

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Maleinsäureaddukte an Acecyclon

[Heteropolare, XXIX<sup>1)</sup>]

Von W. Dilthey und Senta Henkels

(Eingegangen am 23. Juni 1937)

Vor kurzem<sup>1)</sup> wurde über eine Reihe von Produkten berichtet, die durch Addition von Maleinsäureanhydrid an das aus Phenanthrenchinon + Dibenzylketon leicht erhältliche grüne Phencyclon bereitet werden können.

In dieser Arbeit seien Versuche beschrieben, die das aus Acenaphthenchinon und Dibenzylketon gewinnbare blaue Naphthylen-diphenyl-cyclopentadienon (Acecyclon)<sup>2)</sup> betreffen. Das scheinbar ganz analoge Verhalten beider Ketone führt doch zu Substanzen mit eigentümlichen Verschiedenheiten, auf welche hingewiesen ist.

Die Addition von Maleinsäureanhydrid an Acecyclon (I) ist schon von J. ter Horst<sup>3)</sup> versucht worden. Er stellte folgendes fest: die Addition verläuft zwar leicht, aber das primäre Additionsprodukt (Ia), das in analogen Fällen beim Tetracyclon und Phencyclon gut isolierbar ist und die Carbonylgruppe noch

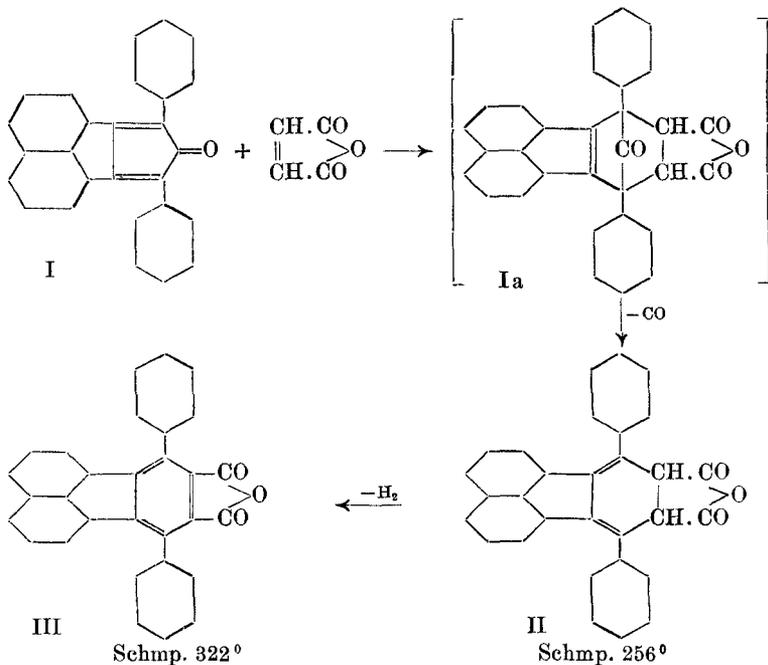
---

<sup>1)</sup> XXVIII. Mitteilung: dies. Journ. (2) 148, 53 (1937). Zu dieser Mitteilung sei ergänzend bemerkt, daß die Schmelzpunkte der Endocarbonylverbindungen sehr von der Art des Erhitzens abhängen. So wird der Schmelzpunkt des Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-dihydrophthalsäureanhydrids bei raschem Erhitzen bei 296° und der der zugehörigen Säure bei 286°, also je 10° höher als angegeben gefunden. Der Schmelzpunkt der durch Verseifung mit wäßrigem Alkali erhaltenen Säure, der bei 215° angegeben wurde, kann sogar bis auf 234° hinaufgedrückt werden. Bei ganz langsamem Erhitzen bestehen die angegebenen Schmelzpunkte zu Recht.

<sup>2)</sup> XXVII. Mitteilung: dies. Journ. (2) 145, 208 (1935).

