

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

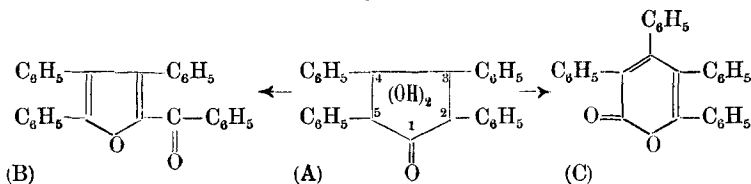
## Oxydations- und Reduktionsprodukte des Phencyclons und des Acecyclons (Heteropolare, 33)<sup>1)</sup>

Von **W. Dilthey, Senta Henkels** und **Marianne Leonhard**

(Eingegangen am 11. Juli 1938)

Ausführliche Arbeiten der jüngsten Zeit<sup>2)</sup> befaßten sich mit der Aufklärung der Oxydationsprodukte des Tetraphenylcyclopentadienons (Tetracyclon, I).

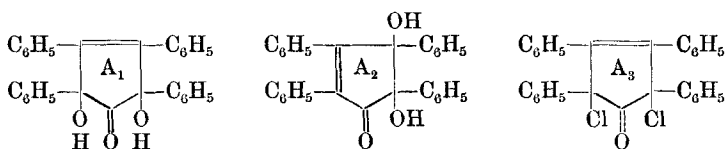
Dieses Keton ist sehr leicht oxydierbar, aber es gelang zunächst nur mit Salpetersäure zu einem handlichen Oxydationsprodukt zu kommen. Es entsprach der Formel  $C_{29}H_{22}O_3$ ; es war aus Tetracyclon durch Aufnahme von zwei Hydroxylgruppen entstanden und daher als Dioxytetraphenylcyclopentenon anzusehen (A). Die Stellung der Hydroxylgruppen sollte durch die Umwandlungen ermittelt werden, die es erleidet, wenn man versucht, ihm Wasser zu entziehen. Da es hierbei jedoch in 2-facher Weise reagierte, war eine Entscheidung schwierig. Die beiden Dehydratisierungsprodukte erwiesen sich nämlich als 2-Benzoyl-3,4,5-triphenylfuran (B) und Tetraphenylpyron (C). In beiden Fällen entstanden also Heterocyclen, die nur durch Öffnung des isocyclischen Fünfrings sich bilden



<sup>1)</sup> 32. Mitteilung: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 356 (1938).

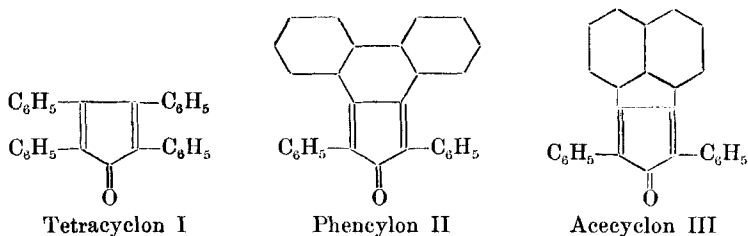
<sup>2)</sup> 30. u. 31. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **149**, 183; **150**, 40 (1937).

konnten. Der Übergang in C hat ohne Zweifel Ringöffnung zwischen den C-Atomen 1 und 2 zur Voraussetzung, dem Dioxykörper könnte also die Formel  $A_1$  zufallen. Bei der Bildung von B aber muß Ringöffnung zwischen den C-Atomen 2 und 3 angenommen werden und dann wäre es vielleicht ungezwungener, dem Dioxykörper die Formel  $A_2$  zu geben. Für  $A_2$  sprachen auch analoge Reaktionen in der Reihe des Diphenylindenons, für  $A_1$  die Tatsache, daß die durch Einleiten von Chlor in eine Tetracyclonlösung leicht erhältlichen farb-



losen Dichloraddukte bei der Herausnahme der Halogenatome immer nur Tetraphenylpyron C ergaben. Diesen mußte daher wohl die 2,5-Formel  $A_3$  zukommen und dem ganz analogen Dioxykörper demgemäß  $A_1$ .

Eine endgültige Entscheidung zugunsten einer der beiden Formeln — auf die als Kompromißlösung erörterte Halbacetalformel sei nur hingewiesen — wurde nicht getroffen, besonders im Hinblick auf damals bereits im Gange befindlichen Untersuchungen an den aus Phenanthren- und Acenaphthenchinon mit Dibenzylketon leicht erhältlichen tiefgefärbigen Ketonen Phenacyclon II und Aceacyclon III. Bei diesen stand zu erwarten,



daß das nach Verdrängung der CO-Gruppe und Sauerstoffaufnahme an den C-Atomen 2 und 5 entstehende Dibenzyläthylen, welches als mögliches Oxydationsprodukt des Tetracyclons nicht beobachtet wurde, zu fassen sein würde. Die andere Möglichkeit, daß auch hier die Oxydation in eine Furanreihe führen könnte, wurde als weniger wahrscheinlich be-

trachtet. Die Versuche zeigten denn auch, daß die erstgenannte Annahme zutraf. Sowohl Phencyclon wie Acecyclon werden in Lösung an Luft und Licht leicht oxydiert; es entstehen Dibenzoylphenanthren und Dibenzoylacenaphthylen.

### Die Oxydationsprodukte des Phencyclons

Läßt man Lösungen des Phencyclons an Luft und Licht stehen, so verschwindet die tiefgrüne Farbe der Lösung verhältnismäßig rasch, um einer braungelben Platz zu machen. Diese Lösung enthält dann kein Phencyclon mehr und erlaubt auch seine Wiedererzeugung auf keine Weise. Das Keton ist also grundlegend verändert worden. Da der Farbwechsel in Stickstoffatmosphäre nicht eintritt, ist zu vermuten, daß die Zerstörung durch Oxydation erfolgt.

Das Oxydationsprodukt war unschwer zu fassen, da es bei manchen Versuchen nach einiger Zeit direkt auskristallisierte. Sein Schmelzpunkt lag bei  $206^{\circ}$ , die Analyse stimmte auf  $C_{28}H_{18}O_2$ ; das ist aber die Zusammensetzung eines Dibenzoylphenanthrens, dem die Formel IV zukommen müßte. Da der Stoff ein Dibenzoyläthylenabkömmling ist, führte man den Konstitutionsbeweis, wie es C. Paal und H. Schulze<sup>1)</sup> für dieses getan haben, indem man den Stoff in kalter Pyridinlösung der Einwirkung von Hydrazin unterwarf. Hierbei wurde ganz glatt das erwartete Pyridazin (Formel V) erhalten. Es gelang ferner, ihn mit  $P_2S_5$  in das 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-thiophen [Formel VI<sup>2)</sup>] und durch Reduktion mit amalgamiertem Zinkstaub in Eisessig in 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Furan (Formel VIa) überzuführen.

