

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Die Oxydations- und Reduktionsprodukte des Tetracyclons

[Heteropolare. XXX¹⁾]

Von R. Pütter und W. Dilthey

(Eingegangen am 27. Juli 1937)

Im Laufe der letzten Jahre fanden W. Dilthey und Mitarbeiter²⁾ einfache Darstellungsmethoden für ungesättigte arylierte Fünfringketone. Seitdem ist diese Körperklasse wiederholt Gegenstand von Veröffentlichungen gewesen. Insbesondere liegen eingehende Untersuchungen über die Kondensationsfähigkeit mit ungesättigten Verbindungen nach Art der Diels-Alderschen Dien-Synthesen vor. Es wurde ein Weg gefunden, der es ermöglicht, zu hocharylierten Benzolabkömmlingen und Heterocyclen zu gelangen, so daß z. B. Hexaphenylbenzol, Tetraphenylthiophen und Pentaphenylpyridin³⁾ leicht zugänglich geworden sind.

In der vorliegenden Arbeit soll nun am Beispiel des Tetracyclons⁴⁾ gezeigt werden, daß aus ihm durch Oxydation 5- und 6-gliedrige Heterocyclen mit Sauerstoffringschluß erhalten werden können. Diese Versuche werfen auch auf einige Reduktionsprodukte des Tetracyclons ein neues Licht.

Triphenyl-benzoyl-furan

Bei der Oxydation des Tetracyclons (A)⁴⁾ mit Salpetersäure in Eisessig wird ein Körper erhalten, dem nach den

¹⁾ Heteropolare, XXVIII: dies. Journ. [2] 148, 53 (1937); XXIX: dies. Journ. [2] 149, 85 (1937).

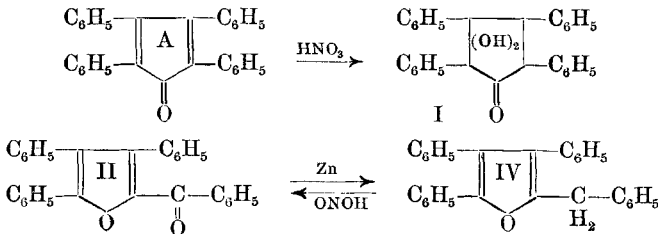
²⁾ Dies. Journ. [2] 143, 190 (1935), von wo aus die übrige Literatur zu finden ist.

³⁾ W. Dilthey u. Mitarb., Ber. 68, 1161 (1935).

⁴⁾ Tetraphenyl-cyclo-pentadienon.

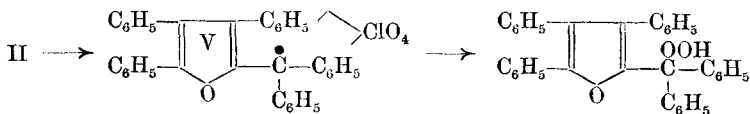
Analysenwerten die Summenformel $C_{29}H_{22}O_3$ zukommt und der nach der Methode von Zerewitinoff mit zwei aktiven Wasserstoffatomen reagiert. Eine Veresterung oder Methylierung gelang nicht. Der Körper erwies sich nämlich als sehr empfindlich gegenüber mancherlei Eingriffen. Besonders leicht wird eine Wasserabspaltung erzielt, die zu einer Verbindung vom Schmp. 166° führt, der die Summenformel $C_{29}H_{20}O_2$ und, wie zunächst gezeigt werden soll, die Formel (II) zukommt, während auf die Formel (I) erst später eingegangen werden soll.

Der Sauerstoffringschluß in (II) wurde durch Zinkstaubdestillation sichergestellt. Hierbei wird ein Sauerstoffatom nicht angegriffen, das andere aber ganz reduziert, so daß das Reduktionsprodukt $C_{29}H_{22}O$ als Triphenyl-benzyl-furan (IV) zu formulieren ist.



Das gleiche Produkt (IV) wird auch durch Reduktion von Triphenyl-benzoyl-furan (II) mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor erhalten. Oxydation von (IV) mit salpetriger Säure liefert (II) zurück.

Die Carbonylgruppe in (II) reagiert mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung eines Carbinols, dessen Perchlorat (V) vom Schmp. 267° in Eisessig mit intensiv blau-roter Farbe löst. Mit Perhydrol bildet sich aus diesem Perchlorat ein ziemlich beständiges Hydroperoxyd. Abbauprodukte konnten jedoch nicht isoliert werden.

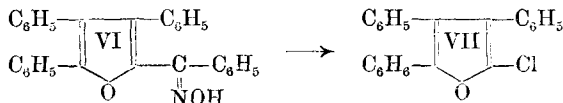


Die tiefe Farbe des Perchlorats ist leicht erklärlich, wenn es sich um ein Triaryl-carbenium-Salz handelt, in dem die Stelle eines Arylrestes durch den 3-fach phenylierten Furankern ver-

treten ist. Die durch die Grignard-Reaktion angreifbare Ketogruppe war dann bereits unmittelbar an zwei Ringe mit aromatischem Charakter gebunden.

Andere Ketonreagentien sprechen nur langsam an, so konnte ein Oxim (VI) nur nach langem Kochen mit einem sehr großen Überschuß an Hydroxylamin erhalten werden.

Die Beckmannsche Umlagerung dieses Oxims mit PCl_5 führte zu keinem bei normalem Verlauf zu erwartenden Produkt, sondern lieferte eine chlorhaltige Verbindung, die wohl der folgenden Formel (VII) entspricht:

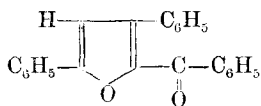


Aber die Tatsache, daß ein Rest $\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_5$ abgespalten wird, gibt immerhin Aufschluß über die Stellung der Ketogruppe.

Der Stellung am Furanring entsprechend, erwies sich das Chloratom in (VII) als reaktionsträge. Ein Umsatz wurde auch nach mehrstündigem Kochen mit Silberacetat in Eisessig nicht beobachtet.

Die Folgerung aus den experimentellen Belegen, daß ein Benzoylrest unmittelbar an einen Sauerstoffring mit aromatischem Charakter gebunden ist, führt — bei Berücksichtigung der Analysenwerte und der Darstellungsweise — zwangsläufig zur Formulierung (II) für den Körper $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

Eine ähnliche Verbindung, nämlich das 2,4-Diphenyl-5-benzoyl-furan, ist bereits in der Literatur beschrieben¹⁾:



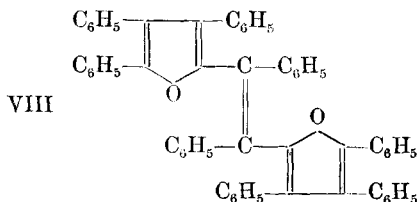
Da diese Verbindung auf einem ganz anderen Wege erhalten wurde, war es von Interesse, die dort beschriebenen Eigenschaften mit denen der Verbindung (II) zu vergleichen. Hierbei mußte der relativ hohe Schmelzpunkt einer Verbindung auffallen, die E. P. Kohler durch Reduktion des Diphenylbenzoyl-furans mit Zinkstaub in Eisessig erhalten und als 2,4-Diphenyl-benzyl-furan formuliert hatte:

¹⁾ E. P. Kohler u. W. N. Jones, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1253 (1919).

	Schmelzpunkt
2,4-Diphenyl-benzoyl-furan	118°
2,3,4-Triphenyl-5-benzoyl-furan	165°
Oxim des 2,4-Diphenyl-5-benzoyl-furan	152°
Oxim des 2,3,4-Triphenyl-5-benzoyl-furan	230°
2,4-Diphenyl-5-benzyl-furan (gelb).	193°! (Köhler)
2,3,4-Triphenyl-5-benzyl-furan (IV) (farbl.)	162°

Es zeigte sich nun, daß bei der Reduktion des Triphenyl-benzoyl-furans (II) mit Zinkstaub und Eisessig nicht etwa das Triphenyl-benzyl-furan (IV) erhalten wird, sondern statt dessen ein leuchtend gelber Körper vom Schmp. 234° entsteht, der in siedendem Eisessig sehr schwer löslich ist und mit konz. Schwefelsäure grüne Halochromie zeigt. Die Molekulargewichtsbestimmung in Campher nach Rast ergab einen Wert (772), der auf ein bimolekulares Produkt stimmt. Ein anderes Reduktionsprodukt wird auch dann nicht erhalten, wenn man mit amalgamiertem Zink in HCl-Eisessig reduziert.

Die charakteristische Färbung läßt vermuten, daß die Verknüpfung zweier Moleküle über eine Äthylenbindung zustande kommt. — Mit den Analysenwerten steht die Formel (VIII) in guter Übereinstimmung:



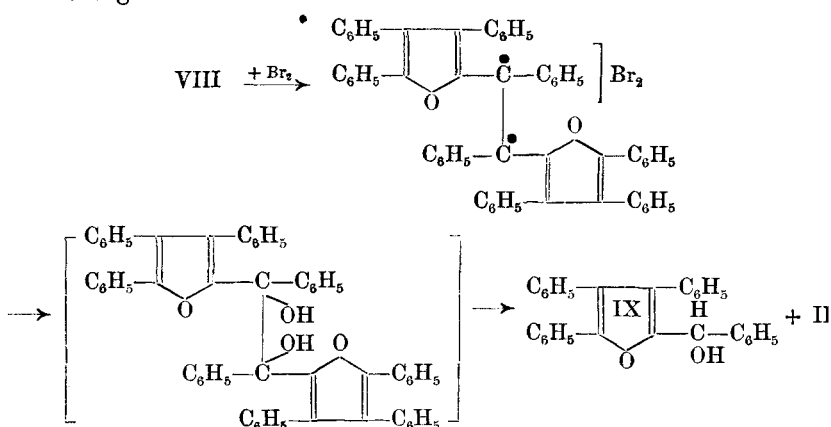
(Für die Verbindung (VIII) ist eine Cis-Formel ebenfalls möglich.)

Der Körper wird demnach als ein Tetraaryl-äthylen aufgefaßt¹⁾. — Die starke Farbvertiefung, die der Triphenyl-furanyl-Rest bedingt, trat bereits bei dem Perchlorat (V) in Erscheinung.

