- cyclopentenolon (Tab. B, XIV)

1 g Dibenzylketon und 1,15 g 4-Nitrophenanthrenchinon¹⁾ wurden in 45 ccm Alkohol gelöst und zu der Lösung alkoholische Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelrot und nach kurzer Zeit setzte sich beim Umschütteln ein heller Niederschlag ab. Sodann wurde das Ganze noch kurze Zeit gekocht, wobei die rote Farbe der Lösung in eine grünlich-braune umschlug. Der grünliche Niederschlag wurde durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt und ergab so kleine, nadelförmige Krystalle mit schwach grünlichem Schimmer vom Schmp. 257—258° (u. Zers.). Mit konz. Schwefelsäure entstand dunkelgrünblaue Halochromie, die nach kurzer Zeit in Blau umschlug.

0,1103 g Subst.: 0,3166 g CO₂, 0,0436 g H₂O. — 0,1753 g Subst.: 4,90 ccm N (25°, 753,5 mm).

C ₂₉ H ₁₉ O ₄ N	Ber. C 78,2	H 4,3	N 3,1
	Gef. „ 78,4	„ 4,4	„ 3,2

¹⁾ A. a. O.

Kondensation von Dibenzylketon mit 2-Aminophenanthrenchinon

a) In der Kälte

**2,5-Diphenyl-3,4-(2'-amino-o,o'-biphenylen)-
cyclopentenolon (Tab B, XVI)**

In 15 ccm Äthylalkohol wurden 0,5 g 2-Aminophenanthrenchinon¹⁾ und 0,46 g Dibenzylketon aufgeschlämmt und bei Zimmertemperatur 0,3 ccm methylalkoholisches Kali (4:1) zugesetzt. Nach einiger Zeit (beim Schütteln fast augenblicklich) setzte sich unter Dunkelbraunfärbung der Flüssigkeit ein gelbes Produkt ab, das umkrystallisiert aus Benzol lange, gelbe Krystallfäden vom Schmp. 254° (u. Zers.) ergab. Mit konz. Schwefelsäure zeigte der Körper tiefblaue Halochromie.

0,1020 g Subst.: 0,3134 g CO₂, 0,0471 g H₂O. — 0,2800 g Subst.:
7,85 ccm N (22°, 774 mm).

C ₂₉ H ₂₁ O ₂ N	Ber. C 83,8	H 5,1	N 3,3
	Gef. „ 83,8	„ 5,1	„ 3,4

b) In der Hitze

**2,5-Diphenyl-3,4-(2'-Amino-o,o'-biphenylen)-
cyclopentadienon (Tab. B, XV)**

Je 1 g Dibenzylketon und 2-Aminophenanthrenchinon wurden in 15 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und 1,5 ccm alkoholische Kalilauge zugegeben. Die violette Lösung wurde tiefbraun und nach kurzer Zeit setzte sich ein schwarzes Produkt ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol oder Toluol ergaben sich schwarze Krystalle mit metallglänzender Oberfläche und einem Schmelzpunkt von 284° bis 285°. Mit konz. Schwefelsäure zeigte der Körper tiefblaue Halochromie.

0,1197 g Subst.: 0,3845 g CO₂; 0,0536 g H₂O. — 0,2821 g Subst.:
8,30 ccm N (21°, 772,5 mm).

C ₂₉ H ₁₉ ON	Ber. C 87,6	H 4,8	N 3,5
	Gef. „ 87,6	„ 5,0	„ 3,5

¹⁾ A. Werner, Ann. Chem. 321, 338 (1902). Der Schmelzpunkt dieses Amins lag bei 203—205°.

Der gelbe Körper (a) läßt sich durch Weiterbehandeln mit alkoholischer KOH in erhitztem Alkohol in den schwarzen (b) überführen.