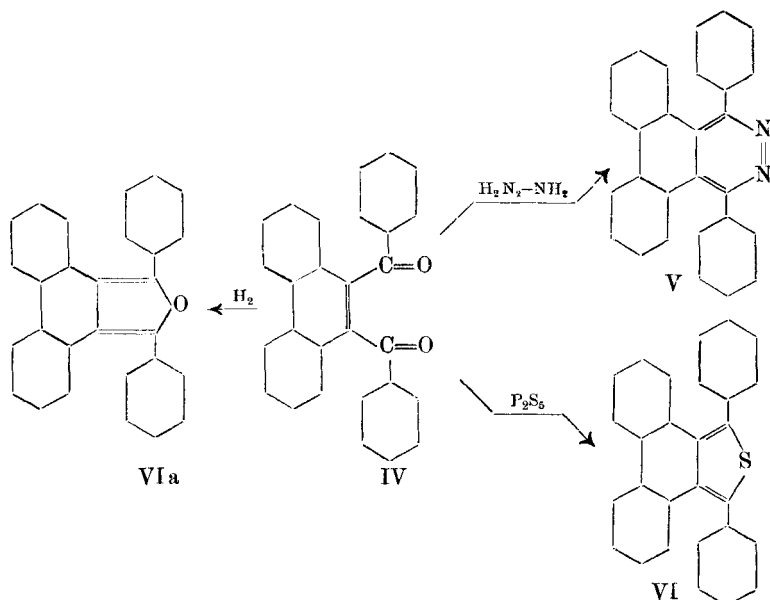
Damit ist der Konstitutionsbeweis für dieses Dibenzoylphenanthren genügend sicher geführt, obwohl C. Willgerodt und B. Albert<sup>3)</sup> ein 9,10-Dibenzoylphenanthren mit anderen Eigenschaften, allerdings ohne Konstitutionsbeweis, beschrieben haben. Diese Autoren benzozylierten Phenanthren mit Benzoylchlorid und  $AlCl_3$  und erhielten in schlechter Ausbeute einen bei  $317^{\circ}$  schmelzenden Dibenzoylkörper, dem sie 9,10-Struk-

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3800 (1900).

<sup>2)</sup> Eine nähere Beschreibung dieses Thiophens erfolgt demnächst.

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. [2] **84**, 393 (1911).

tur gaben. Eine Nacharbeitung des Versuchs von C. Willgerodt und B. Albert ergab den hochschmelzenden ( $317^{\circ}$ ) Körper nicht, aber ein anderes Produkt, dessen Analyse ebenfalls auf ein Dibenzoylphenanthren stimmte, das aber bei  $184^{\circ}$

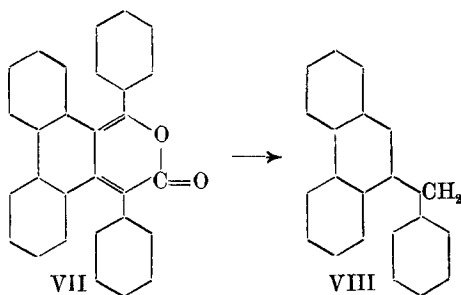


schmolz und mit dem Abbauprodukt des Phencyclons nicht identisch war. Seine Konstitution ist noch nicht ermittelt.

Der Angriff des Luftsauerstoffs in 2- und 5-Stellung des Cyclopentadienonringes im Phencyclon konnte nicht überraschen, nachdem W. Dilthey und Mitarbeiter<sup>1)</sup> gezeigt haben, daß ein in Nachbarstellung der CO-Gruppe befindliches C-Atom stark positiviert ist und somit besondere Neigung zur Aufnahme von Sauerstoff besitzen muß. Vielleicht ist diese Eigenschaft, als Elektronendrucker aufzutreten, alternierend, so daß sich hieraus die abwechselnde Positivierung der C-Atome 2 und 5 und damit deren leichte Oxydierbarkeit erklären ließe. Ist aber diese Vorstellung richtig, dann müßte auch ein Oxydationsprodukt faßbar sein, das formal durch Einschubung eines Sauerstoffatoms entstanden gedacht werden kann und der Formel eines  $\alpha$ -Pyrons (VII) entsprechen würde.

<sup>1)</sup> Heteropolare, XXIV: J. prakt. Chem. 141, 338 (1934).

Dieses Oxydationsprodukt trifft man nun tatsächlich sehr häufig an in den Mutterlaugen, die nach Abfiltrieren des Dibenzoylphenanthrens verbleiben. Man kann es auch leicht aus 2,5-Dioxy-phenyclon (XI) erhalten durch Wasserabspaltung in konz. Schwefelsäure. Durch Natronkalkdestillation wird es zum Mono-Benzylphenanthren (VIII), Schmp. 154°, abgebaut.



In der älteren Literatur sind zwei Benzylphenanthrene beschrieben, die beide ohne Beweisführung als 9-Benzylphenanthrene angesprochen wurden. Das eine wurde entsprechend der Vorschrift von G. Goldschmidt<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Phenanthren und Benzylchlorid bei Gegenwart von Zinkstaub gewonnen. (Die Reaktion geht übrigens auch ohne Zinkstaub.) Dieses Benzylphenanthren vom Schmp. 154° erwies sich als identisch mit dem Abbauprodukt des Pyrons (VII). Da hier auch ein Dibenzylphenanthren hätte vorliegen können — die Analysenwerte von Mono- und Dibenzylphenanthrenen unterscheiden sich nur sehr wenig — wurde durch Molekulargewichtsbestimmung eindeutig zugunsten des Monobenzylphenanthrens entschieden. Das durch Abbau des Pyrons gewonnene Benzylphenanthren muß die Benzylgruppe in der Brücke haben, dadurch ist bewiesen, daß die Benzylierung des Phenanthrens mit Benzylchlorid zum 9-Benzylphenanthren führt. Das von C. Willgerodt und B. Albert<sup>2)</sup> beschriebene Benzylphenanthren kann daher nicht 9-Benzylphenanthren gewesen sein. In neuerer Zeit hat sich W. E. Bachmann<sup>3)</sup> mit den Benzoyl- und Benzylphenanthrenen befaßt und sowohl durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Mg-Verbindung des 9-Bromphen-

<sup>1)</sup> Mh. Chem. 2, 444 (1881).