Mit Brom in Chloroform gibt (VIII) eine intensiv olivgrüne Färbung, die bei Zusatz von Alkohol verschwindet, während alsbald Triphenyl-benzoyl-furan (II) auskristallisiert. — Die Grünfärbung kann durch eine ionoide Addition des Broms

¹⁾ Der Köhlersche Körper ist wahrscheinlich auch ein Äthylen.

an die Doppelbindung erklärt werden. Das Verschwinden der Farbe bei Zusatz von Alkohol beruht wohl auf Hydrolyse, bei welcher Tetraaryl-pinakon entstehen kann, das dann einer Spaltung unter Disproportionierung unterliegt. Außer (II) wäre demnach noch ein sekundärer Alkohol (IX) zu erwarten, der bisher jedoch als Reaktionsprodukt bei dieser Disproportionierung nicht gefaßt werden konnte:

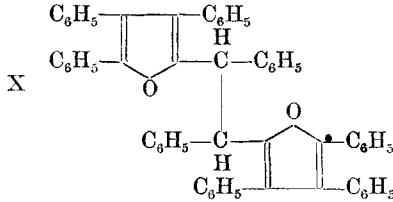


Die präparative Darstellung von (IX) gelingt indessen leicht durch Reduktion des Triphenyl-benzoyl-furans mit Natrium- oder Aluminiumamalgam in alkoholischer Kalilauge. Zur Charakterisierung wurde das Acetylderivat dargestellt.

Die Reaktion des 1,2-Di-triphenylfuranyl-stilbens (VIII) mit Brom erinnert an ein ähnliches Verhalten einer Verbindung, die W. Dilthey, W. Braun und O. Trösken¹⁾ durch katalytische Reduktion der farblosen Vorstufe des Tetracyclons erhielten, und für die bisher eine richtige Formulierung noch ausstand. Nach den Analysenwerten und der Molekulargewichtsbestimmung zu urteilen, kommt die Summenformel $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{O}_2$ in Frage. — Gibt man zu der Lösung dieser Verbindung in Chloroform Brom, so tritt auch hier tiefe Grünfärbung auf; in völliger Übereinstimmung mit der oben beschriebenen Reaktion wird durch Alkoholzusatz Entfärbung bewirkt und schließlich Triphenyl-benzoyl-furan (II) als Reaktionsprodukt erhalten. Dagegen macht sich, im Gegensatz zu oben, hier

¹⁾ Dies. Journ. [2] 139, 1 (1933).

eine deutliche Bromwasserstoff-Entwicklung bemerkbar. Diese Gegenüberstellung legt für die fragliche Verbindung die Formel (X) nahe:



Die Zinkstaubdestillation von (X) liefert Triphenyl-benzylfuran (IV).

Es gelang bisher nicht, (VIII) zu (X) zu reduzieren, die Äthylenbindung in (VIII) ist, wie zu erwarten, reaktionsträge. Jodwasserstoff und roter Phosphor oder Natriumamalgam in Propylalkohol wirkten nicht ein. Aber auch ein Versuch, katalytisch Wasserstoff anzulagern, blieb erfolglos. Hingegen ließ sich (X) durch Dehydrierung mit SeO₂ in (VIII) überführen und so der Zusammenhang sicherstellen.

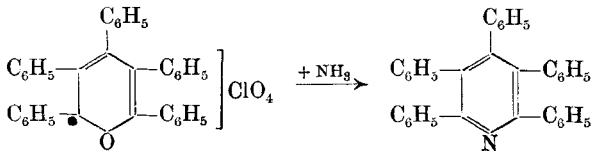
Tetraphenyl-pyron

Aus der Eisessigmutterlauge der Oxydation des Tetra-cyclons mit Salpetersäure krystallisiert nach einigen Tagen ein Körper aus, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 165°, dem Schmelzpunkt des Triphenyl-benzoylfurans, liegt, diesem auch in der Krystallform durchaus ähnlich sieht und die gleiche Summenformel C₂₀H₂₀O₂ hat. Ein Mischschmelzpunkt beider Substanzen zeigt jedoch starke Depression.

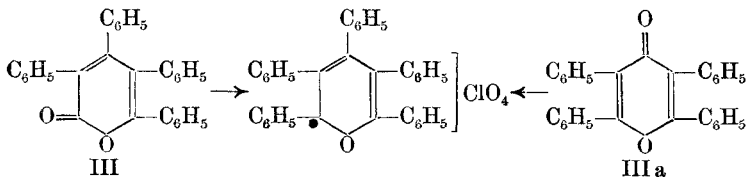
Es bot keine Schwierigkeit, diese Verbindung zu klassifizieren: Bei der Kondensation mit Phenylmagnesiumbromid kann durch Überchlorsäure ein gelbes Perchlorat vom Schmelzpunkt 295° isoliert werden. Die Vermutung, daß es sich hierbei um das von W. Dilthey¹⁾ beschriebene Pentaphenyl-pyreniumperchlorat vom gleichen Schmelzpunkt handle, bestätigte sich. Ein Mischschmelzpunkt mit diesem wurde zwar nicht ausgeführt, jedoch ist der leichte Übergang in das entsprechende

¹⁾ Dies. Journ. [2] 104, 32 (1922).

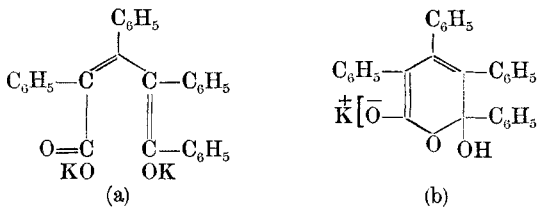
Pentaphenyl-pyridin beim Behandeln mit Ammoniak wohl als beweiskräftig genug anzusehen (Mischprobe).



Ein α - und ein γ -Pyron, (III) und (IIIa), die der gefundenen Summenformel entsprechen, lassen beide die Bildung des Pentaphenyl-pyrenium-Salzes nach der erwähnten Methode erwarten:



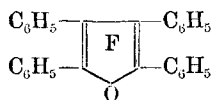
Die Bildung eines Körpers von der Formel (III a) durch Oxydation des Tetracyclons erscheint unwahrscheinlich. — Eine Verbindung (III) sollte mit Alkali durch Verseifung des Lactons zur Salzbildung befähigt sein. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Pyron tritt fast momentan intensive Orangefärbung auf. Ein Kaliumsalz konnte jedoch bisher nicht gefaßt werden. Durch Einleiten von CO_2 wird die Lösung entfärbt, und bald krystallisiert das Pyron wieder aus. Das Auftreten einer Färbung könnte mit der Bildung eines Enolats (a) erklärt werden:



Hiergegen spricht allerdings, daß die größte Farbintensität nicht erst nach einiger Zeit — also nach vorangegangener Verseifung — sondern sofort auftritt. Eine bessere Deutung gibt daher vielleicht die Schreibweise (b).

Kochen mit Alkali führt zu Produkten, aus denen das Pyron nicht wiedergewonnen werden kann.

Entscheidend für die Formulierung als α -Pyron (III) ist der glatte Übergang in Lepiden (Tetraphenyl-furan F) beim trockenen Erhitzen mit Natronkalk:



Für die präparative Darstellung des Tetraphenyl-pyrons am besten geeignet ist die Oxydation des Tetracyclons mit Perhydrol in Eisessig/Essigsäureanhydrid (Peressigsäure).

Sehr glatt läßt sich das Pyron aber auch über die Halogenderivate des Tetracyclons erhalten, die daher an dieser Stelle besprochen werden sollen.

Halogenaddukte des Tetracyclons

Ein Dichlorid $C_{29}H_{20}OCl_2$ vom Schmp. 188° wurde von E. Bergmann und A. Bondi¹⁾ durch Zusammenschmelzen des Tetracyclons (A) mit Phosphorpentachlorid dargestellt, ein Ersatz des Sauerstoffs der Ketogruppe tritt hierbei also nicht ein. W. Dilthey und F. Quint²⁾ kamen zu einem Dibromid $C_{29}H_{20}OBr_2$ vom Schmp. 169° durch Zusatz der berechneten Menge Brom zur Lösung des Ketons in Toluol. Durch Einwirkung von Chlor auf Tetracyclon in der Kälte entsteht nun nicht etwa das Dichlorid von Bergmann und Bondi, sondern eine Verbindung gleicher Zusammensetzung, die jedoch bei 206° schmilzt.

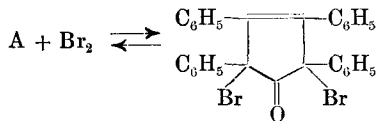
Von diesen drei Halogenverbindungen ließ sich keine in Dioxy-tetraphenyl-cyclo-pentenon (I) überführen. Die ungewöhnlich lockere Bindung des Halogens hat zur Folge, daß statt einer Verseifung leicht Rückbildung des Tetracyclons eintritt, eine Reaktion, die beim Behandeln mit Alkali, mit Silberoxyd, durch bloßes Erhitzen und auch durch Lösen in konz. Schwefelsäure, wobei freies Halogen am Geruch festzustellen ist, sich abspielt.

Die Dihalogenide setzen in Acetonlösung aus Kaliumjodid Jod in Freiheit. Hierbei reagieren die beiden Dichloride langsamer als das Dibromid. Das letztere steht bereits in kalter

¹⁾ Ber. **63**, 1173 (1930).

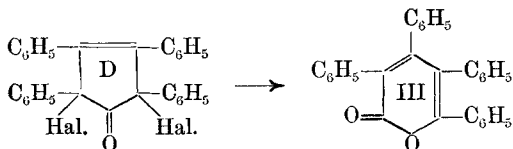
²⁾ Dies. Journ. [2] **128**, 148 (1930).

Eisessig- oder Benzollösung im Gleichgewicht mit den Zerfallprodukten, wie man an der auftretenden Rotfärbung erkennen kann. Selbst die trockene Substanz gibt bei Zimmertemperatur allmählich Brom ab unter Rückbildung des roten Ketons.

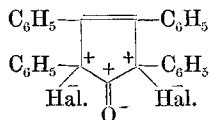


Die Stellung der Halogenatome — ob 2,5 oder 2,3 — ist noch offen. Ebenso wenig läßt sich sagen, ob die beiden Chloride sich dadurch unterscheiden, daß einmal 2,3-, das andere Mal 2,5-Addition stattgefunden hat; denn auch bei einer Stellung an denselben C-Atomen sind noch zwei isomere Formen denkbar, die, ihrem sterischen Aufbau entsprechend, als cis- oder trans-Formen aufzufassen wären.

Eine interessante Reaktion wurde festgestellt beim Versuch, die Halogenatome durch Acetatreste zu ersetzen. Beim Behandeln mit Silberacetat in Eisessig gehen sowohl das Dibromid als auch die beiden Dichloride über in Tetraphenylpyron (III). Bisher gelang es nie, hierbei Zwischenprodukte zu fassen. Die Ausbeuten sind nahezu theoretisch.