<sup>3)</sup> Diss. Bonn 1934.

enthalten sollte, wird nicht gefaßt, sondern sogleich das 2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthalsäureanhydrid (Acephthalid) als gelbe Krystalle vom Schmp. 322° erhalten. Als Nebenprodukt wurde in geringer Menge ein gelber Körper vom Schmelzpunkt 253—254° isoliert, dessen Natur aber nicht festgestellt wurde. Diese Beobachtungen konnten durchweg bestätigt werden. Bei Temperaturen oberhalb 150° wurde lediglich das Acephthalid (III), und zwar in einer Ausbeute von 95% d. Th. erhalten.

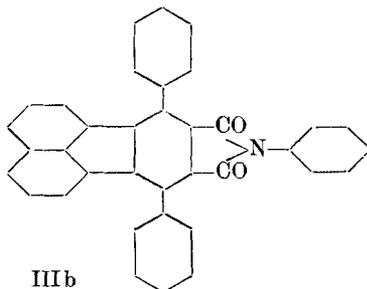
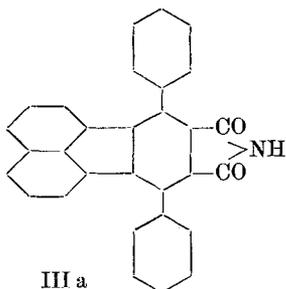


Wurde die Reaktion aber in siedendem Chlorbenzol (Sdp. 132°) mit Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure vorgenommen, so gelang es unschwer, den ter Horstschen Körper vom Schmelzpunkt 256° in goldgelben Blättchen zu isolieren, der der Analyse nach das Dihydroacephthalid (II) vorstellt. Es ist also bei der Temperatur von 132° Abspaltung der Carbonylgruppe eingetreten. Die Addition des Acecyclons an Fumarsäure führte zu demselben Körper (II), nur war die Reaktionsdauer wesentlich verlängert, was auf Umlagerung der Fumarsäure in die Maleinsäure zurückzuführen sein wird. Dadurch, daß das

Dihydrophthalsäureanhydrid-derivat oberhalb seines Schmelzpunktes  $256^{\circ}$  unter Gasentwicklung leicht und fast quantitativ in das Acephthalid übergeht, wird ebenfalls wahrscheinlich gemacht, daß der Körper (II) wirklich der angenommenen Formel entspricht.

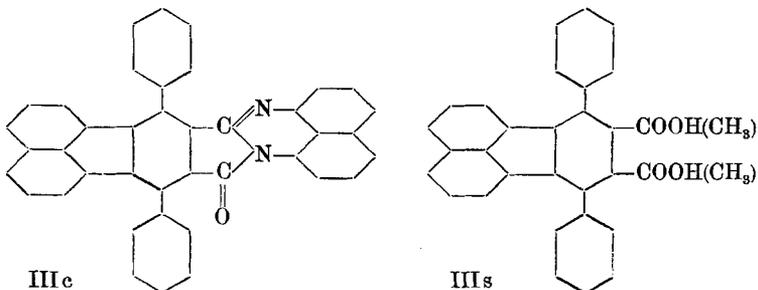
Der Versuch einer Anlagerung von Maleinsäure an Acecyclon in Benzol mit dem Zweck, zu der Endo-carbonylverbindung (Ia) zu gelangen, verlief ohne Erfolg. Wie es bei der viel größeren Reaktionsträgheit des Acecyclons im Vergleich zum Tetra- und Phencyclon vorauszusehen war, blieb das Acecyclon vollkommen unverändert. Da eine Reaktion des Ketons erst bei Temperaturen von oberhalb  $120\text{--}130^{\circ}$  verläuft, dann aber bereits analog zum Tetra- und Phencyclon eine Carbonylabspaltung einsetzt, ist es unmöglich, auf diese Weise das Endocarbonyladdukt zu erhalten.