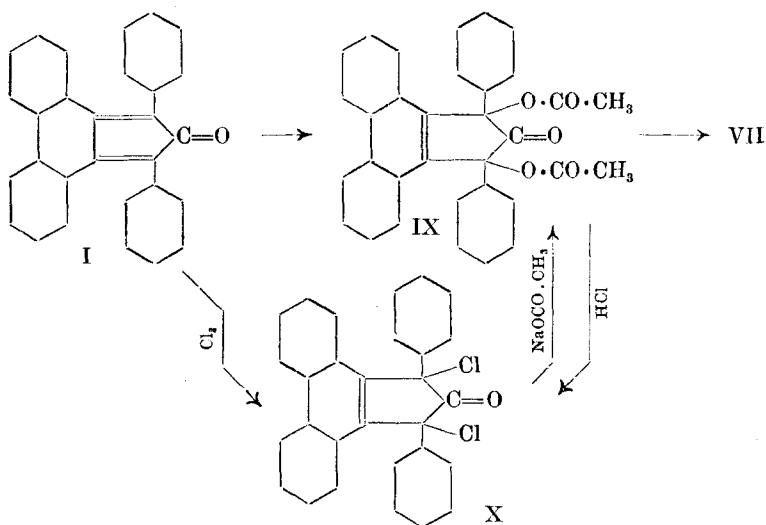
<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. [2] 84, 383 (1911).

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 1363 (1934).

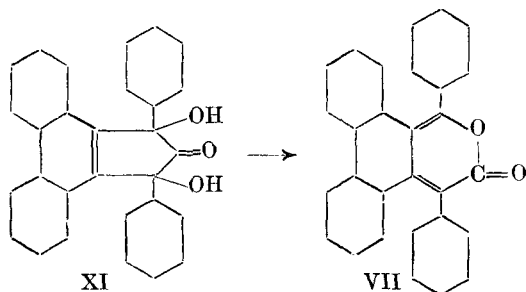
anthrens als auch durch Reduktion des 9-Benzoylphenanthrens das 9-Benzylphenanthren aufgebaut. Zwar stimmt seine Analyse nicht auf den Kohlenwasserstoff, doch ist der angegebene Schmelzpunkt von 153—154° mit dem unsrigen gleich.

Die leichte Aufnahmefähigkeit, die das Phencyclon für negative Reste besitzt, sei noch an einigen Beispielen gezeigt.

Mit Wasserstoffsuperoxyd erhält man, sofern man in Eisessig arbeitet, ein Diacetoxyphencyclon von der Formel IX [neben 9,10-Dibenzoylphenanthren (IV)], das man ebenfalls leicht mit Bleitetraacetat bekommt. Daß dieses Diacetoxyphencyclon in naher Beziehung zum  $\alpha$ -Pyron (VII) steht, geht



daraus hervor, daß es mit konz. Schwefelsäure in dieses übergeführt werden kann. Gasförmiger Chlorwasserstoff hingegen führt zu einem Dichlorphencyclon (X), welches auch aus Phencyclon mit Chlor erhalten werden kann. Dieses Dichlorphencyclon geht bei der Behandlung mit Kalium-, Natrium- oder Silberacetat in Eisessig wieder in das Diacetoxyphencyclon (IX) über. Kocht man es einen Tag in Eisessig, dann erhält man das Dioxyphencyclon (XI), das seinerseits bei dem Versuch der Acetylierung mit Acetanhydrid und Natriumacetat in das  $\alpha$ -Pyron (VII) übergeht. Der Diacetylkörper (IX) gibt beim Schmelzen das Pyron (VII).



Damit kommt man zu dem Verhalten des Phencyclons gegenüber Halogenen. Sie werden, wie schon zuvor beim Chlor erwähnt, recht leicht addiert, und zwar tritt das Dichlorid (X) in drei Formen auf, die bei 263°, 274°, 278° schmelzen. Es blieb vorläufig ununtersucht, aus welchem Grunde<sup>1)</sup> Dichlorprodukte verschiedener Schmelzpunkte erhalten wurden, da in die Augen fallende chemische Unterschiede nicht bemerkt wurden.

Die Bindungsfestigkeit des Halogens ist relativ gering, am stärksten beim Dichlorid, am schwächsten beim Dijodid. Chlorid und Bromid sind durch einen scharfen Schmelzpunkt ausgezeichnet, das Dibromid schmilzt erst bei 298°, wohingegen das Dijodid bereits bei 188° anfängt, Jod abzugeben, ebenso wie es in Lösung bald die tief gelborange Farbe einbüßt und in eine Mischfarbe von Grün (Phencyclon) und Jodfarbe übergeht. Führt man den Versuch in Chloroform aus und destilliert letzteres ab, so geht veilroter Joddampf mit über, es bleibt eine grüne Lösung.

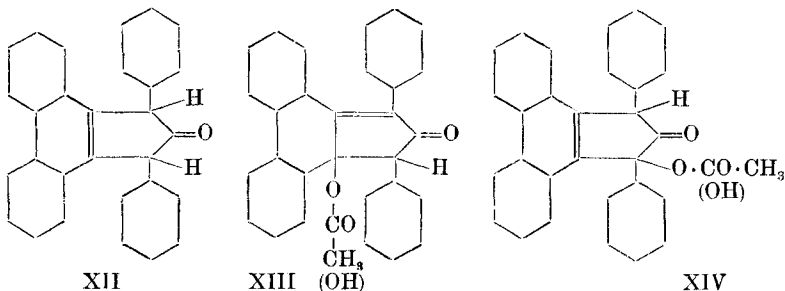
Bei der Herausnahme des Halogens mit Eisessig in der Hitze verhalten sich Chloride und Bromid gleich, indem beide den Dioxykörper (XI) liefern. Setzt man dem Eisessig Kaliumacetat zu, so geben beide das schon erwähnte Diacetoxyphenacyclon (IX), welches auch direkt aus Phencyclon mit  $H_2O_2$  in Eisessig oder Bleitetraacetat erhalten wird.

Kocht man hingegen das Dijodid mit Kaliumacetat in Eisessig, so erhält man schließlich Reduktionsprodukte des Phencyclons, die wahrscheinlich durch intermediär auftretenden HJ entstehen, nämlich das bekannte Dihydrophencyclon, Schmelzpunkt 314° (Formel XII) und ein bei 256° schmelzendes, Essig-

<sup>1)</sup> Struktur- und Stereo-Isomere kommen in Frage.

säure enthaltendes Produkt, das identisch ist mit einem schon beschriebenen Acetylderivat.

Wie W. Dilthey und J. ter Horst<sup>1)</sup> festgestellt haben, unterscheidet man beim Phencyclon zwei Hydrate und zwei entsprechende Acetylderivate (XIII und XIV).