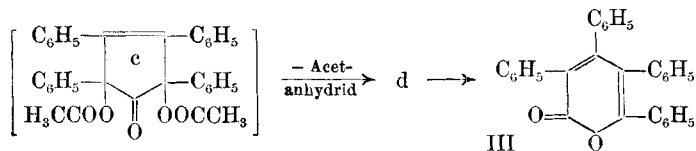


Eine Erklärung für dieses anormale Verhalten findet man vielleicht, wenn man für die nicht faßbaren Diacetylderivate (c) eine ähnliche Unbeständigkeit annimmt wie für die Halogenide. In beiden Fällen ist die geringe Haftfestigkeit der negativen Substituenten vielleicht bedingt durch die gleichsinnige Induktion der substituierten C-Atome:

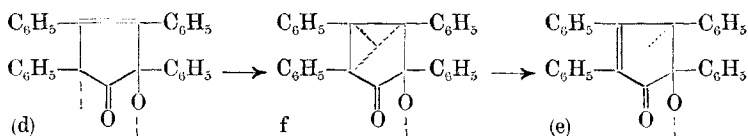


Bei den Essigesterderivaten erfolgt keine Rückbildung des Tetracyclons. Die Abspaltung eines Säurerestes, die der Bildung

von freiem Halogen entspricht, erfolgt nur einseitig. Durch Vereinigung mit dem anderen Acetylrest zu Essigsäureanhydrid entsteht ein „1-4“-Diradikal¹⁾, dessen Stabilisierung zum Pyron (III) verständlich ist.



Diese Deutung des Reaktionsverlaufs würde sich nicht auf ein 2,5-Dihalogen-tetracyclon beschränken, sondern ebenso gut die Pyronbildung bei 2,3-Stellung der Halogenatome erklären, da die Zwischenstufe (d) mit der von der 2,3-Stellung der Acetatreste aus erreichbaren Radikalform (e) durch Verschiebung der Lückenbindung (f) gleich wird. Bezüglich einer Acetalform vgl. weiter unten.



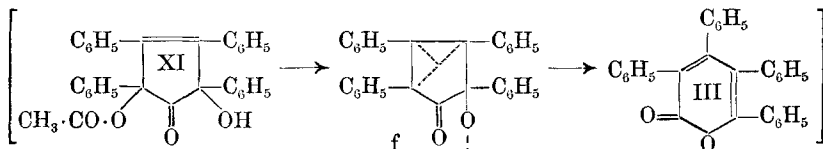
Verschiedentlich wurde das Pyron in einer Form erhalten, die bei 158° schmilzt. Der Schmelzpunkt blieb auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren unverändert. Die Mischung mit dem normalen Produkt zeigt dessen Schmelzpunkt von 166°. Bei langsamem Erhitzen tritt die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes auf: Die Substanz erstarrt wieder bei 160—162°, um bei 166° erneut zu schmelzen. — Die Analysenwerte beider Formen stimmen auf das Pyron.

Dioxy-tetraphenyl-cyclo-pentenon

Das Tetraphenyl-pyron wurde auch erhalten beim Versuch, das Oxydationsprodukt (I) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren. Daneben wurde Triphenyl-benzoyl-furan erhalten. — Ein einheitlicher Reaktionsverlauf spielt sich ab bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf (I) in der Kälte bei tagelangem Stehen. In diesem Fall wird ein Acetylrest

¹⁾ Vgl. Criegee, Ber. 68, 665 (1935).

eingeführt. In prächtigen Krystallen wird eine Verbindung $C_{31}H_{24}O_4$ (XI) erhalten, die durch Einleiten von HCl-Gas in methyalkoholischer Lösung in Tetraphenyl-pyron übergeht.

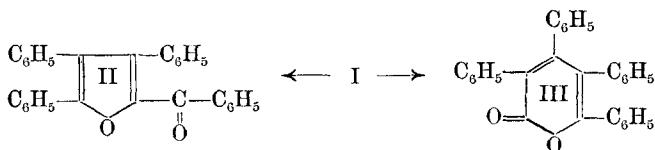


Auf Grund der bisher angeführten Ergebnisse lassen sich gewisse Schlüsse ziehen betreffs der Formulierung des Oxydationsproduktes (I).

Charakteristisch für diese Verbindung ist der Übergang einerseits in Triphenyl-benzoyl-furan, der erfolgt durch

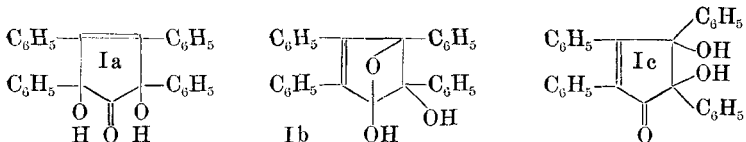
1. Einleiten von HCl-Gas in die Aufschlemmung von (I) in Äther. Hierbei tritt vorübergehend schwache Grünfärbung auf.
2. Durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure: Tiefere Grünfärbung.
3. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge: Vorübergehend Rotfärbung.
4. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt: Vorübergehend Rotfärbung,

andererseits der oben geschilderte Übergang in Tetraphenyl-pyron:



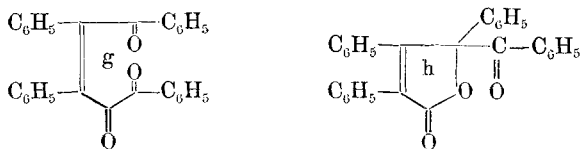
Die Frage, ob für (I) der isocyclische Fünfring noch anzunehmen ist, kann somit beantwortet werden. — Die Umlagerungen zu (II) und (III) setzen offenbar die Spaltung des Kohlenstoffringes an verschiedenen Stellen voraus, und zwar in der Stellung 2, 3 beim Übergang in (II), während die Bildung des Pyrons sich nur durch Ringsprengung zwischen 1 und 2 vollziehen kann. Das Oxydationsprodukt (I) als Ausgangssubstanz für beide Körper dürfte demnach den isocyclischen Ring noch enthalten, zumal da eine Umwandlung von (II) in (III) oder umgekehrt nie beobachtet wurde.

Die Unterbringung der zwei OH-Gruppen, die nach der Analyse und der Zerewitinoff-Bestimmung vorhanden sind, kann entsprechend folgenden Formeln geschehen:

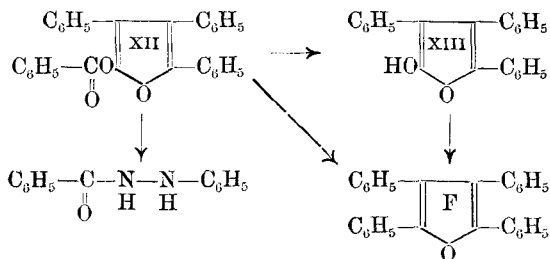


Einer Erläuterung bedarf nun die Formel (Ib). Sie ist eine Halbacetalform von (Ic) und kann nach Umlagerung als eine Übergangsform von (Ia) nach (Ic) aufgefaßt werden. Sie enthält bereits den Furanring und ist somit besonders gut geeignet, die Bildung der Furanderivate zu deuten und einen Übergang zur Formulierung der Vorstufe (Hydrat) des Tetracyclons, vgl. nachstehend, zu bieten.

Die Stellung der OH-Gruppen sollte zunächst durch Prüfung des Verhaltens von (I) gegen Bleitetraacetat nach Criegee ermittelt werden.



Tatsächlich wurde eine Einwirkung von Bleitetraacetat beobachtet. In 80%iger Ausbeute wurden große, farblose Krystalle vom Schmp. 114° erhalten, deren Analysenwerte auf die Formeln (g) oder (h) auch stimmten. Formel (g) aus (Ic) folgend scheidet jedoch von vornherein aus, da diese Verbindung als 1,2-Diketon farbig sein müßte; ein Körper (h) aus (Ib) folgend könnte zwar vorliegen, jedoch ergaben nähere



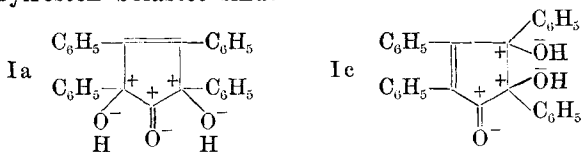
Untersuchungen, daß das Oxydationsprodukt mit großer Wahrscheinlichkeit als der Benzoesäureester des 2-Oxy-Triphenylfurans (XII) aufzufassen ist, denn durch Alkali oder Säuren tritt leicht Verseifung ein, und es wird, nach den Analysenwerten zu schließen, 2-Oxy-triphenyl-furan — bzw. die entsprechende Lacton- oder Ketonform — erhalten.

Auch der Benzoesäurerest läßt sich direkt nachweisen, indem man mit Phenylhydrazin behandelt. Es bildet sich dann s.-Phenyl-benzoyl-hydrazin, das leicht isoliert werden kann.

Bei der Behandlung des Esters (XII) und des Furans (XIII) mit Phenylmagnesiumbromid entsteht Tetraphenyl-furan (F). Eine endgültige Entscheidung zugunsten einer der drei Formeln (Ia—c) bietet der Verlauf der Oxydation also nicht.

**Der Reaktionsmechanismus bei den Umlagerungen
des Dioxy-tetraphenyl-cyclo-pentenons.**

Das labile Verhalten des oxydierten oder halogenierten Tetracylons findet vielleicht eine allgemeine Erklärung durch die Nachbarstellung positiverer C-Atome, die außerdem noch mit Arylresten belastet sind:

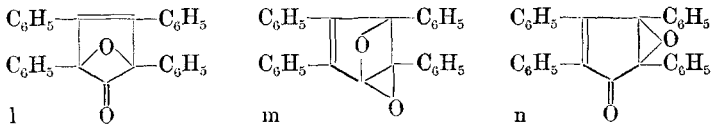


(Eine Spaltung oder Umlagerung wird bei ähnlichen Verbindungen sehr häufig gefunden.)

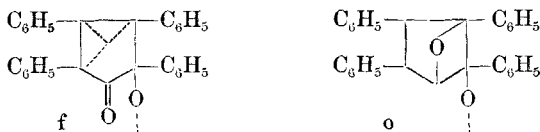
Für den Weg der jeweiligen Reaktion, die entweder zum Benzoylfuran oder zum Pyron führt, ist dadurch jedoch kein Hinweis gegeben.