Kondensation von Dibenzylketon mit 3-Aminophenanthrenchinon

2,5-Diphenyl-3,4-(3'-amino-o,o'-biphenylen)-
cyclopentadienon (Tab. B, XVII)

0,7 g 3-Aminophenanthrenchinon¹⁾ und 1 g Dibenzylketon wurden in 50 ccm Methylalkohol unter dauerndem Kochen mit 2 ccm methylalkoholischer Kalilauge (4 : 1) versetzt. Nach 15-stündigem Stehen hatten sich 0,6 g eines schwarzen Produktes abgeschieden. (Die Mutterlauge lieferte noch 0,2 g.) Nach dem Umkrystallisieren aus Toluol konnte jedoch nur 0,2 g reines Produkt in Form schwarzer Krystalle vom Schmelzpunkt 275° erhalten werden. Mit konz. Schwefelsäure zeigte der Körper blaue Halochromie.

3,853 mg Subst.: 0,1127 ccm N (23°, 748 mm).

$C_{20}H_{19}ON$ Ber. N 3,5 Gef. N 3,3

**Kondensation von Dibenzylketon mit
2-Methoxyphenanthrenchinon**

2,5-Diphenyl-3,4-(2'-methoxy-o,o'-biphenylen)-
cyclopentadienon (Tab. B, XVIII)

Je 0,2 g Dibenzylketon und 2-Methoxyphenanthrenchinon²⁾ wurden in 6 ccm Äthylalkohol mit 3 Tropfen alkoholischem Kali (4 : 1) versetzt. Unter Dunkelfärbung der Reaktionsflüssigkeit setzte sich bald ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab (Hydrat). Letzterer wurde nicht isoliert, sondern das Ganze erhitzt und tropfenweise noch mehr alkoholisches Kali zugegeben. Die Reaktionsflüssigkeit wurde dunkelgrün, und es schied sich ein dunkelgrünes Produkt ab, das sich auch bei weiterem Zusatz von alkoholischem KOH nicht veränderte. Das Produkt wurde in Toluol gelöst und mit Benzin als kleine, dunkelgrüne Krystalle vom Schmp. 273—274° aus-

¹⁾ A. Werner, a. a. O.

²⁾ A. Werner, Ann. Chem. 322, 160 (1902); J. Schmidt u. O. Spoun, Ber. 55, 1201 (1922).

gefällt; Ausbeute 0,25 g reines Produkt; in Benzol und Toluol mit dunkelgrüner Farbe löslich, mit konz. Schwefelsäure blaugrüne Halochromie.

0,1032 g Subst.: 0,3319 g CO₂; 0,0448 g H₂O.

C ₃₀ H ₂₀ O ₂	Ber. C 87,3	H 4,8
	Gef. „ 87,7	„ 4,9

Kondensation von Dibenzylketon mit Acenaphthenchinon

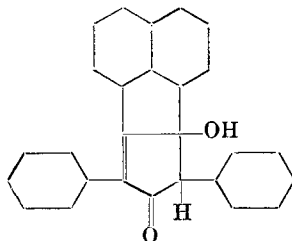
2,5-Diphenyl-3,4-(α,α -naphthylen)- cyclopentadienon (Tab. A, III)

In 250 ccm Äthylalkohol wurden 7 g Dibenzylketon und 6,1 g Acenaphthenchinon aufgeschlämmt, das Gemisch zum Sieden erhitzt und 2 ccm alkoholische Kalilauge (4 : 1) zugesetzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde sofort dunkelbraun und bald setzten sich kleine schwarze Krystalle ab. Aus Toluol wurden schwarze Krystalle vom Schmp. 289° erhalten; Ausbeute 90% d. Th.; löslich in heißem Toluol mit violetter Farbe; mit konz. Schwefelsäure tiefrotviolette Halochromie. Diese Farbe war nach 1-tägigem Stehenlassen in Dunkelbraunrot umgeschlagen. Wird die schwefelsaure Lösung unverzüglich auf Eis filtriert, so erhält man das blauschwarze Keton fast quantitativ unverändert zurück.

0,1038, 0,1693 g Subst.: 0,3454, 0,5640 g CO₂; 0,0409, 0,0736 g H₂O.