Wie beim Tetraphenyl-phthalsäureanhydrid sowie dem entsprechenden Körper in der Reihe des Phencyclons und dem Grundkörper dieser Verbindungen, dem Phthalsäureanhydrid selbst, erwies sich auch beim Acephthalid die Darstellung des Imids (IIIa) als sehr einfach. Schon beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die Schmelze bildete sich das gewünschte Produkt (IIIa) und konnte als schön krystalline gelbe Substanz vom Schmp.  $330^{\circ}$  isoliert und analysiert werden.



Auch der Ersatz des Brückensauerstoffatoms durch aromatische Amine gelang leicht durch Zusammenschmelzen des 2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthalsäureanhydrids mit dem entsprechenden Amin in molekularen Verhältnissen. So konnte mit Anilin in guter Ausbeute das 2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthalsäureanilid (IIIb) in blaßgelben Krystallen vom

Schmp. 332° erhalten werden. Mit 1,8-Naphthylendiamin wurde entsprechend den in der Reihe des Tetracyclons und in der des Phencyclons dargestellten Phthalo-perinonderivaten das 2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthaloperinon (III c) in dunkelroten Krystallen vom Schmp. 362° gefaßt. Die Farbe dieses Körpers ist wesentlich dunkler als die der beiden Abkömmlinge des Phencyclons und Tetracyclons.



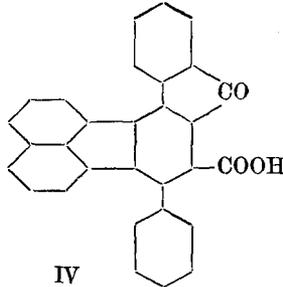
Die Darstellung der freien 2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthalsäure geschah durch alkalische Verseifung des Anhydrids. Bei dem Versuch, das Anhydrid mit Methylalkohol und gasförmiger Salzsäure nach der üblichen Methode zu verestern, konnte nur eine Aufspaltung des Anhydrids zur freien Säure festgestellt werden. Dies Ergebnis stimmt überein mit der von W. Dilthey, J. Thewalt und O. Trösken<sup>1)</sup> für die Tetraphenylphthalsäure gefundenen starken Behinderung der Carboxylgruppe durch die benachbarten Phenylkerne. Dagegen ergab die Veresterung der Säure mit Diazomethan das gesuchte Produkt, das in gelben Krystallen vom Schmp. 242° anfiel. Der Konstitutionsbeweis, d. h. die Beantwortung der Frage, ob ein Derivat der Phthalsäure oder der Dihydrophthalsäure vorliegt, wurde folgendermaßen geliefert: eine Addition von Acetylen-dicarbonsäureester an Acecyclon kann nur zu einem 2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthalsäuredimethylester (III s) führen.

Die Durchführung dieser Reaktion ergab das gleiche Produkt wie bei der Veresterung des Phthalsäurederivates mit Diazomethan (Schmp. 242°). So war der Beweis erbracht, daß

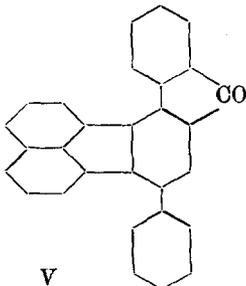
<sup>1)</sup> Ber. 67, 1959 (1934).

der Ester kein Dihydro-phthalsäurederivat darstellt, sondern ein Phthalsäureabkömmling ist.

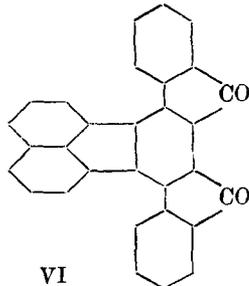
Beim Kochen des Acephthalids mit Aluminiumchlorid in Benzol läßt sich wie bei der gleichen Reaktion mit Tetraphenyl-phthalsäureanhydrid kein Säurechlorid fassen. Falls es sich überhaupt bildet, geht es sofort unter Salzsäureabspaltung in die Fluorenon-5,6-(1,8-naphthylen)-7-phenyl-8-carbonsäure (IV) über, die durch Bildung eines Oxims charakterisiert wurde.