Die Bildung des Triphenyl-benzoyl-furans (II) aus (I) ist wohl nicht einheitlich zu erklären, sondern verlangt — entsprechend den verschiedenen Reaktionsbedingungen — auch jeweils andere Zwischenstufen. Zu einem solchen Schluß zwingen schon die verschiedenartigen Färbungen, die bei den einzelnen Reaktionen auftreten, wobei aber nicht zu übersehen ist, daß (I) in heißem Acetanhydrid in beide Heterocyclen übergeht. Die verschiedenen radikalartigen Zwischenstufen, die bei diesen Umwandlungen entstehen könnten, sind, ausgehend von den

drei Formeln (Ia—c) in der Dissertation des einen von uns, eingehend besprochen. Unter der wohl in den meisten Fällen zutreffenden Annahme, daß der erste Schritt in einer Wasserabspaltung zwischen den beiden OH-Gruppen besteht, ergeben sich von den drei Formeln (Ia—c) aus die Oxidokörper l, m, n.



In der Radikalform geschrieben lassen sich l und n zu dem gleichen Radikal f umformen, von dem aus die Bildung

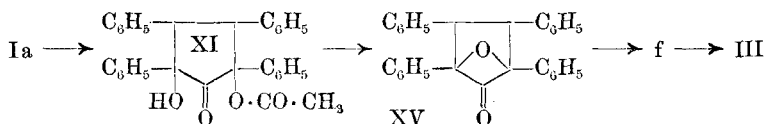


des Tetraphenylpyrons ohne weiteres durch Ringerweiterung mittels des Sauerstoffs zwischen C_1 und C_2 gegeben ist, während die Stabilisierung zum Benzoylfuran erst nach Ringsprengung zwischen C_2 und C_3 usw. erfolgen kann. Es wurde deshalb zunächst angenommen, daß alle Reaktionen zunächst über das Radikal f verlaufen würden, das sich je nach den Versuchsbedingungen zum Pyron oder Benzoylfuran stabilisiert.

Nun hat aber, wie nachstehend in dem Abschnitt über die Vorstufe des Tetracyclons beschrieben, die Chlorierung dieser Vorstufe zu einem Oxidokörper geführt, der sich nur in Tetraphenylpyron, nicht aber in Benzoyltriphenylfuran verwandeln läßt. Sucht man, dem Experiment Rechnung tragend, diesem Oxidokörper eine der drei Formeln l, m oder n beizulegen, so findet man wohl am passendsten Formel l, womit dann der Dioxykörper Formel (Ia) erhalte. Formel n für den Oxidokörper und damit (Ic) für den Dioxykörper wären aber hierbei nicht auszuschließen, unwahrscheinlich wird nur, daß, wenn Formel (Ia) für die Verwandlungen in das Pyron angenommen wird, (Ic) für den Übergang in Benzoylfuran herangezogen werden kann.

Zu folgern wäre vielmehr, daß die Umwandlung des Dioxykörpers in das Pyron der normale Vorgang sei, während die Verwandlung zum Benzoylfuran eine Umlagerung voraus-

setzt. Wenn es gelingen könnte, die OH-Gruppen vor dieser Umlagerung, die man mit der Pinakolinumlagerung vergleichen und welche in der Hitze, mit alkoholischem Alkali oder Chlorwasserstoff, bewirkt werden könnte, zu schützen, dann müßte (I) auf die gleiche Weise in (III) verwandelt werden können, wie es in (II) übergeführt werden kann. In Betracht kam hier in erster Linie die Acetylierung. Nun ist vorn gesagt, daß bei dem Versuch, in heißem Acetanhydrid beide OH-Gruppen zu acetylieren, bereits Umwandlung eintritt. Die Tatsache jedoch, daß hierbei Furan und Pyron nebeneinander entstehen, zeigte, daß man wohl auf dem richtigen Wege war. Denn als man nun die Acetylierung in ganz sanfter Weise — durch längeres Aufbewahren mit Acetanhydrid in Pyridinlösung bei Zimmerwärme — durchführte, ergab sich zwar nur die Aufnahme einer Acetylgruppe, aber diese genügte als Schutz gegen die Umlagerung, denn beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Methanollösung, also unter denselben Bedingungen, unter denen der Dioxykörper glatt das Furan gibt, entstand hier nur Tetraphenylpyron (III). Damit ist wohl gezeigt, daß das Radikal f nur für den Übergang in das Pyron, nicht aber in das Benzoylfuran in Frage kommt. Folgende Formulierung soll den Übergang von (Ia) nach (III) versinnbildlichen:

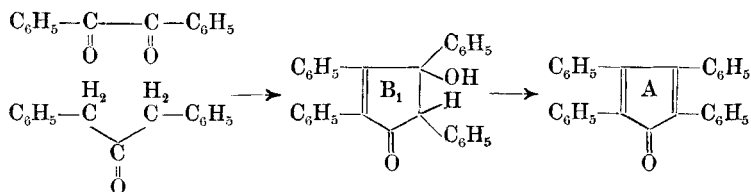


Als Umlagerungsprodukt von (Ia) auf dem Wege zum Benzoyltriphenylfuran erscheint vorläufig die Halbacetalformel (Ib) mit dem Radikal o als einleuchtendste Auffassung.

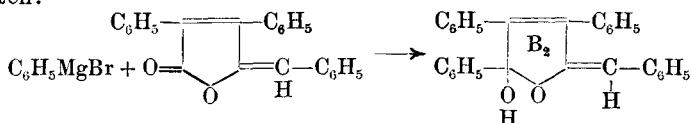
Die farblose Vorstufe des Tetracyclons

Als einfachste Darstellungsmethode für das Tetracyclon (A) wurde von W. Dilthey und F. Quint¹⁾ die Kondensation von Benzil mit Dibenzylketon gefunden. Die Reaktion verläuft über ein farbloses Zwischenprodukt (B₁), das man beim Arbeiten in der Kälte fassen kann. Es unterscheidet sich vom Endprodukt in der Summenformel um eine Molekel Wasser:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 128, 146 (1930).



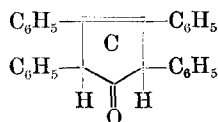
Dieser gleiche Körper wurde von A. Löwenbein und G. Ulich¹⁾ auf einem anderen, hier kurz skizzierten Weg erhalten:



Dem jeweiligen Reaktionsgang entsprechend, stehen für diese Verbindung zwei verschiedene Formeln, (B₁) und (B₂) zur Diskussion. Auch das Verhalten der Verbindung findet einmal in der Schreibweise (B₁), bei anderen Reaktionen dagegen durch Benutzung der Formel (B₂) eine bessere Deutung.

Für (B₁) spricht vor allem der leichte Übergang in (A) unter Wasseraustritt, der durch kurzes Kochen mit Alkali oder mit Säuren in alkoholischer Lösung glatt bewirkt wird. Auch Erhitzen auf etwa 200° hat dasselbe Ergebnis.

Weiterhin führt die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig zu Tetraphenyl-cyclo-pentenon (C):



(Es sei dahingestellt, ob die Stellung der Wasserstoffatome in 2,5- oder 2,3-Stellung richtig ist.)

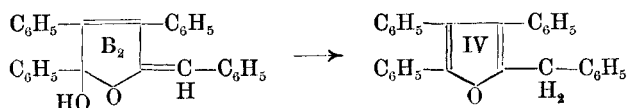
(C) wird auch bei der Reduktion von (A) erhalten, wodurch also die Existenz des Kohlenstoffringes sichergestellt ist, da kaum anzunehmen ist, daß die Vorstufe (B₂) zuerst Wasser abspaltet und in das rote Keton (A) übergeht, welches dann erst reduziert wird. Beim Kochen der Vorstufe in Eisessig findet wohl allmählich Bildung von (A) statt, wie an der Rotfärbung der Lösung zu erkennen ist, jedoch viel zu langsam

¹⁾ Ber. 58, 2662 (1925).

im Verhältnis zur Reduktion. — Schließlich kann man aber auch diese Möglichkeit ganz ausschließen, indem man bei der Reduktion nur auf 40—50° erwärmt; auch dann gelangt man zum gleichen Reduktionsprodukt (C).

Aber auch zugunsten der Formulierung (B₂) lassen sich Tatsachen anführen, die scheinbar nicht in Einklang zu bringen sind mit der Formulierung (B₁). Von einer Verbindung (B₁) wäre zu erwarten, daß sie durch ihre Ketogruppe zur Kondensation mit Grignard-Reagenzien befähigt sein müsse. Beim Versetzen mit einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid tritt zwar eine Reaktion unter Aufsieden des Äthers ein, eine Kondensation wurde jedoch entsprechend den Angaben von Löwenbein und Ulich niemals beobachtet: Man kann die Lösung noch so lange aufbewahren — ein Ansatz stand 7 Wochen —, immer wird beim Zersetzen mit Eis das Ausgangsmaterial zurückgewonnen. — Die Formel (B₂) von Löwenbein und Ulich würde dieses Verhalten ohne weiteres erklären. Das Ausbleiben einer Kondensation kann aber darauf beruhen, daß (B₁) sich gegenüber Phenylmagnesiumbromid in der Enolform verhält.

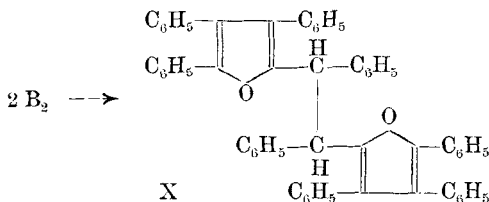
Wenn (B₂) zutreffen würde, wäre bei der katalytischen Reduktion der Vorstufe als normaler Verlauf eine Wasserstoffanlagerung an die Enden des konjugierten Systems vorauszusehen. Unter Wasserabspaltung könnte sich der beständige Furanring bilden, so daß als Endprodukt Triphenyl-benzylfuran (IV) zu erwarten wäre:



Bei Verwendung von Palladium als Katalysator nimmt die Reaktion tatsächlich diesen Verlauf. Der von W. Dilthey und W. Braun¹⁾ auf diesem Wege erhaltene Körper vom Schmp. 163° erwies sich als identisch mit dem im Verlauf dieser Arbeit auf andere Weise dargestellten Triphenyl-benzylfuran, dessen Konstitution als solches sichergestellt werden konnte.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 139, 15 (1933).

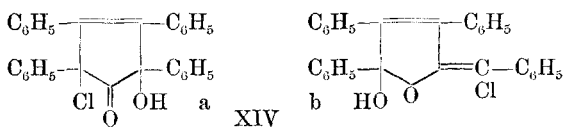
Im Sinne der Formel (B₂) läßt sich auch das bimolekulare Reduktionsprodukt (X) auswerten:



Soweit mögen also die experimentellen Befunde dazu führen, der Formel (B₂) den Vorzug zu geben. Es wäre jedoch falsch, die Gründe, die für (B₁) sprechen, außer acht zu lassen und (B₂) als allein zutreffend zu bezeichnen.