Das eine Hydrat (entsprechend XIII), das Wasserstoff und Hydroxyl in 2,3-Stellung trägt, sieht man als Vorstufe des Phencyclons bei dessen Darstellung an. Man kann es leicht als solches gewinnen bei der Kondensation des Phenanthrenchinons mit Dibenzylketon und alkoholischem Kali in der Kälte. Das O-Atom der OH-Gruppe rührt also noch vom Phenanthrenchinon her, muß also am C<sub>3</sub>-Atom des Cyclopentadienonringes sitzen. Durch Kochen in Acetanhydrid wird dieses Hydrat unter Wasserabspaltung in Phencyclon übergeführt. Es schmilzt bei 226°. Durch Erhitzen in Eisessig wird die OH-Gruppe verestert. Sein Acetylderivat schmilzt bei 248—251°.

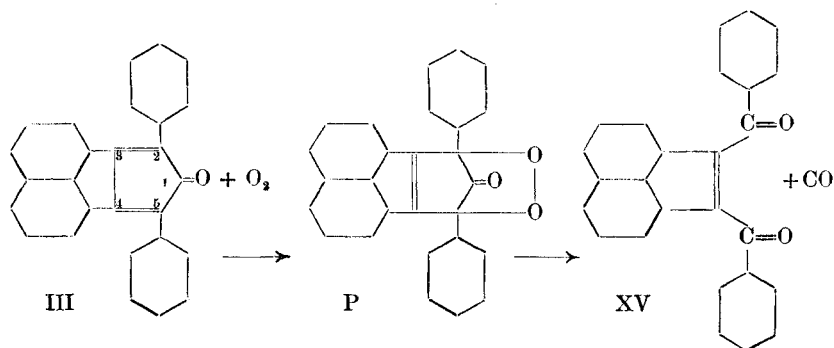
Dem anderen Acetylderivat (XIV) liegt als Hydrat das Carbinol der grünen Salze zugrunde: Löst man nämlich das Phencyclon in konz. Schwefelsäure und filtriert die grüne Lösung auf Eis, so fällt dieses Hydrat als farbloser Körper aus. Es ist nicht identisch mit dem oben beschriebenen, da sein sehr von der Art des Erhitzens abhängiger Schmelzpunkt erheblich höher liegt. Dieses liefert auch ein Acetylderivat vom Schmp. 256°. W. Dilthey und J. ter Horst geben ihm die Formel XIV, d. h. also die Substituenten in 2- und 5-Stellung, weil es ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom hat, denn diese Derivate geben genau wie das Phencyclon selbst

<sup>1)</sup> Heteropolare, XXVII: J. prakt. Chem. [2] 143, 195 (1935).



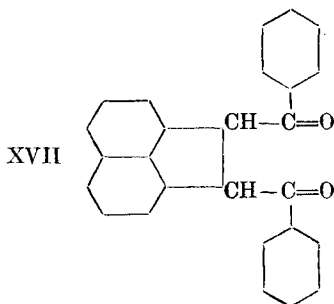
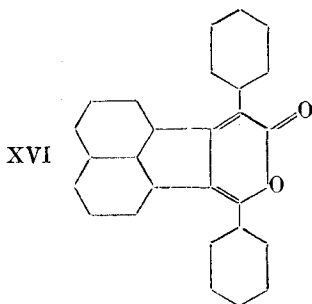


Fünfringketon ist zwar in festem Zustand noch gut haltbar, wenn es auch dem grellen Sonnenlicht ausgesetzt ganz allmählich eine Veränderung erleidet; in Lösung aber ist die Haltbarkeit nur bei Ausschluß von Luft und Licht gegeben. Im diffusen Tageslicht verläuft der Angriff des Luftsauerstoffs relativ langsam. Im Sonnenlicht, unterstützt durch Temperaturerhöhung und Durchleiten von Luft, nehmen die tiefblauen Lösungen auch im indifferenten Lösungsmittel ziemlich rasch eine rotgelbe Farbe an. Die Aufarbeitung einer solchen Lösung ergab nun mit einer Ausbeute von über 60% d. Th. einen bei 134° schmelzenden orangefarbenen Körper, dessen Analysenwerte auf das Dibenzoyl-acenaphthylen (XV) stimmten und der sich mit Hydrazinhydrat in das 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-pyridazin (XVI) überführen ließ. Dies wurde in grünlich-gelben Blättchen vom Schmp. 302° erhalten und verriet seine schwach basischen Eigenschaften durch die Bildung eines Pikrats. Damit ist nun der Weg, den die Sauerstoffaufnahme beim Acecyclon nimmt, aufgeklärt. Der Sauerstoff greift an einem in 2-Stellung befindlichen Kohlenstoffatom an, spaltet dann aber nicht, wie vielleicht aus der Formel abgelesen werden könnte, die Molekel an der Doppelbindung sondern zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2, wirft die Carbonylgruppe heraus und oxydiert auch das in 5-Stellung befindliche Kohlenstoffatom. Vielleicht könnte der ganze Vorgang durch folgendes Schema in einfacher Weise wiedergegeben werden. Er würde dann eben eine Diensynthese mit Sauerstoff vorstellen und vielleicht über ein peroxydartiges Zwischenprodukt (P) gehen, das unter Kohlenoxydverlust das Dibenzoyl-acenaphthylen (XV) bilden könnte.



Ein solcher Reaktionsverlauf könnte mit molekularem Sauerstoff vorliegen. Mit Perhydrol jedoch war unschwer als erstes Oxydationsprodukt das 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-6-pyron zu fassen, das als Zwischenprodukt auf dem Wege zum Dibenzoylacenaphthylen aufzufassen ist, da es leicht zu diesem weiteroxydiert werden kann.

Ein peroxydartiger Körper entsprechend P könnte natürlich auch bei der Oxydation der anderen tieffarbigen Ketone —



Tetracyclon, Phencyclon — als Zwischenstufe auftreten, allein er wurde auch dort bisher nicht aufgefunden. Vielmehr wurde ein Dioxykörper als Vorstufe des Pyrons isoliert. Ein solcher Dioxykörper bleibt jedoch in der Reihe des Acecyclons noch aufzufinden.

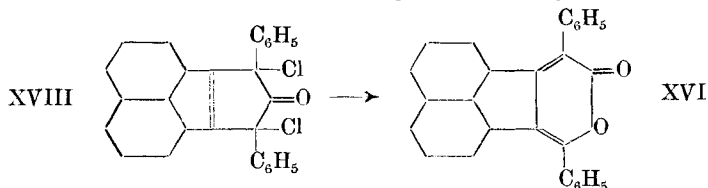
Die Annahme, daß die Oxydation an einem der CO-Gruppe benachbarten C-Atom ansetzt, stimmt auch gut überein mit der wiederholt<sup>1)</sup> betonten Tatsache, daß Eigenfarbe und Halochromie der tieffarbigen Fünfringketone nur befriedigend gedeutet werden können mit der Annahme einer Positivierung eines in 2-Stellung befindlichen Kohlenstoffatoms sowohl in den Salzen als auch wahrscheinlich in den freien Ketonen (I—III) selbst.