Die Abspaltung der Carboxylgruppe aus der Fluorenon-carbonsäure (IV) geschieht mit äußerster Leichtigkeit schon durch einfaches Erhitzen über den Schmelzpunkt. Wie zu erwarten, bildet sich das 7-Phenyl-5,6(1,8-naphthylen)-fluorenon (V) als ein in gelben Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 237°.



Schmp. 237°, gelb

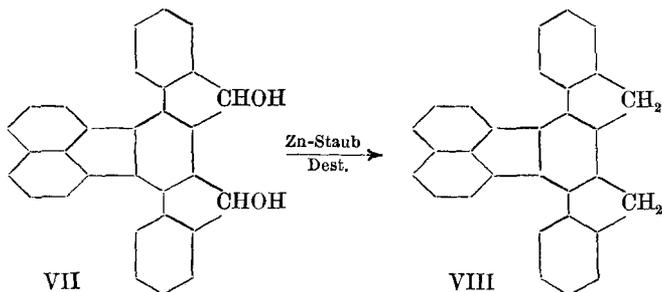


Schmp. 351°, dunkelrot

Läßt man die Reaktion des Acephthalids mit Aluminiumchlorid in der Schmelze, also bei einer Temperatur von etwa 300° vor sich gehen, so erhält man ausschließlich das 5,6-(1,8-Naphthylen)-difluorenon (VI) in dunkelroten Krystallen vom Schmp. 351°.

Di-Oximibildung kennzeichnete das Difluorenon als der aufgestellten Formel entsprechend. Die Fluorenon-carbonsäure (IV) und das Difluorenon (VI) sind tiefer rot als die entsprechenden Körper der Tetracyclon- und Phencyclonreihe, beide sind schwer löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln, sie zeigen keine Halochromie mit konz. Schwefelsäure, und ihre Oxime haben einen Schmelzpunkt, der oberhalb  $420^{\circ}$  liegt.

Die Reduktion des Difluorenons (VI) führt über ein in gelben Nadeln krystallisierendes Difluorenol (VII) schließlich zum gelben schön krystallinen Difluoren (VIII).



Diese Reduktionsprodukte können zum Beweis für die Richtigkeit der Formel (VI) herangezogen werden. Das Difluorenol ist relativ unbeständig: durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge läßt es sich leicht in das Difluorenon zurückverwandeln.

### Zusammenfassung

Das Verhalten der drei tieffarbigen Ketone Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon), Diphenyl-biphenyl-cyclopentadienon (Phencyclon) und Diphenyl-naphthylcyclopentadienon bei der Anlagerung von Maleinsäureanhydrid ist grundsätzlich gleichartig. Es bildet sich zunächst als normales Dienaddukt das Endocarbonyldihydrophthalsäureanhydrid, welches beim Erhitzen zuerst CO entbindet und zum Dihydrophthalsäureanhydrid wird und dann durch Dehydrierung in das hocharylierte Phthalsäureanhydrid übergeht. Alle drei Produkte lassen sich aber nur in der Reihe des Tetracyclons leicht fassen, da hier die in Betracht kommenden Umwandlungstemperaturen weit genug auseinander liegen. In der Reihe des Phencyclons geht die Dienaddition zur Endocarbonylverbindung sehr leicht, schon

bei 80° von statten, die CO-Entbindungstemperatur 280° liegt jedoch der Dehydrierungstemperatur von etwa 290° so nahe, daß der Dihydrokörper nur schwierig zu fassen ist. Beim Acecyclon ist jedoch die Entcarbonylisierungstemperatur so stark herabgesetzt, daß sie mit der Dienadditionstemperatur von etwa 130° praktisch zusammenfällt, d. h. im Augenblick der Bildung des Endocarbonyladdukts tritt Abgabe von CO ein, so daß dieses nicht faßbar ist, während dihydrierter und dehydrierter Phthalsäureanhydridabkömmling leicht erhältlich sind.