In diesem Zusammenhang sei die Chlorierung der Vorstufe (B) beschrieben. Bei dieser Reaktion ist eine Umwandlung in Tetracyclon (A) als erste Phase ausgeschlossen, da dieses ein Dichlorid liefern würde, während tatsächlich ein Monochlorid C₂₉H₂₁O₂Cl entsteht. Besonders interessant ist daher, daß für diese Verbindung der isocyclische Fünfring als erwiesen erscheint.

Den Überlegungen über die Formulierung des Ausgangsproduktes entsprechend, wurden aber auch für das Chlorderivat zwei Formeln in Betracht gezogen:

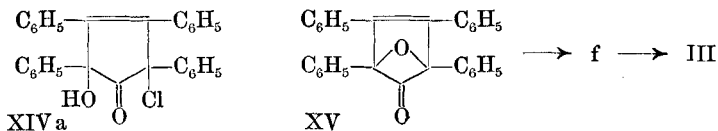


Versuche, Chlor durch einen Acetatrest oder durch eine OH-Gruppe zu ersetzen und so evtl. zu Dioxy-tetraphenylcyclopentenon zu gelangen, zeigten zwar, daß das Chlor keineswegs reaktionsträge ist, wie es die Stellung an einer Äthylenlücke verlangen würde, führten im Endergebnis aber auch nicht zu Produkten, die bei einer einfachen Substitution auftreten müßten.

Silberacetat bewirkt wie bei den Dihalogeniden des Tetracyclons sehr glatte Umwandlung zum Tetraphenylpyron (III).

Alkoholische Kalilauge liefert ein rotbraunes Harz, aus dem in etwa 20%iger Ausbeute Tetracyclon isoliert werden kann.

Durch Natriumcarbonat wird HCl abgespalten. Dementsprechend kann das blaßgelbe Reaktionsprodukt als Oxidokörper (XIV) aufgefaßt werden:

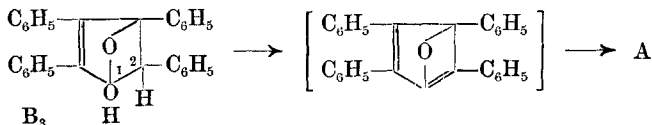


Diese Verbindung (XV) ist sehr lichtempfindlich und färbt sich schon bei künstlichem Licht schnell rot¹⁾. Im Dunkeln verschwindet die Färbung wieder. Der Prozeß verläuft jedoch nicht reversibel: Durch längeres Belichten einer Lösung der Substanz in Aceton entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute Tetraphenyl-pyron. — Die gleiche Umlagerung erzielt man ebenfalls sehr glatt durch Erhitzen auf 150°, wobei sich die Schmelze rot färbt, und durch Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung von (XIV).

Aus diesen Umwandlungen des Monochlorids in das Pyron geht hervor, daß für das erstere die Formel (XIVa) vorzuziehen ist, da (XIVb) offenbar bei einer solchen Umlagerung eine unwahrscheinliche Folge von Reaktionen durchlaufen müßte. — Es bildet sich also aus dem Oxidokörper (XV) unter denselben Bedingungen das Pyron, unter denen aus dem Dioxykörper (I) das Benzoylfuran entsteht. Daraus wäre zu schließen, daß Dioxykörper und Äthylenoxyd strukturell nicht zueinander gehören, d. h. wenn für das Dioxytetracyclon (Ic) die 2,3-Stellung der OH-Gruppen oder die Acetalform (Ib) angenommen wird, müßte für den Oxidokörper, ebenso wie für das Oxychlorid (XIV) 2,5-Bindung wie bei den Dichloriden usw. vorliegen.

Für die Formulierung der Vorstufe des Tetracyclons erscheint eine Halbacetalformel (B₃) als Kompromißlösung. Die Bildung des Tetracyclons aus (B₃) ist 1. erklärlich aus vorheriger Umlagerung in (B₁) oder 2. die Wasserabspaltung findet statt zwischen C₁ und C₂. Die entstandene Äthylenlücke erfordert Anordnung der Liganden von C₁ und C₂ in einer gemeinsamen Ebene. Der Sauerstoff-Vierring, der offenbar nur bei räumlicher Anordnung hinreichend geringe Spannungen aufweist, um existieren zu können, wird daher gesprengt:

¹⁾ Dieser rote Körper könnte das Radikal f sein. Vgl. S. 193.



Aus ähnlichen Gründen kann auch eine Spaltung zwischen C_2 und C_3 bedingt sein und so das Verhalten bei der katalytischen Reduktion erklären.

Schließlich könnte man derartige Acetalformeln auch für das Oxychlorid XIVa, sowie für die Dihalogenide usw. annehmen. Aus dem Verhalten dieser Stoffe ergibt sich jedoch keine Notwendigkeit einer solchen Formulierung.

Es können die Verwandlungen des Tetracyclons und seines Hydrats nicht vermittelt einer Formulierungsart dargestellt werden.

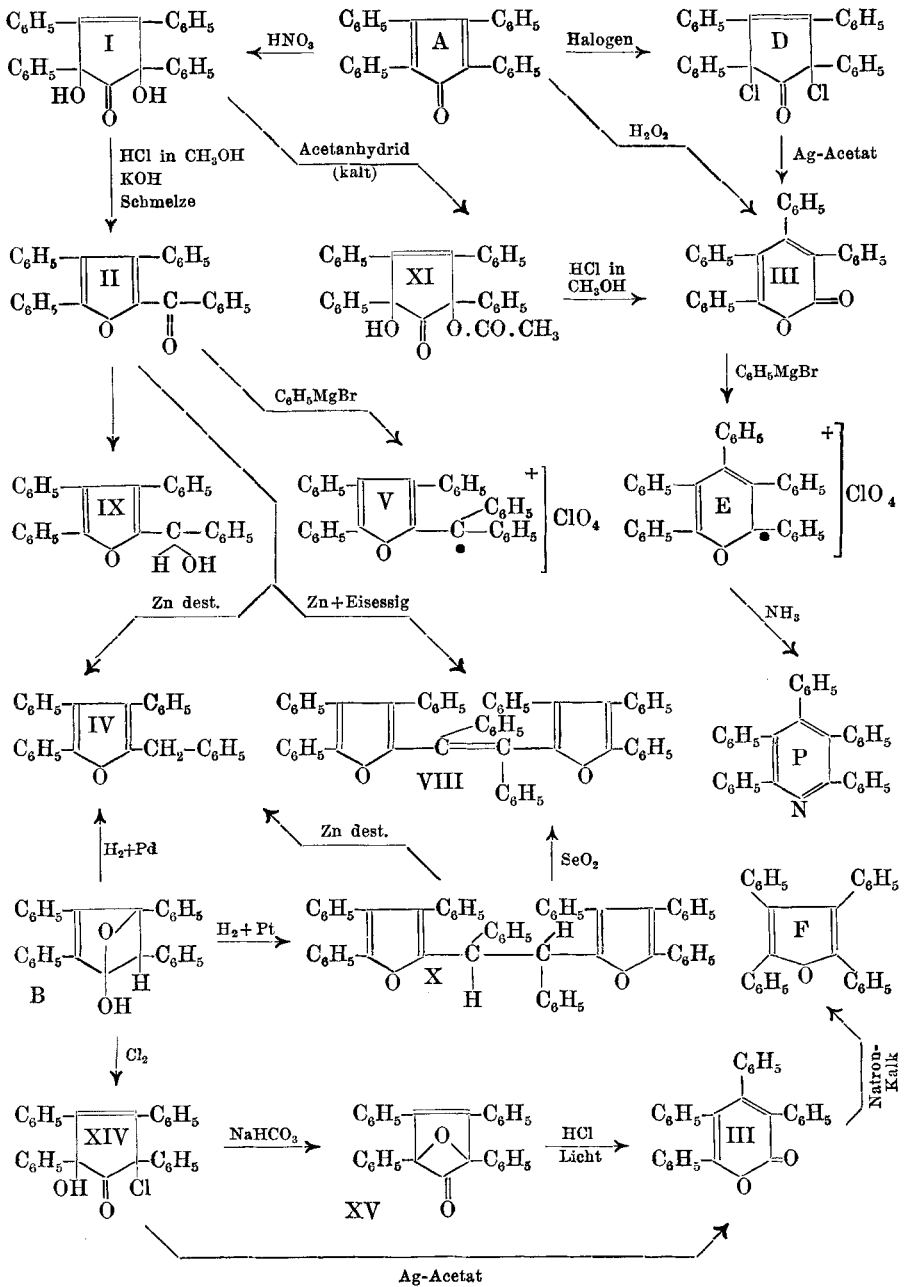
Die nebenstehende Tafel soll die Ergebnisse der Oxydation und teilweise auch der Reduktion zusammenfassen und die frühere Tafel ergänzen und berichtigen.

Versuchsergebnisse

Oxydation des Tetracyclons mit Salpetersäure zu 2,3,4,5-Tetraphenyl-dioxy-cyclo-pentenon (I) und 3,4,5,6-Tetraphenyl-pyron (III)

20 g fein pulverisiertes Tetracyclon werden in 40 ccm Eisessig aufgeschlemmt und auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Unter starkem mechanischen Rühren wird eine Mischung von 3 ccm Salpetersäure (65 $\frac{0}{0}$ -ige) und 7 ccm Eisessig auf einmal zugesetzt. Alsbald tritt heftige Reaktion unter Aufschäumen der Flüssigkeit und Entwicklung von nitrosen Gasen ein. Nach wenigen Minuten ist die Oxydation beendet. Beim Abkühlen der schwach gelben, klaren Lösung krystallisiert das Oxydationsprodukt (I) in feinen Nadeln aus. Absaugen und Waschen mit kaltem Methylalkohol. Das Rohprodukt wird in wenig Dioxan gelöst und durch Zusatz der 5-fachen Menge Methylalkohol zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 6,8 g.