C ₂₇ H ₁₆ O	Ber. C 91,0	H 4,5
	Gef. „ 90,8, 90,9	„ 4,4, 4,8

Kondensation von Acenaphthenchinon mit Dibenzylketon in der Kälte



Versetzt man bei Zimmertemperatur die Aufschlämmung von 1 g Acenaphthenchinon und 1,1 g Dibenzylketon in 30 ccm

Äthylalkohol langsam tropfenweise mit methylalkoholischem Kali, so scheidet sich unter Braunfärbung der Reaktionsflüssigkeit und allmählichem Auflösen des Acenaphthenchinons nach einiger Zeit (beim Umschütteln schneller) ein schmutzig-grüner Niederschlag ab. Das mit Alkohol gewaschene Produkt ergibt nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol schöne, schwach gelbe Krystalle. Der Schmelzpunkt wird bei langsamen Erhitzen bei 230—231° gefunden, sonst kann er bis 238° gefunden werden. Die Ausbeute an Reinprodukt betrug 0,6 g. In Pyridin aufgelöst wird der Körper mit Na-Methylat violettblau. Mit konz. Schwefelsäure zeigt er dieselbe tief rotviolette Halochromie wie das oben beschriebene schwarze Kondensationsprodukt (III). Die Analyse zeigt, daß er 1 Mol. Wasser mehr enthält als das schwarze Keton.

4,937 mg Subst.: 15,680 mg CO₂, 2,160 mg H₂O.

C ₂₇ H ₁₈ O ₂	Ber. C 86,6	H 4,8
Gef. „	86,8	„ 4,9

Reduktion des 2,5-Diphenyl-3,4-(α,α -)naphthylen-cyclopentadienons mit Zinkstaub und Eisessig

2 g des schwarzen Ketons und 3,5 g Zinkstaub wurden in 90 ccm Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit verschwand die schwarz-violette Farbe und machte einer schwach gelbbraunen Platz. Nun wurde die heiße Lösung vom Zinkstaub abfiltriert und erkalten gelassen. Es krystallisierten grüne Krystalle aus, die filtriert und zur Entfernung von eventuell ausgefallenem Zinkacetat mit heißem Wasser mehrmals gewaschen wurden. Nach dem Trocknen wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisiert und so schöne, zitronengelbe Nadelchen vom Schmp. 229—230° erhalten; Ausbeute 0,75 g. In konz. Schwefelsäure keine Halochromie. Durch Analyse konnte nicht eindeutig entschieden werden, ob 2 oder 4 H-Atome in das Molekül eingetreten sind; wahrscheinlich sind es 2.

0,0369 g Subst.: 0,1219 g CO₂, 0,0179 H₂O.

C ₂₇ H ₁₈ O	Ber. C 90,5	H 5,0
C ₂₇ H ₂₀ O	„ „ 90,0	„ 5,5
Gef. „	90,1	„ 5,4

Kondensation von Dibenzylketon mit Aceanthrenchinon**Aceanthrencyclon (IV)**

5 g Aceanthrenchinon, 5 g Dibenzylketon werden in 80 ccm Methanol nach Zusatz von 1 ccm konz. Natriummethylatlösung etwa 5 Minuten gekocht. Die Lösung wird tief dunkel und scheidet bald braunschwarze Krystalle ab, die aus viel Toluol umkrystallisiert werden können und bei 284—285° schmelzen. Ausbeute 7 g. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettblau.

0,1529 g Subst.: 0,5130 g CO₂, 0,0632 g H₂O.

C ₃₁ H ₁₈ O	Ber. C 91,6	H 4,4
	Gef. „ 91,5	„ 4,6

Bemerkung zur Arbeit

**„Die Konstitution der Phenylbenzoxanthenole
und des β -Benzoxanthons von W. Dilthey,
Ferd. Quint und F. Dahm¹⁾**

Von Walter Knapp-Wien

(Eingegangen am 20. Mai 1935)

Über die Konstitution der Benzoxanthane habe ich eine kritische Abhandlung, deren Folgerungen mit denen der oben genannten Publikation fast vollkommen übereinstimmten, nachweisbar bereits im Frühjahr 1931 den Herren R. Wegscheider†-Wien und H. Decker-Jena vorgelegt. Von einer Veröffentlichung mußte ich damals äußerer Umstände halber absehen. Erwähnen möchte ich, daß diese Befunde auf die Erklärung der Xanthonbildung aus Phenol-o-carbonsäuren nicht ohne Einfluß bleiben dürften.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 141, 65 (1934).