Der I. G. Farbenindustrie A.G. Werk Hoechst danken wir für ihre wertvolle Hilfe.

### Versuche

#### 2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthalsäureanhydrid (Acephthalid) (Formel III)

1 Teil Acecyclon wurde mit 5 Teilen Maleinsäureanhydrid gut vermengt und im Salzbad erhitzt, bis die anfangs stark schäumende Schmelze klarflüssig geworden war. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgekocht, um überschüssiges Maleinsäureanhydrid zu lösen und aus Benzol umkrystallisiert. Der Körper ist gelb und schmilzt bei 322°. Ausbeute 95% d. Th. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in Olivengrün übergeht, in Pyridin und Benzol gelb mit blauer Fluorescenz; schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

0,1319 g Subst.: 0,4113 g CO<sub>2</sub>, 0,0489 g H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>. — 4,831 mg Subst.: 15,025 mg CO<sub>2</sub>, 1,710 mg H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>. — 0,0154 g Subst.: in 0,1482 g Campher  $\Delta = 9,25^\circ$ .

C <sub>30</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 84,9	H 3,8	M=424
	Gef. „ 85,05, 84,82	„ 4,15, 3,96	M=449

#### Dihydroacephthalid (II)

1 g Acecyclon wurde mit 1,5 g Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid in Chlorbenzollösung 2 Stunden gekocht, wobei die blaue Farbe der Lösung allmählich in Gelb überging. Nachdem das Chlorbenzol abdestilliert war, konnte der gelbe Rückstand aus Ligroin (Sdp. 120—145°) umkrystallisiert werden.

<sup>1)</sup> Analyse von cand. chem. Gilfert, Bonn.

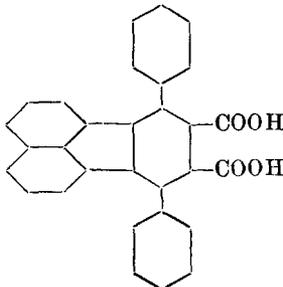
<sup>2)</sup> Analyse von Dr.-ing. A. Schoeller, Berlin.

Goldgelbe Blättchen vom Schmp. 256°<sup>1)</sup>. Ausbeute 1,2 g. Mit konz. Schwefelsäure gibt der Körper eine rote Halochromie. Durch Schmelzen ist er unter Gasentwicklung in das gelbe 2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthalsäureanhydrid vom Schmp. 322° überzuführen. Die Kondensation von Acecyclon mit Fumarsäure unter denselben Bedingungen führte zu dem gleichen Produkt, nur mußte 5—6 Stunden gekocht werden. Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Pyridin mit gelber Farbe, schwer löslich in Äther, Ligroin und Eisessig; unlöslich in Alkohol.

4,788 mg Subst.: 14,825 mg CO<sub>2</sub>, 1,840 mg H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>.

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 84,51 H 4,22 Gef. C 84,48 H 4,23

### 2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthalsäure



a) 4 g 2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthalsäureanhydrids wurden in 350—400 ccm Methylalkohol aufgeschlämmt und in der Siedehitze so lange Salzsäure eingeleitet, bis sich alles gelöst hatte, was ungefähr 2½ Stunden in Anspruch nahm. Dann wurde die Säure mit Wasser gefällt und aus Benzol umkristallisiert. Der gelbe Körper schmilzt bei 320°.

b) Zu demselben Produkt gelangte man, wenn man das Anhydrid in alkoholischer Natronlauge heiß löste und kurze Zeit kochte. Die Säure konnte mit Salzsäure ausgefällt werden. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Pyridin mit schwachgelber Farbe und blauer Fluorescenz; schwer löslich in Eisessig und Benzol und unlöslich in Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure gibt er eine gelbrote Halochromie.

<sup>1)</sup> Vgl. Diss. J. ter Horst, Bonn 1934.

<sup>2)</sup> Analyse von Dr. Schoeller, Berlin.

4,570 mg Subst.: 13,690 mg CO<sub>2</sub>, 1,820 mg H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>.