Der Versuch, das 1,8-Naphthylen-dibenzoyl-äthylen durch Reduktion mit Zink und Eisessig in der Hitze in ein Furan-derivat überzuführen, gelang nicht. Es wurde zwar ein weißer, in schönen Nadeln kristallisierender Stoff vom Schmp. 176° erhalten, dessen Analysenwerte aber auf die Formel  $C_{26}H_{18}O_2$  stimmten. Das heißt, der Körper hat zwei Wasserstoffatome

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 143, 196 (1935).

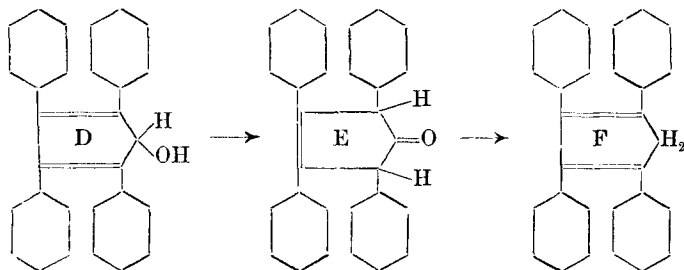
aufgenommen, wahrscheinlich unter Bildung des 1,8-Naphthylen-dibenzoyl-äthans (XVII).

Zu den Oxydationsprodukten des Acecyclons gehört auch sein Chlorierungsprodukt, das man als Dichlorid sowohl mit Chlor als auch mit Phosphorpentachlorid erhält. Es ist bisher nur in der einen bei  $198^{\circ}$  schmelzenden Form beobachtet worden, ohne daß hierdurch im Gegensatz zu den Chlorierungsprodukten des Tetracyclons und Phencyclons betont werden soll, die leicht in mehreren Formen gefaßt werden konnten. Dem Dichlorid gibt man am besten die Formel XVIII eines 2,5-Addukts und zwar 1. der gelben Farbe wegen, die allen Körpern mit Acenaphthylenbindung eigen ist, 2. weil er beim Kochen in indifferenten Lösungsmitteln z. T. unter Abgabe von Chlor Acecyclon zurückgibt und somit bei der Chlorierung keine Ringsprengung erlitten hat, und 3. weil die Herausnahme des Chlors mit Kaliumacetat leicht und glatt zu dem Pyron XVI führt.



### Reduktionsprodukte des Acecyclons

Beim Tetracyclon (Tetraphenyl-cyclopentadienon) führt jede Reduktion, auch die Aufnahme von nur einer Wasserstoffmolekel zur Farblosigkeit. Als erstes Reduktionsprodukt erhält man bei vorsichtiger Arbeitsweise das sekundäre Carbinol D, jedoch ver-



mag die Carbonylgruppe die Wasserstoffatome nicht sehr fest zu halten, sondern gibt sie leicht an die nachbarständigen Kohlenstoffatome ab, wobei das farblose Keton E entsteht;

dieses besitzt noch den isocyclischen Fünfring, denn seine Zinkstaubdestillation liefert das sauerstofffreie Tetraphenyl-cyclopentadien F.

Bei der Reduktion des Acecyclons mit Zinkstaub und Eisessig erhielt J. ter Horst<sup>1)</sup> einen citronengelben Körper vom Schmp. 229—230°, der der Analyse nach 2 Wasserstoffmolekel aufgenommen haben konnte, also der Formel  $C_{27}H_{20}O$  entsprach, während die Aufnahme von nur einer Molekel Wasserstoff nicht ganz auszuschließen war. Der ter Horstsche Körper wurde nach der Vorschrift leicht wiedererhalten. Es gelang jedoch außerdem, ein zweites Reduktionsprodukt zu fassen. Bei dem Versuch nämlich, die Carbonylgruppe des schwarz-blauen Ketons durch irgendein Ketonreagens nachzuweisen, kam man ebenso wenig wie beim Tetracyclon selbst zu einem positiven Ergebnis. Die halbionide Carbonylgruppe bleibt beim Kochen mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin gänzlich unverändert. Als der Versuch auf Hydrazinhydrat ausgedehnt wurde, ergab sich eine Veränderung: die Farbe der Lösung hellte sich auf, aber das isolierte hell-grünliche Reaktionsprodukt (Schmp. 182°) erwies sich als stickstofffrei, lieferte auf die Formel  $C_{27}H_{18}O$  stimmende Analysenwerte und zeigte durch seine orangerote Halochromie mit konz. Schwefelsäure an, daß es als das bisher vergeblich gesuchte sekundäre Carbinol (XIX) anzusehen war. Dieses Carbinol konnte nicht in ein isomeres Reduktionsprodukt umgewandelt werden, wie es dem Übergang des Carbinols D in das Cyclopentenon E in der Reihe des Tetracyclons entsprechen würde. Der ter Horstsche Körper konnte vielmehr nur durch weitere Reduktion erhalten werden. Auch konnte das Carbinol (XIX) bei vorzeitigem Abbruch der Reduktion des Acecyclons mit Zink und Eisessig gefaßt werden, die bei längerer Einwirkung des Reduktionsmittels zum ter Horstschen Körper geführt hatte. Dieser muß also vier Wasserstoffatome mindestens haben und somit der Formel XXa entsprechen. Leider konnte von diesem Carbinol kein Acetylderivat hergestellt werden, da schon nach kurzer Zeit beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Verharzung eintritt. Durch Kochen in Eisessig findet aber Umlagerung in einen weißen ebenfalls gut krystallisierenden Körper

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



Alkohol und Äther. Ausbeute 1,2 g. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit orangeroter Farbe. Die Farbe ist tagelang beständig.

0,03099 g Subst.: 0,09896 g CO<sub>2</sub>, 0,01290 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (Mol.-Gew. 386)	Ber. C 87,01	H 4,69
	Gef. „ 87,1	„ 4,66

Phencyclon ist daher in Lösung bei Luftzutritt sehr unbeständig. In seiner grünen Toluollösung z. B. treten bei Einfluß von Luft schon nach 2—3 Stunden Veränderungen ein. Saugt man durch die Lösung Luft hindurch, so wird sie nach einiger Zeit hellgelb. Hieraus krystallisiert dann das oben beschriebene 9,10-Dibenzoyl-phenanthren aus.