Bessere Ausbeuten an Tetraphenyl-dioxy-cyclo-pentenon (I) und ein reineres Produkt werden erhalten, wenn man bei der Oxydation mit Salpetersäure statt Eisessig Dioxan als Lösungsmittel wählt: 10 g feinst pulverisiertes Tetracyclon werden in



20 ccm Dioxan aufgeschlemmt und auf dem siedenden Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Zur heißen Lösung werden 1,8 ccm Salpetersäure (65^o/_o-ige) in 3 ccm Dioxan gegossen. Die Reaktion kommt langsamer in Gang und verläuft weniger heftig als in Eisessig. Bis zur Entfärbung der Lösung wird kräftig geschüttelt; um dann die Reaktion sofort abzubrechen, wird in Wasser gegossen, das durch Dekantieren mehrmals zu erneuern ist. Durch gründliches Rühren und Kneten der allmählich erstarrenden Masse wird die überschüssige Salpetersäure entfernt. Umkrystallisieren erfolgt wie oben. Die Ausbeuten an reinem Dioxy-tetraphenyl-cyclo-pentenon (I) betragen 75^o/_o d. Th. Das farblose Produkt schmilzt bei 191—192^o und wird dann erst rot. Tetraphenyl-pyron wird hierbei nicht als Nebenprodukt gefaßt.

27,33 mg Subst.: 83,25 mg CO₂, 13,11 mg H₂O.

C₂₉H₂₂O₃ Ber. C 83,0 H 5,3 Gef. C 83,05 H 5,38.

Tetraphenyl-pyron (III). Aus der Eisessig-Mutterlauge¹⁾ krystallisiert nach einigen Tagen ein Produkt aus, das zwischen 155 und 160^o schmilzt und sich hierbei noch schwach rot färbt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war der Schmelzpunkt auf 165^o gestiegen. Ausbeute 2—3 g. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. In alkoholischem Kali tritt gelbrote Lösung ein, aus der CO₂ das Pyron wieder abscheidet.

0,1434 g Subst.: 0,4558 g CO₂, 0,0653 g H₂O.

C₂₉H₂₀O₂ Ber. C 87,0 H 5,0 Gef. C 86,7 H 5,1.

2,3,4-Triphenyl-benzoyl-furan (II)

aus 2,3,4,5-Tetraphenyl-dioxy-cyclo-pentenon (I)

5 g des Oxydationsproduktes (I) werden in 10 ccm Pyridin in der Hitze gelöst. Hierzu werden 50 ccm 5^o/_o-iger alkoholischer Kalilauge gegeben. Sofort färbt sich die Mischung intensiv rot. Nach 2-stündigem Kochen auf dem Wasserbad hat sich die Farbe aufgehellt, und ein krystalliner Niederschlag ist entstanden. Nach dem Abkühlen wird filtriert und mit Alkohol ausgewaschen. Das blaßgelbe Reaktionsprodukt ist meist schon rein; sonst wird aus Pyridin-Methylalkohol umkrystallisiert.

¹⁾ des ersten Versuchs.

Reines, fast farbloses Triphenyl-benzoyl-furan schmilzt bei 166° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit orange-gelber Farbe. Mischschmelzpunkt mit Tetraphenyl-pyron vom gleichen Schmelzpunkt zeigte 23° Depression. Ausbeute 4,8 g.

26,02 mg Subst.: 83,22 mg CO₂, 12,01 mg H₂O.

C₂₉H₂₀O₂ Ber. C 87,0 H 5,0 Gef. C 87,2 H 5,17.

Die gleiche Umlagerung wurde noch bei drei weiteren Reaktionen festgestellt:

1. 1 g Tetraphenyl-dioxy-cyclo-pentenon wird im Schwefelsäurebad 5 Minuten lang auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die rote Schmelze in Dioxan aufgenommen und mit der 5-fachen Menge Alkohol versetzt. Die Lösung ist zuerst orangerot, verblaßt aber nach einigen Stunden und Triphenyl-benzoyl-furan krystallisiert aus. Ausbeute 0,8 g.

2. 1 g Tetraphenyl-dioxy-cyclo-pentenon wird fein pulverisiert und in Äther aufgeschlemmt. Dann wird trockenes HCl-Gas bis zur Sättigung des Äthers eingeleitet. Vorübergehend wird alles gelöst; meist tritt eine grüne Färbung auf. Nach einigen Stunden krystallisiert Triphenyl-benzoyl-furan aus. Ausbeute 0,8 g.

3. 1 g Tetraphenyl-dioxy-cyclo-pentenon wird in 30 ccm wasserfreier Ameisensäure gelöst und 2 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierbei färbt sich die Lösung tief grün. In der Hitze schon krystallisiert Triphenyl-benzoyl-furan aus. Ausbeute 0,75 g.

2,3,4-Triphenyl-5-benzyl-furan (IV)

durch Zinkstaubdestillation von Triphenyl-benzoyl-furan (II)
und von Tetraphenyl-dioxy-cyclo-pentenon (I)

0,5 g Triphenylbenzoylfuran oder auch Tetraphenyl-dioxy-cyclopentenon werden mit 10 g Zinkstaub innig gemischt und in ein 30 cm langes, 0,8 cm weites Rohr gefüllt. Außerdem wird noch eine 2 cm breite Schicht Zinkstaub vorgelegt. Im Wasserstoffstrom wird zuerst der reine Zinkstaub und dann erst die Mischung erhitzt. Ein schwach gelbes Öl geht über, das bald erstarrt. Weiße Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 163°, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen. Ausbeute 0,25 g.

Mischprobe mit einem von W. Dilthey und Mitarbeitern auf anderem Wege dargestellten Reduktionsprodukt $C_{29}H_{22}O$ ¹⁾ vom gleichen Schmelzpunkt erweist die Identität beider Produkte.

In Eisessig gelöst, wird das Reduktionsprodukt durch Zusatz von Amylnitrit in der Hitze zu Triphenyl-benzoyl-furan zurückoxydiert.

**2,3,4-Triphenyl-5-benzyl-furan (IV) durch Reduktion
des Triphenyl-benzoyl-furans mit Jodwasserstoff in Eisessig**

1 g Triphenyl-benzoyl-furan wird mit 30 ccm Eisessig, 0,3 g Jod und 0,5 g rotem Phosphor 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Dann wird heiß filtriert und mit Wasser gefällt. Der flockige, weiße Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Es werden feine Nadeln vom Schmp. 162° erhalten, die sich als identisch erwiesen mit dem oben beschriebenen Triphenyl-benzyl-furan (IV). Ausbeute 0,6 g.

Die Reduktion mit Jodwasserstoff im Einschlußrohr lieferte ein Harz, aus dem nur in sehr geringer Ausbeute (IV) isoliert werden konnte.

Oxim des 2,3,4-Triphenyl-5-benzoyl-furans. 3 g Triphenyl-benzoyl-furan (II) werden in 300 ccm heißem Alkohol gelöst und die Mischung von 2 g Hydroxyl-aminchlorhydrat in 6 ccm Wasser und 4 g Kaliumhydroxyd in 4 ccm Wasser hinzugegeben. Nach 10-stündigem Kochen wird nochmals die gleiche Portion dieser Mischung hinzugegeben und nochmals 10 Stunden lang erhitzt. Dann wird heiß filtriert und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Alsbald krystallisiert das Oxim in feinen, weißen Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol liegt der Schmelzpunkt bei 230°. Ausbeute 1,7 g.

3,227 mg Subst.: 0,099 ccm N (24,5°, 771 mm).

$C_{20}H_{21}O_2N$ Ber. N 3,39 Gef. N 3,58.

**3,4,5-Triphenyl-2-chlor-furan (VII) aus dem Oxim
des Triphenyl-2-benzoyl-furans durch Phosphorpentachlorid in Äther**

1 g des Oxims werden in 50 ccm wasserfreiem Äther aufgeschlemmt und hierzu allmählich 1,5 g feinst pulverisiertes Phosphorpentachlorid gegeben. Im Anfang wird mit Eis

¹⁾ W. Dilthey, W. Braun u. O. Trösken, dies. Journ. [2] 139, 9 (1933).

gekühlt; nach Beendigung der Reaktion bleibt die Lösung noch 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Eis zersetzt. Lange Nadeln aus Alkohol; Schmp. 168°. Ausbeute 0,7 g.

4,975 mg Subst.: 14,535 mg CO₂, 2,010 mg H₂O. — 13,241 mg Subst.: 5,850 mg AgCl.

C ₂₂ H ₁₅ OCl	Ber.	C 79,88	H 4,5	Cl 10,9
	Gef.	„ 79,69	„ 4,5	„ 10,93.

Triphenylfuranyl-diphenyl-carbenium-perchlorat (V)
aus Triphenyl-benzoyl-furan mit Phenyl-magnesium-bromid

4 g Triphenyl-benzoyl-furan werden fein gepulvert und in 20 ccm wasserfreiem Äther aufgeschlemmt. Hierzu wird eine Grignard-Lösung aus 4 g Brombenzol und 0,5 g Magnesium gegeben. Der Ansatz bleibt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wird dann mit Eis und Ammonchlorid zersetzt. Der Äther wird abgedunstet und der Rückstand in Eisessig aufgenommen. Zur etwa 70° warmen Eisessiglösung werden 2 g Überchlorsäure (60%ige) gegeben. Nach einigen Stunden hat sich das Perchlorat in prächtigen, bronceglänzenden Drusen abgeschieden. — Die Lösung in Eisessig ist blaurot. Schmp. 267°. Ausbeute 5,1 g.

15,562 mg Subst.: 3,910 mg AgCl.

C ₃₅ H ₂₅ O ₆ Cl	Ber.	Cl 6,33	Gef.	Cl 6,21.
---------------------------------------------------	------	---------	------	----------

Das Carbinol läßt sich leicht aus dem Perchlorat gewinnen: 0,5 g Perchlorat werden fein pulverisiert und in 20 ccm Aceton aufgenommen. Nach Zugabe von 1 g Natriumbicarbonat in 5 ccm Wasser wird auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis alles Perchlorat in Lösung gegangen ist und diese sich entfärbt hat. Nach dem Abkühlen krystallisiert das Carbinol aus. Im Filter wird gründlich mit Wasser ausgewaschen, der Rückstand getrocknet und aus Aceton umkrystallisiert. In einer Ausbeute von 0,28 g werden schöne Prismen, Schmp. 179°, erhalten. Das Carbinol ist farblos, färbt sich an der Luft jedoch bald rot.

Ein Hydroperoxyd wird erhalten, indem man 1 g Perchlorat fein pulverisiert und in einer Mischung von 15 ccm Eisessig, 5 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Perhydrol aufschlemmt und schüttelt, bis die Lösung farblos ist (etwa 8 Stunden).