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 81,45 H 4,1 Gef. C 81,7 H 4,46

2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthalsäure-  
dimethylester (III<sub>s</sub>)

a) *Durch Kondensation des Acecyclons mit Acetylendicarbonsäureester*

3 g Acecyclon wurden mit 1 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester auf etwa 240° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther gewaschen, um unveränderten Ester zu lösen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die schwach gelbe Substanz schmilzt bei 242—243°.

b) *Durch Veresterung der 2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthalsäure mit Diazomethan*

Die Säure wurde in so viel heißem Alkohol gelöst, daß beim Abkühlen nichts auskrystallisierte und die Lösung bei Zimmertemperatur mit Diazomethanlösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr eintrat. Nach Einengen der Flüssigkeit fiel der Ester in glänzenden Schuppen vom Schmp. 242—243° aus. Er ist identisch mit dem aus Acecyclon und Acetylendicarbonsäureester dargestellten Produkt. Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression. Die Substanz löst sich leicht in Benzol, Eisessig und Pyridin, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure zeigt sie gelbrote, bald grünlich werdende Halochromie.

4,872 mg Subst.: 1,4565 mg CO<sub>2</sub>, 2,010 mg H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>. — 24,41 mg Subst.: 72,98 mg CO<sub>2</sub>, 10,44 mg H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>.

C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 81,7 H 4,68 Gef. C 81,53, 81,55 H 4,61, 4,78

2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthalsäureimid(III<sub>a</sub>)

In die Schmelze des Acephthalids wurde <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunde lang ein mäßiger Strom Ammoniak eingeleitet. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde zerkleinert und aus Benzol umkrystallisiert. Gelbe Krystalle vom Schmp. 330—331°. Die Ausbeute an Imid betrug 40% d. Th. Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin mit gelber Farbe, schwer löslich in Benzol, Äther und Eisessig, unlöslich in Alkohol und Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure zeigt sich eine orangefarbene Halochromie.

<sup>1)</sup> Analyse von Dr. Schoeller, Berlin.

<sup>2)</sup> Analyse von cand. chem. Pütter, Bonn.

0,0958 g Subst.: 0,2984 g CO<sub>2</sub>, 0,0360 g H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>. — 7,320 mg Subst.: 0,211 ccm N (19°, 751,5 mm)<sup>2)</sup>.

C <sub>30</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. C 85,1	H 4,0	N 3,31
	Gef. „ 84,95	„ 4,2	„ 3,33

2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthalsäureanilid  
(III b)

5 g Acephthalid wurden mit 3 g Anilin rückfließend erhitzt. Da nach kurzem Kochen der Kolbeninhalt erstarrte, wurden nochmals 3 g Anilin zugesetzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde erwärmt. Beim Erkalten wurde die Masse vollständig fest. Das überschüssige Anilin wurde mit verd. Salzsäure entfernt und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Schwachgelbe Krystalle vom Schmp. 334—335°. Die Ausbeute betrug 83 % d. Th. Der Körper löst sich mit gelber Farbe schwer in Benzol, Ligroin, Pyridin und Eisessig und ist unlöslich in Alkohol und Äther. Mit konz. Schwefelsäure zeigt er rote Halochromie.

3,375 mg Subst.: 0,095 ccm N<sub>2</sub> (24°, 747 mm)<sup>3)</sup>. — 0,1022 g Subst.: 2,45 ccm N<sub>2</sub> (19°, 752 mm)<sup>4)</sup>.

C <sub>36</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. N 2,81	Gef. N 3,18, 2,78
--	-------------	-------------------

2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphthylen)-phthaloperinon(IIIc)

Je 1 Mol Acephthalid und 1,8-Naphthylendiamin wurden im Salzbad und CO<sub>2</sub>-Strom zusammenschmolzen und so lange auf 250—300° erhitzt, bis die Schmelze eine rote Farbe angenommen hatte. Nach Auswaschen mit Alkohol und Umlösen aus Pyridin erhielt man rote Krystalle vom Schmp. 362°. Der Körper ist gut löslich in Benzol und Pyridin mit roter Farbe, schwerer in Äther, Eisessig und Ligroin und unlöslich in Alkohol. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit tieferer Farbe.