Dibenzoyl-phenanthren [Schmp. 184°],  
hergestellt nach Friedel-Crafts aus Benzoylchlorid, Aluminiumchlorid und Phenanthren in Schwefelkohlenstofflösung.  
Wiederholung der Versuche von C. Willgerodt u. B. Albert<sup>1)</sup>

In einen 3-fach tubulierten Kolben, versehen mit Tropftrichter, Rührer mit Quecksilberverdichtung und Rückflußkühler, gibt man etwas Schwefelkohlenstoff. Unter dauerndem Turbinieren trägt man 62,4 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen ein, läßt dann 62,4 g Benzoylchlorid zutropfen. Man erhitzt zum Sieden und versetzt tropfenweise mit einer Lösung von 20 g Phenanthren in Schwefelkohlenstoff. Es tritt eine dunkelrote klare Lösung ein. 6 Stunden wird bei einer Temperatur von 50° dauernd turbiniert. Man läßt erkalten, gießt auf Eis und zersetzt dann mit Salzsäure. Es resultiert eine gelblich-weiße Masse. Man filtriert, wäscht gut mit Wasser nach und kocht kurz mit Natronlauge aus. Nach dem Erkalten ist die Masse glashart. Sie wird fein gepulvert und in der Wärme mit Toluol ausgezogen. Es bleibt viel Rückstand. Die Toluollösung ist rotgelb. Nach tagelangem Stehen in der Kälte krystallisiert ein weißer Körper in feinen langen Nadeln aus. Erneut aus Toluol umgelöst, erhält man ihn in Form langer farbloser Spieße vom Schmp. 184°.

In konz. Schwefelsäure löst er sich mit hellgelber Farbe.

<sup>1)</sup> A. a. O.

0,02331 g Subst.: 0,07414 g CO<sub>2</sub>, 0,00982 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (Mol.-Gew. 386)	Ber. C 87,0	H 4,7
	Gef. „ 86,8	„ 4,7

Der Körper ist also nach der Analyse ein Dibenzoylphenanthren, aber die beiden Benzoylreste sitzen nicht in 9,10-Stellung, wie bei dem Dibenzoylphenanthren vom Schmp. 206°, dessen Struktur durch seine Gewinnung aus Phencyclon zwangsläufig als 9,10 sich ergibt. Einen bei 317° schmelzenden Körper konnte man nicht auffinden.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Pyridazin (Formel V)  
durch Kondensation von 9,10-Dibenzoylphenanthren  
mit Hydrazinhydrat

1 Mol Dibenzoylphenanthren wird in Pyridin gelöst und in der Kälte mit 4 Mol Hydrazinhydrat und etwas Wasser zur besseren Mischung versetzt. Man läßt einige Tagen stehen. Es krystallisiert ein rein weißes Produkt aus, das nach dem Umlösen aus Benzol bei 340° schmilzt. Ausbeute aus 1 g Diketon 0,9 g Pyridazin.

0,0220 g Subst.: 0,0708 g CO<sub>2</sub>, 0,0094 g H<sub>2</sub>O. — 0,0218 g Subst.:  
1,52 ccm N (25°, 740,5 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 87,92 H 4,74 N 7,35 Gef. C 87,77 H 4,78 N 7,69

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Thiophen (Formel VI)  
durch Schmelzen des Dibenzoylphenanthrens  
mit Phosphorpentasulfid

4,0 g Dibenzoylphenanthren (Schmp. 206°) werden mit 4,0 g Phosphorpentasulfid innig verrieben und unter Aufleiten von CO<sub>2</sub> vorsichtig im Paraffinbad erwärmt. Bei 160° färbt sich das Gemisch an den Rändern braun. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Bei 175° schmilzt das Gemisch unter starker Gasentwicklung durch. Nach kurzer Zeit läßt die Blasenbildung nach. Man läßt im CO<sub>2</sub>-Strom erkalten. Die Schmelze ist hellbraun. Sie wird fein gepulvert, alsdann mehrere Male mit Natronlauge in der Kälte digeriert. Der Rückstand wird kurz mit HCl-haltigem Wasser nachgewaschen. Man kann mit Petroläther die anhaftenden Schmierer entfernen und erhält dann ein helles Pulver. Dieses wird in Aceton aufgenommen, mit Tierkohle gereinigt und nach dem Filtrieren



vorsichtig mit ein paar Tropfen Wasser versetzt. Es krystallisieren sehr schöne lange Nadeln, die bei  $202^{\circ}$  schmelzen. Sie werden nochmals aus Aceton-Wasser umgelöst und schmelzen dann bei  $204^{\circ}$ . Die Substanz zeigt in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine dunkelrote Halochromie mit violetter Ablauf.

Der Mischschmelzpunkt mit 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Thiophen, Schmp.  $204^{\circ}$  (hergestellt von Herrn Dr. Die-richs<sup>1)</sup>], zeigte keine Depression.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Furan (Formel VIa)  
durch Reduktion des 9,10-Dibenzoylphenanthrens  
mit amalgamiertem Zinkstaub in Eisessig

2 g reines Dibenzoylphenanthren werden in 40 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst, hierauf mit 5 g amalgamiertem Zinkstaub versetzt. Man hält die Mischung 25 Stunden rückfließend in gelindem Sieden. Nach Filtrieren fällt ein weißer krystallisierter Körper aus, der nach dem Umlösen aus Eisessig bei  $184^{\circ}$  schmilzt.

In konz. Schwefelsäure löst er sich mit blaßgelber Farbe.

0,01489 g Subst.: 0,04956 g  $\text{CO}_2$ , 0,00640 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}$  (Mol.-Gew. 370,14) Ber. C 90,81 H 4,86 Gef. C 90,8 H 4,84

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)- $\alpha$ -Pyron (Formel VII)  
durch Oxydation des Phencyclons mit Luftsauerstoff

Engt man die Toluolmutterlauge, aus der man 9,10-Dibenzoylphenanthren gewonnen hat, stark ein und setzt sie weiter dem Einfluß von Luft und Licht so lange aus, bis sie dickflüssig geworden ist, so kann man nach dem Entfernen der Harze mit Äther ein dunkelgelbes Pulver gewinnen. Aus seiner Acetonlösung krystallisieren orangerote Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus Aceton bei  $273^{\circ}$  schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, die tagelang beständig ist. Gibt man die schwefelsaure Lösung in Wasser, so fällt der Körper unverändert wieder aus.

0,01958 g Subst.: 0,06298 g  $\text{CO}_2$ , 0,00790 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_2$  Ber. C 87,4 H 4,5 Gef. C 87,7 H 4,5

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 2, S. 99.

9-Benzylphenanthren. Schmp. 154° (Formel VIII)  
 durch Natronkalkdestillation  
 des 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)- $\alpha$ -Pyrons

1,0 g des Pyrons verreibt man innig mit 10,0 g Natronkalk, und gibt das Gemisch in ein schwer schmelzbares Rohr, das etwas geneigt und so eingeklemmt ist, daß man es während des Erhitzens drehen kann. Man erwärmt bei langsam steigender Temperatur. Zuerst destilliert Wasser über, dann unter Braunfärbung des Gemisches allmählich ein helles Öl, welches bald krystallin erstarrt. Es ist löslich in Benzol, Toluol, Benzin, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Alkohol. Nach 2-maligem Umlösen aus Benzin schmilzt es bei 154°. Die Krystalle sind scharf ausgeprägt und nahezu farblos.