Der farblose krystalline Niederschlag wird aus Aceton umkrystallisiert: Große, farblose Prismen, die unter Zersetzung bei 235—238° schmelzen. — Zur Acetonlösung des Hydroperoxyds werden einige Tropfen einer wäßrigen Kaliumjodidlösung gegeben: sofort tritt Braunfärbung durch freies Jod auf. Ausbeute 0,2 g.

Abbauprodukte des Carbeniumsalzes konnten auf diesem Wege nicht erhalten werden.

**1,2-Di-triphenylfuranyl-stilben (VIII) durch Reduktion
des Triphenyl-benzoyl-furans (II) mit Zinkstaub in Eisessig**

4 g Triphenyl-benzoyl-furan (II) werden in 100 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und zu der Lösung in mehreren Portionen 5 g Zinkstaub gegeben. Bald färbt sich die Lösung gelb, und allmählich scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallin ab. Nach 8-stündigem Kochen wird vom ausgeschiedenen Reaktionsprodukt und Zinkstaubresten abfiltriert; der Rückstand wird erst mit Eisessig und dann mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und zuletzt mit Benzol extrahiert. — Der gelbe amorphe Niederschlag, der aus dem Filtrat mit Wasser gefällt wird, wird nach dem Trocknen ebenfalls in Benzol aufgenommen; die beiden Benzollösungen werden vereinigt und mit der doppelten Menge Alkohol zur Krystallisation gebracht. Prächtige, leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 233°, die sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Ausbeute 3,3 g.

0,0238 g Subst.: 0,07384 g CO₂, 0,01139 g H₂O. — 16,2 mg Subst. in 0,1624 g Campher (Rast): $\Delta = 5^\circ$.

C ₂₈ H ₄₀ O ₂	Ber. C 90,6	H 5,2	Mol.-Gew. 772
	Gef. „ 90,35	„ 5,36	„ 800.

1 g des Reduktionsproduktes wird in Chloroform gelöst und mit 0,5 g Brom versetzt. Die Lösung färbt sich intensiv blaugrün. Nach 5 Minuten wird mit dem gleichen Volumen Alkohol gemischt. Die Lösung entfärbt sich, und alsbald krystallisiert Triphenyl-benzoyl-furan aus. Ausbeute 0,3 g.

**2,3,4-Triphenyl-5-benzhydryl-furan (IX) durch Reduktion
des Triphenyl-benzoyl-furans (II) mit amalgamiertem Aluminium**

1 g Triphenyl-benzoyl-furan wird in 50 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 10 ccm alkoholischer Kalilauge (10%ige)

und 1 g amalgamiertem Aluminium 4 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit wird in 100 ccm 2 n-Salzsäure gegossen, filtriert, der Rückstand getrocknet und aus einem Benzol-Alkoholgemisch (1 : 2) umkrystallisiert. Feine Nadeln vom Schmp. 176—177°. Ausbeute 0,85 g. Mit konz. Schwefelsäure gibt das Hydrol tiefrote Halochromie.

31,31 mg Subst.: 99,35 mg CO₂, 15,90 mg H₂O.

C₉H₂₂O₂ Ber. C 86,57 H 5,47 Gef. C 86,54 H 5,7.

Zur Darstellung des Aluminiumamalgams wird 1 g Aluminiumspäne mit Äther gewaschen und dann mit verd. Kalilauge angeätzt; danach werden die Späne mit Wasser ausgewaschen und 5 Minuten lang mit 5%iger Sublimatlösung stehen gelassen. Zum Schluß wird nochmals mit Wasser abgespült und die Späne dann sofort zur Reduktion verwendet.

Acetylierung des Hydrols. 1 g des Hydrols wird 4 Stunden lang mit 10 ccm Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich nach einiger Zeit farblose Nadeln ab, die, aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, bei 180—181° schmelzen. Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt zeigt etwa 20° Depression. — Die Halochromie ist die gleiche wie die des Hydrols.

27,03 mg Subst.: 83,04 mg CO₂, 13,88 mg H₂O.

C₃₁H₂₄O₃ Ber. C 83,8 H 5,45 Gef. C 83,8 H 5,7.

3,4,5,6-Tetraphenylpyron (III) durch Oxydation des Tetracyclons mit Peressigsäure

Eine Mischung von 20 ccm Eisessig, 15 ccm Essigsäureanhydrid und 10 ccm Perhydrol wird unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt, bis die bald einsetzende Reaktion abgeklungen ist. Mit dieser Lösung werden in einem Becherglas 5 g fein gepulvertes Tetracyclon übergossen und unter starkem mechanischen Rühren zu gelindem Sieden erhitzt, bis alles gelöst und die Lösung farblos ist. Hierauf wird bei fortgesetztem Rühren durch langsames Zugießen von Wasser gefällt. Die Reaktionsmasse ballt sich als fester Kuchen um den Rührer zusammen. Nach dem Zerkleinern wird sie gründlich mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Tetraphenylpyron vom Schmp. 166—167° = 4,7 g.

Monoacetat des Tetraphenyl-dioxy-cyclo-pentenons (XI)

1 g des Dioxy-Körpers wird in wenig Pyridin gelöst und mit 10 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Dieser Ansatz wird 10 Tage stehen gelassen und dann 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Dann wird mit Wasser zersetzt und der Niederschlag nach dem Trocknen in Methylalkohol gelöst. Falls auch nach längerem Stehen keine Krystallisation erfolgt, werden in der Wärme einige Tropfen Wasser zugesetzt. Beim Erkalten scheidet sich ein Öl ab. Die überstehende Flüssigkeit wird abgossen. Aus dieser krystallisieren nach einigen Stunden große, regelmäßige Rhomboeder, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 145° schmelzen.

32,64 mg Subst.: 96,40 mg CO₂, 15,71 mg H₂O.

C₃₁H₂₄O₄ Ber. C 80,87 H 5,2 Gef. C 80,55 H 5,4.

Tetraphenyl-pyron. 0,1 g des Monoacetats wird in wenig 3%iger methylalkoholischer Salzsäure 1/2 Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein krystallines Produkt ab, das bei 165° schmilzt und das identisch ist mit dem aus Tetracyclon durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellten Tetraphenyl-pyron. Ausbeute 0,08 g.

Tetraphenyl-dichlor-cyclo-pentenon (D)

In eine Aufschlemmung von 5 g Tetracyclon in 15 ccm Benzol wird langsam Chlor eingeleitet, bis eine farblose, klare Lösung vorliegt. Aus dieser scheidet sich nach einiger Zeit ein feinkrystalliner, weißer Niederschlag ab, der bei 206° schmilzt. Auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hat sich der Schmelzpunkt nicht geändert. — Eine Mischprobe mit der nach den Angaben von E. Bergmann und A. Bondi dargestellten Dichlorverbindung¹⁾ des Tetracyclons vom Schmp. 188° schmilzt unscharf bei 180°. Beide Verbindungen geben in konz. Schwefelsäure die Halochromie des Tetracyclons.

0,2502 g Subst.: 0,1588 g AgCl.

C₂₉H₂₀OCl₂ Ber. Cl 15,6 Gef. Cl 15,7.

Tetraphenyl-pyron. 1 g der Dichlorverbindung vom Schmp. 206° wird in 30 ccm Eisessig mit 1 g Silberacetat

¹⁾ A. a. O.

3 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit wird heiß filtriert und das Filtrat in Wasser gegossen. Der Niederschlag wird mit Wasser gründlich ausgewaschen, getrocknet und in heißem Alkohol gelöst. Bald scheiden sich derbe Krystalle vom Schmp. 166° ab, die sich als identisch erwiesen mit Tetraphenyl-pyron. — In gleicher Weise läßt sich das Dichlorid vom Schmp. 188° in das Tetraphenyl-pyron überführen. In beiden Fällen sind die Ausbeuten nahezu theoretisch.

In ähnlicher Weise läßt sich auch Tetraphenyl-dibrom-cyclo-pentenon¹⁾ mit Silberacetat umsetzen. Nur ist es in diesem Fall erforderlich, daß man die Reaktion bei Zimmertemperatur stattfinden läßt: Ein entsprechender Ansatz wie oben wird 5 Stunden lang geschüttelt und dann, wie bereits beschrieben, weiter verarbeitet. Das anfallende Tetraphenyl-pyron ist durch geringe Mengen eingeschlossener Tetracyclons meist schwach rot gefärbt.

Pentaphenyl-pyrenium-perchlorat aus 3,4,5,6-Tetraphenyl-pyron und Phenylmagnesiumbromid (E)

2 g Tetraphenyl-pyron werden fein gepulvert und mit 10 ccm wasserfreiem Äther versetzt. Hierzu wird unter Kühlung ein Grignard-Reagens aus 2 g Brombenzol und 0,3 g Magnesium gegeben. Nach 24 Stunden wird mit Eis und Ammoniumchlorid zersetzt, der Äther bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Eisessig aufgenommen. Durch Zusatz von 1 ccm 60 %iger Perchlorsäure wird das gelbe Pentaphenyl-pyrenium-perchlorat in feinen Nadeln vom Schmp. 295° erhalten. Ausbeute 2,2 g.

Pentaphenyl-pyridin (P). 0,5 g des Perchlorats werden in 30 ccm Alkohol aufgeschlemmt und im Ammoniakstrom 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Dann wird mit Wasser gefällt, filtriert, der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 240° . Die Mischprobe mit einem Produkt, das aus Tetracyclon und Benzonitril erhalten wurde²⁾, erwies die Identität.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ W. Dilthey, W. Schommer, W. Höschen u. H. Dierichs, Ber. 68, 1159 (1935).

Pentaphenyl-pyrenium-perchlorat erhält man auch, wenn man anstatt des Tetraphenyl-pyrans Tetraphenyl-dioxy-cyclopentenon mit Phenylmagnesiumbromid behandelt. Die Darstellung erfolgt wie oben beschrieben, nur wird die doppelte Menge der Grignard-Lösung verwandt.

Analog wird das 2-Toluyl-3,4,5,6-tetraphenyl-pyrenium-perchlorat aus Tetraphenyl-pyran und Toluylmagnesiumbromid dargestellt. Es schmilzt bei 297°. Einwirkung von Toluylmagnesiumbromid auf Tetraphenyl-dioxy-cyclopentenon führt jedoch zu einem Produkt, aus dem kein einheitliches Perchlorat isoliert werden konnte.