5,210 mg Subst.: 16,740 mg CO<sub>2</sub>, 1,790 mg H<sub>2</sub>O<sup>5)</sup>. — 0,1408 g Subst.: 6,35 ccm N<sub>2</sub> (20,5°, 761,5 mm)<sup>5)</sup>.

C <sub>40</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	Ber. C 87,9	H 4,0	N 5,1
	Gef. „ 87,63	„ 3,85	„ 5,24

<sup>1)</sup> Analyse von Frl. cand. chem. Walther.

<sup>2)</sup> Analyse von Frl. cand. chem. Hesse.

<sup>3)</sup> Analyse von Dr. Schoeller, Berlin.

<sup>4)</sup> Analyse von cand. chem. Pohl.

<sup>5)</sup> Analyse von cand. chem. Döring.

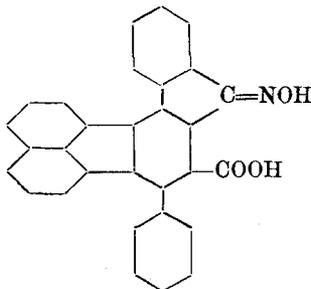
Fluorenon-5,6(1,8-naphthylen)-7-phenyl-  
8-carbonsäure (IV)

Eine Lösung von 1 Mol Acephthalid in Benzol wurde mit 4 Mol Aluminiumchlorid 2 Stunden rückfließend gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in verd. Salzsäure gegossen, wobei sich mit theoretischer Ausbeute eine gelbe Substanz ausschied. Das Reaktionsprodukt konnte in alkoholisch-wäßrigem Ammoniak gelöst und aus der heißen Lösung mit verd. Salzsäure als gelbe Nadelchen gefällt werden, die aus einem Gemisch von Nitrobenzol und Toluol umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt 341°. Der Körper ist löslich in Pyridin, schwerer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit dunkelbrauner Farbe.

4,671 mg Subst.: 14,485 mg CO<sub>2</sub>, 1,660 mg H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>.

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 84,89 H 3,77 Gef. C 84,61 H 3,97

Oxim der Fluorenon-5,6(1,8-naphthylen)-7-phenyl-  
8-carbonsäure



Die Fluorenoncarbonsäure wurde in verd. Pyridinlösung mit salzsaurem Hydroxylamin sowie etwas Natronlauge 1½ Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich gelbe Nadeln ab, deren Schmelzpunkt oberhalb 400° liegt. Der Körper ist löslich in Eisessig mit gelber Farbe, schwer löslich in Pyridin und unlöslich in Benzol, Alkohol, Äther und Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure zeigt er eine rote Halochromie.

5,956 mg Subst.: 0,165 ccm N<sub>2</sub> (17°, 751 mm)<sup>2)</sup>.

C<sub>30</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N Ber. N 3,19 Gef. N 3,22

<sup>1)</sup> Analyse von Dr. Schoeller, Berlin.

<sup>2)</sup> Analyse von Frl. cand. chem. Hesse.

## 7-Phenyl-5,6(1,8-naphthylen)-fluorenon (V)

Die Fluorenon-5,6(1,8-naphthylen)-7-phenyl-8-carbonsäure wurde im Kohlensäurestrom 10—15 Minuten im Salzbad auf 330—360° (Badetemperatur) erhitzt, wobei eine Gasentwicklung zu bemerken war. Das Reaktionsprodukt wurde in thio-phenfreiem Benzol gelöst und aus der Lösung mit etwas Petrol-äther braune, harzige Produkte gefällt. Nach dem Einengen des Benzols krystallisierten beim Erkalten gelbe Nadeln aus, die wiederholt aus Benzol umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt 239—240°. Das Produkt ist löslich in Benzol, Äther, Pyridin, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und unlöslich in Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine braunrötliche Halochromie.