Sie zeigen keine Halochromie.

0,02610 g Subst.: 0,08978 g CO<sub>2</sub>, 0,01388 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub> Ber. C 93,98 H 6,0 Gef. C 93,8 H 6,0

9-Benzylphenanthren,  
 hergestellt aus Phenanthren und Benzylchlorid<sup>1)</sup>

a) Molekulare Mengen von Phenanthren und Benzylchlorid werden nach Zusatz von etwas Zinkstaub in einem mit einem Steigrohr versehenen Kolben über freier Flamme langsam erhitzt. Bald tritt die Reaktion unter Wärme und Salzsäureentwicklung ein. Es wird noch kurze Zeit weiter erwärmt, dann vom Zinkstaub abdekantiert. Ein Überschuß von Benzylchlorid war nicht mehr vorhanden. Man füllt den noch warmen Kolbeninhalt in einen Schwertkolben um, und destilliert i. V. Bei 200° und 6 mm Druck geht Phenanthren über. Die nächste Fraktion 260—270° ist mit öligen Bestandteilen verunreinigt, die mit kaltem Benzin entfernt werden. Als Rückstand bleibt ein weißes Pulver, das bei 147° schmilzt. Nach 2-maligem Umlösen aus Benzin steigt der Schmelzpunkt auf 154°. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Natronkalk aus dem Pyron gewonnenen Körper zeigt keine Depression.

b) Man kann den gleichen Körper auch aus Phenanthren und Benzylchlorid ohne Zusatz von Zinkstaub gewinnen. Bei 120° tritt die Reaktion ein und verläuft ohne weiteres Er-

<sup>1)</sup> Vgl. G. Goldschmidt, Mh. Chem. 2, 444 (1881).

wärmen von selbst zu Ende. Die Ausbeuten können so etwas verbessert werden.

Da nach den Analysenwerten auch ein Dibenzylphenanthren vorliegen konnte, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast in Campher vorgenommen.

0,0114 g Subst. in 0,1134 g Campher, Depress. 15,6°.  
 $C_{21}H_{16}$  Mol.-Gew. Ber. 268 Gef. 258  
 $C_{28}H_{22}$  Mol.-Gew. „ 358

Somit liegt 9-Benzylphenanthren vor.

2,5-Diacetoxy-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-  
 cyclopentenon (Formel IX),

als Hauptprodukt bei der Oxydation des Phencyclons  
 mit Perhydrol in Eisessig

Das Oxydationsgemisch aus 15 ccm Perhydrol, 25 ccm Acetanhydrid und 30 ccm Eisessig wird unter Turbinieren bis zur Blasenbildung vorsichtig erwärmt, wobei die Temperatur von selbst bis zum Sdp. 110° ansteigt. Nach dem Abkühlen auf 40° trägt man 5 g äußerst fein pulverisiertes Phencyclon auf einmal ein und erhitzt wieder vorsichtig bis zum Sieden. Nach 1 Stunde sind alle grünen Teilchen verschwunden und in einen weißen Körper übergeführt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt. Die Mutterlauge ist goldgelb. Das Rohprodukt schmilzt bei 268° u. Zers. Ausbeute 3,6 g. Schwer löslich in Benzol, Toluol, Aceton, Eisessig. Gut löslich in Pyridin, Acetanhydrid und Dioxan. Nach mehrmaligem Umlösen aus Essigsäureanhydrid schmilzt der Körper bei 273°. Die Schmelze ist orangerot. Am Licht wird der Körper citronengelb.

0,03133 g Subst.: 0,09106 g CO<sub>2</sub>, 0,01277 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{33}H_{24}O_5$  (Mol.-Gew. 500) Ber. C 79,17 H 4,83  
 Gef. „ 79,3 „ 4,6

Die Lösung des Stoffes in konz. Schwefelsäure ist im ersten Augenblick tief grün, wird rotbraun und nach einigen Minuten hellgelb; sie ist dann tagelang beständig. Gießt man die gelbe Lösung auf Eis, so fallen gelbe Flocken. Der ursprüngliche Körper ist nicht mehr vorhanden (vgl. weiter unten).

Schmilzt man die Substanz mit Arsentrioxyd zusammen, so tritt der typische Kakodylgeruch auf. Also ist Essigsäure im Molekül vorhanden.

Außer diesem Diacetoxyphencyclon bildet sich beim Oxydieren ferner als Nebenprodukt das Dibenzoylphenanthren vom Schmp.  $206^{\circ}$  (Formel VII). Es krystallisiert in einer Ausbeute von 0,8 g aus der goldgelben Mutterlauge aus.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)- $\alpha$ -Pyron  
(Formel VII)

Das Diacetoxyphencyclon erleidet in konz. Schwefelsäure eine Veränderung, die man an Hand der Farbaufhellung der Lösung verfolgen kann. Es wurde deshalb versucht, diesen Vorgang aufzuklären.

1,0 g reines Diacetoxyphencyclon löst man in konz. Schwefelsäure auf. Wenn grüne Lösung einheitlich gelb geworden ist, filtriert man auf Eis. Es fallen gelbe Flocken. Sie werden gesammelt, mit Wasser gewaschen und i. V. getrocknet. Der Körper schmilzt bei  $273^{\circ}$ . Nach einmaligem Umlösen aus Aceton ist der Schmelzpunkt konstant  $273^{\circ}$ . Lange orangerote Nadeln oder würfelförmige Krystalle, je nach der Konzentration der Lösung.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Oxydationsprodukt des Phencyclons: 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)- $\alpha$ -Pyron, Schmp.  $273^{\circ}$ , zeigte keine Depression.

Man kann sich den Körper entstanden denken aus dem Diacetoxyphencyclon durch Abspaltung von Essigsäureanhydrid und Ringerweiterung des intermediär entstehenden Oxidokörpers zum  $\alpha$ -Pyron.

Hierfür spricht auch folgendes: Das Diacetoxyphencyclon verändert sich auch im Schmelzpunkt. Die Schmelze ist tief orangerot. Ein angefeuchtetes Lackmuspapier wird rot von den entweichenden Dämpfen. Erhitzt man das Diacetoxyphencyclon, ohne es zu schmelzen, im Platintiegel im Luftbad (im Trockenschrank bei  $110^{\circ}$  erleidet es keinerlei Veränderungen), so verändert sich die Farbe von weiß nach gelb, goldgelb, orangerot. Hierbei bildet sich das Pyron, welches von unverändertem Diacetoxyphencyclon mit Aceton getrennt werden kann. Der Schmelzpunkt des Diacetoxyphencyclons ist somit der des Pyrons  $273^{\circ}$ .