**2,3,4,5-Tetraphenyl-furan (F) aus 3,4,5,6-Tetraphenyl-pyran
durch Erhitzen mit Natronkalk**

2 g Tetraphenyl-pyran werden mit 6 g Natronkalk innig gemischt. Die Mischung wird 5 Minuten lang in einem Ölbad von 200° erhitzt. Dann wird mit verdünnter Salzsäure digeriert, filtriert und der Rückstand nach dem Trocknen in Benzol aufgenommen. Nach Zusatz der gleichen Menge Alkohol scheiden sich bald farblose Nadeln vom Schmp. 170° ab. Ausbeute 1,1 g. Ein Mischschmelzpunkt mit Tetraphenylfuran vom gleichen Schmelzpunkt zeigt keine Depression.

Oxydation des Tetraphenyl-dioxy-cyclopentenons (I) mit Bleitetraacetat zum Benzoylderivat des 2-Oxy-3,4,5-triphenyl-furans (XII)

1 g Tetraphenyl-dioxy-cyclopentenon (I) werden in wenig Pyridin heiß gelöst und mit 50 ccm Eisessig versetzt, der vorher über Bleitetraacetat destilliert wurde. Sofort anschließend, um Krystallisation zu vermeiden, werden 1,2 g Bleitetraacetat zugegeben, die nach kurzem Schütteln glatt in Lösung gehen. In gut verschlossenem Gefäß wird dann noch 24 Stunden stehen gelassen. Oft hat sich bis dahin das Reaktionsprodukt bereits krystallin abgeschieden. — Durch Fällern mit Wasser entsteht ein flockiger, weißer Niederschlag, der gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen wird in heißem Alkohol gelöst, aus dem beim Abkühlen große, wasserklare Krystalle anfallen vom Schmp. 114°, die sich in Schwefelsäure in der Kälte mit schwach gelber Farbe lösen, in der Wärme oder nach einigem Stehen rote Halochromie geben.

30,68 mg Subst.: 93,82 mg CO₂, 12,88 mg H₂O. — 27,5 mg Subst. in 0,284 g Campher (Rast): 9,6° Depression.

C ₂₉ H ₂₀ O ₃	Ber. C 83,6	H 4,8	Mol.-Gew. 416
	Gef. „ 83,4	„ 4,7	„ 403

s-Benzoyl-phenyl-hydrazid. 0,5 g des Oxydationsproduktes vom Schmp. 114° werden in Methylalkohol gelöst und mit 0,5 g frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt und 4 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Fällen mit Wasser scheidet sich ein braunes Öl ab, das in einer Mischung gleicher Teile Petroläther und Benzol aufgenommen wird. Die Lösung wird mit Calciumchlorid getrocknet. Nach einiger Zeit krystallisieren feine, farblose Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bleibt schließlich der Schmelzpunkt bei 167° konstant.

2,782 mg Subst.: 0,314 ccm N (18°, 770 mm).

C ₁₃ H ₁₃ ON ₂	Ber. N 13,2	Gef. N 13,32.
-------------------------------------------------	-------------	---------------

Der Mischschmelzpunkt mit s-Phenyl-benzoyl-hydrazin zeigt keine Depression.

**Tetraphenyl-furan (F) aus dem Benzoylderivat
des 2-Oxy-3,4,5-triphenyl-furans
durch Kondensation mit Phenylmagnesiumbromid**

1 g des Benzoylderivates vom Schmp. 114° in 10 ccm wasserfreiem Äther wird mit einem Grignard-Reagens aus 2 g Brombenzol und 0,3 g Magnesium versetzt. Nach 24 Stunden wird mit Eis und Ammoniumchlorid zersetzt, der Äther abgedampft und der Rückstand in wenig Dioxan aufgenommen. Nach dem Versetzen mit der 5-fachen Menge Methylalkohol scheiden sich bald glänzende Blättchen vom Schmp. 165° ab. Ausbeute 0,5 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmilzt der Körper scharf bei 170°. Eine Mischprobe mit Tetraphenylfuran schmilzt bei der gleichen Temperatur.

**2-Oxy-3,4,5-triphenyl-furan (XIII)
durch Verseifen des Benzoylderivats**

0,5 g des Benzoylderivates des Oxy-triphenyl-furans werden in 30 ccm 3%-iger methylalkoholischer Salzsäure gelöst und im Wasserstoffstrom 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Hierauf wird mit Wasser gefällt, filtriert, der Niederschlag getrocknet

und aus Alkohol umkrystallisiert. In prächtigen, farblosen Rhomboedern wird ein Produkt vom Schmp. 125° erhalten, das, wie die Ausgangssubstanz, mit Schwefelsäure erst in der Wärme rote Halochromie zeigt. Ausbeute 0,2 g.

32,98 mg Subst.: 101,91 mg CO_2 , 14,80 mg H_2O . — 53,55 mg Substanz in 0,519 g Campher (Rast): $13,3^{\circ}$ Depression.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Ber. C 84,58	H 5,1	Mol.-Gew. 312
	Gef. „ 84,27	„ 5,1	„ 310

Beim Versetzen einer Lösung des Benzoylderivats in Alkohol mit Kalilauge färbt sich die Lösung gelb. Beim Erwärmen tritt auch hier Verseifung zum 2-Oxy-3,4,5-triphenyl-furan ein; die Ausbeuten sind jedoch schlecht.

2,3,4-Triphenyl-5-benzoyl-furan (II) durch Oxydation des Hydrats (B) des Tetracyclons mit Selendioxyd

2 g der farblosen Vorstufe des Tetracyclons werden in einer Mischung von 70 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser gelöst, mit 2 g Selendioxyd versetzt und 10 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wird vom ausgefallenen Selen abfiltriert, mit Wasser gefällt und der Niederschlag durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol aufgearbeitet. Das schließlich erhaltene schwach gelbe Produkt von Schmp. 164° erweist sich als identisch mit Triphenyl-benzoyl-furan. Ausbeute 0,1 g.

2,3,4,5-Tetraphenyl-oxy-chlor-cyclo-pentenon (XIV a) durch Chlorieren des Hydrats (B) des Tetracyclons

5 g des farblosen Hydrats (B) des Tetracyclons werden fein gepulvert und in 15 ccm trockenem Benzol aufgeschlemmt. Dann wird bei wiederholtem Umschütteln 20 Minuten lang Chlor eingeleitet (30 Blasen in der Minute) und anschließend auf dem Wasserbad langsam auf 50° erwärmt, wobei HCl entweicht. (Bei schnellem Erhitzen bildet sich vorübergehend Tetracyclon, wie an der Rotfärbung der Lösung zu erkennen ist, und man erhält schließlich — wenigstens zu einem Teil — das bereits beschriebene Dichlorid des Tetracyclons.) Für kurze Zeit geht alles in Lösung, doch tritt sehr bald erneut Krystallisation ein. Nach dem Abkühlen wird filtriert und aus Benzol umkrystallisiert. Das reine Produkt bildet farblose Prismen

vom Schmp. 206°, die beim Trocknen verwittern. Eine Mischprobe mit dem aus Tetracyclon erhaltenen Dichlorid vom gleichen Schmelzpunkt zeigt 15—18° Depression. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit violetter Farbe. — Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Kalilauge bildet sich teilweise Tetracyclon.

0,1368 g Subst.: 0,3990 g CO₂, 0,0644 g H₂O. — 0,1080 g Subst.: 0,0364 g AgCl.

C ₂₉ H ₂₁ O ₂ Cl	Ber.	C 79,7	H 4,85	Cl 8,16
	Gef.	„ 79,54	„ 5,2	„ 8,34

Tetraphenyl-pyron. In gleicher Weise wie aus den Dihalogeniden des Tetracyclons läßt sich auch aus diesem Monochlorid durch Behandeln mit Silberacetat Tetraphenyl-pyron in sehr guter Ausbeute erhalten.

2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclo-pentenon. 0,5 g des Monochlorids werden in 20 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 1 g Zinkstaub 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Noch heiß wird vom Zinkstaub abfiltriert und in Wasser gegossen, wobei ein flockiger, weißer Niederschlag ausfällt. Nach dem Trocknen wird in Alkohol gelöst, aus dem das Reduktionsprodukt in farblosen Nadeln vom Schmp. 163° auskristallisiert. Mischschmelzpunkt mit Tetraphenyl-cyclo-pentenon, das durch Kondensation von Benzoin mit Dibenzylketon¹⁾ erhalten wurde, zeigt keine Depression. Ausbeute 0,3 g.

2,3,4,5-Tetraphenyl-oxido-cyclo-pentenon (XV) durch Abspalten von HCl aus dem Tetraphenyl-oxy-chlor-cyclo-pentenon

2 g des Monochlorids werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Unter dauerndem Schütteln wird dann innerhalb 5 Minuten eine Lösung von 1 g Natriumbicarbonat und 0,5 g Soda in 10 ccm Wasser zugegeben. Danach wird noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt und dann in Wasser gegossen. Der körnige, gelbe Niederschlag wird im Filter mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird ein Körper vom Schmp. 149° erhalten. Die Schmelze färbt sich orangerot. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb. Ausbeute 1,6 g.

¹ W. Dilthey u. F. Quint, dies. Journ. [2] 128, 141 (1930).

Die Darstellung muß bei gedämpftem künstlichen Licht erfolgen. Bei direkter Belichtung wird die Substanz sehr schnell rot. Im Dunkeln verschwindet die Färbung bald wieder.

36,37 mg Subst.: 116,25 mg CO₂, 16,66 mg H₂O.

C₂₂H₂₀O₂ Ber. C 87,0 H 5,0 Gef. C 87,17 H 5,13

Tetraphenyl-pyron. a) 0,5 g der Oxidoverbindung werden 5 Minuten lang im Schwefelsäurebad auf 160° erwärmt. Die rote Schmelze wird dann in Methylalkohol aufgenommen. Nach einiger Zeit krystallisieren schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmp. 165° aus, die sich als identisch mit Tetraphenylpyron (III) erweisen.

b) 0,5 g der Oxidoverbindung werden in wasserfreiem Äther gelöst. In die Lösung wird trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet und die mit HCl gesättigte Lösung noch 2 Stunden stehen gelassen. Dann wird der Äther verdampft und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es wird ebenfalls in dieser Reaktion Tetraphenyl-pyron vom Schmp. 165° bei einer Ausbeute von 0,4 g erhalten.

c) 0,5 g der Oxidoverbindung werden in Aceton gelöst und so 10 Stunden mit einer Tageslichtlampe belichtet. Die Lösung färbt sich anfangs rot; allmählich verblaßt die Färbung jedoch wieder. Das Aceton wird abgedampft und der Rückstand im Methylalkohol aufgenommen. Tetraphenyl-pyron (Schmp. 165°) wird in einer Ausbeute von 0,4 g erhalten.