28,80 mg Subst.: 96,43 mg CO<sub>2</sub>, 11,402 mg H<sub>2</sub>O.

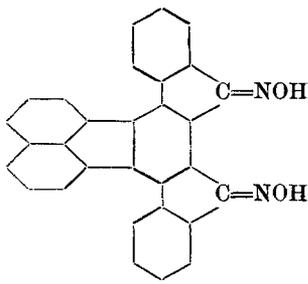
C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>O Ber. C 91,58 H 4,21 Gef. C 91,3 H 4,3

## 5,6(1,8-Naphthylen)-difluorenon (VI)

Das Acephthalid wurde in eine Schmelze von Aluminiumchlorid und Kochsalz (1:1) eingetragen und einige Zeit im Schmelzfluß gehalten. Die erkaltete, zerkleinerte, schwarze Masse wurde mit Wasser und Eis behandelt, getrocknet und mit Benzol ausgekocht, um unverändertes Anhydrid zu lösen. Nach dem Filtrieren konnte das dunkelrote Produkt aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden. Schmp. 351°. Der Körper löst sich schwer in den üblichen Lösungsmitteln, und zwar mit roter Farbe. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelbraun.

28,20 mg Subst.: 91,21 mg CO<sub>2</sub>, 9,03 mg H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>.

C<sub>30</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 88,67 H 3,4 Gef. C 88,21 H 3,55



## Di-oxim des 5,6(1,8-Naphthylen)-difluorenon

1 g Difluorenon wurde in verd. Pyridin mit Hydroxylamin-hydrochlorid und etwas Natronlauge auf dem Wasserbad erhitzt. Es schieden sich dunkelgelbe Nadeln ab, deren Schmelzpunkt über 400° liegt. Sie

<sup>1)</sup> Analyse von cand. chem. von Freyhold.

sind in heißem Pyridin mit gelber Farbe löslich, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

0,1248 g Subst.: 6,85 ccm N<sub>2</sub> (21°, 757 mm)<sup>1</sup>.

C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 6,42 Gef. N 6,3

#### 5,6(1,8-Naphthylen)-difluorenol (VII)

1 g Difluorenol wurde in Pyridin mit 3 ccm Eisessig und 2 g Zink so lange gekocht, bis die rote Farbe der Lösung in Gelb, grün fluorescierend, umgeschlagen war. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt ergab, aus Benzol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 245—246° (rote Schmelze). Der Körper läßt sich durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge wieder in das rote Difluorenol überführen. Er ist löslich in Benzol, Alkohol, Pyridin und Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin. Seine Lösung in heißer konz. Schwefelsäure ist braun.

4,537 mg Subst.: 14,605 mg CO<sub>2</sub>, 1,780 mg H<sub>2</sub>O<sup>2</sup>).

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 87,8 H 4,39 Gef. C 87,8 H 4,39

#### 5,6(1,8-Naphthylen)-difluoren (VIII)

Das 5,6(1,8-naphthylen)-difluorenol wurde mit Zink gut vermischt und in einem schwer schmelzbaren Glasrohr bis zur Rotglut erhitzt. Es destillierte ein gelber Körper ab, der aus Benzol umkrystallisiert werden konnte. Intensiv gelbe Nadeln vom Schmp. 299°. Der Körper löst sich in Pyridin und Benzol leicht mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Er ist schwer löslich in Eisessig und unlöslich in Alkohol und Äther. In heißer konz. Schwefelsäure löst er sich braun.

3,610 mg Subst.: 12,550 mg CO<sub>2</sub>, 1,620 mg H<sub>2</sub>O<sup>2</sup>).

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub> Ber. C 95,23 H 4,76 Gef. C 94,82 H 5,0

<sup>1</sup>) Analyse von cand. chem. Kükens.

<sup>2</sup>) Analyse von Dr. Schoeller, Berlin.