**2,5-Diacetoxy-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-  
cyclopentenon (Formel IX)**

durch Oxydation des Phencyclons mit Bleitetraacetat  
in Eisessig bei 100°<sup>1)</sup>)

1 g Phencyclon wird unter Turbinieren und Erwärmen auf 80° in 150 ccm Eisessig aufgelöst. Man setzt auf einmal 1,7 g frisch hergestelltes Bleitetraacetat zu und steigert die Temperatur langsam auf 100°. Nach 15 Minuten ist die Oxydation beendet, und die Lösung hellgelb. Hieraus krystallisiert ein weißer Körper vom Schmp. 268° aus. Er wird mehrmals aus Acetanhydrid umgelöst. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz ist 273° unter Gelbrotfärbung. Der Mischschmelzpunkt mit dem Produkt, gewonnen durch Oxydation des Phencyclons mit Perhydrol in Eisessig, zeigt keine Depression.

Also ist auch hier Diacetoxyphencyclon entstanden.

Zur weiteren Aufklärung wurde ein Teil in konz. Schwefelsäure aufgelöst und auf Eis filtriert. Der gelbe Niederschlag wurde als das schon oben erwähnte  $\alpha$ -Pyron (Formel VII) nachgewiesen.

**2,5-Dichlor-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-  
cyclopentenon (Formel X)**

durch Spaltung des Diacetoxyphencyclons mit Salzsäuregas  
in Methanol

1,0 g Diacetoxyphencyclon wird in Methanol aufgeschlämmt. Man leitet in der Kälte Salzsäuregas ein, wobei sich die Mischung erwärmt. Nach einiger Zeit fällt ein weißer Körper aus, der aus Benzol-Petroläther umgelöst, bei 263° schmilzt. Seine Schmelze ist dunkelgrün. Es ist das im folgenden Versuch beschriebene Dichlorphencyclon.

Den gleichen Körper erhält man durch Chlorierung des Phencyclons mit gasförmigem Chlor in der Kälte. Seine Halochromie ist blaugrün.

---

<sup>1)</sup> O. Dimroth u. R. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1377 (1923).

**Anlagerung von Halogen und Hydroxyl an Phencyclon  
und die Umwandlungsprodukte dieser Addukte**

*Anlagerung von Chlor an Phencyclon*

a) Dichlor-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-  
cyclopentenon (Formel X)

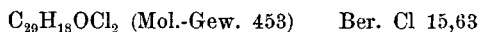
durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf Phencyclon  
in der Kälte

In eine Aufschlammung von 5 g äußerst fein pulverisiertem Phencyclon in wasserfreiem Benzol leitet man in der Kälte Chlorgas ein. Nach kurzer Zeit tritt Lösung ein. Die grüne Farbe verschwindet. Das Chlorid krystallisiert innerhalb einer Stunde in einer Ausbeute von 2,4 g aus. Es sind lange, feine weiße Nadeln. Sie werden aus Benzol umgelöst. Schmp. 274° (Chlorid I).

Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von Petroläther weiteres Chlorid aus. Die Krystalle sind grober krystallin. Ausbeute 2,4 g. Sie werden nochmals aus Benzol-Petroläther umgelöst und schmelzen dann bei 263° (Chlorid II).

Chlorid II ist doppelt so leicht löslich in Benzol als Chlorid I. Es fällt nur auf Petrolätherzusatz wieder aus.

Beim Umlösen des ersten Rohproduktes aus Toluol traten zwei Krystallformen auf: 1. scharf ausgeprägte Prismen vom Schmp. 274° als Hauptprodukt (Chlorid I); 2. feine in Büscheln angeordnete Nadelchen, Schmp. 260—263° (Chlorid II). Der Mischschmelzpunkt von Chlorid I mit Chlorid II ist 260°. Beide geben eine grüne Schmelze. Auf dem Kupferdraht brennen beide mit grüner Flamme.



Chlorid I, Schmp. 274°.

0,0715 g Subst.: 3,2 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>. Gef. Cl 15,87

Chlorid II, Schmp. 263°.

0,1566 g Subst.: 0,0992 g AgCl. Gef. Cl 15,67

Es kann hier eine cis-trans-Isomerie vorliegen.

b) Dichlorphencyclon, Schmp. 278° (Chlorid III)  
durch Anlagerung von Chlor mittels Phosphorpentachlorids  
in der Wärme

2 g äußerst fein pulverisiertes Phencyclon werden in 100ccm wasserfreiem Benzol gelöst. In die Lösung trägt man 2 g

Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen ein. Es wird noch einige Zeit rückfließend auf dem Wasserbad erwärmt. Die grüne Farbe der Lösung schlägt bald nach Gelb um. Beim Erkalten fallen weiße Nadeln vom Schmp. 272°. Nach dem Umlösen aus Benzol schmilzt dieses Chlorid bei 278°. Mischschmelzpunkt mit Chlorid I (274°) ist 258°. Mischschmelzpunkt mit Chlorid II (263°) ist 262°.

0,1056 g Subst.: 4,51 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub> (elektrometrisch).

C<sub>29</sub>H<sub>18</sub>OCl<sub>2</sub> (Mol.-Gew. 453) Ber. Cl 15,63 Gef. Cl 15,2

Die Schmelzpunkte der Chloride fallen beim Lagern sehr. Die Stellung der beiden Chloratome wurde nicht näher untersucht. Alle drei Chloride geben in konz. Schwefelsäure unter HCl-Entwicklung eine blaugrüne Halochromie, die in der Wärme nach Gelb umschlägt.

In indifferenten Lösungsmitteln spalten die drei Chloride in der Wärme kein Chlor ab. Beim Kochen in Eisessig mit Alkali- oder Silberacetat gehen sie in Diacetoxyphencyclon (274°) über.

2,5-Dioxy-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenyl)-  
cyclopentenon (Formel XI)

durch Kochen des Dichlorids in Eisessig

1 g Chlorid I wird 3 Tage rückfließend in Eisessig in gelindem Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich hellgelb. Auf vorsichtigen Wasserzusatz fällt ein weißer krystalliner Körper vom Schmp. 234° aus. Nach mehrmaligem Umlösen aus Toluol schmilzt er bei 239—240°. Er ist chlorfrei.

0,01877 g Subst.: 0,05749 g CO<sub>2</sub>, 0,00828 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (Mol.-Gew. 416) Ber. C 83,62 H 4,84  
Gef. „ 83,53 „ 4,93

In konz. Schwefelsäure löst er sich mit himbeerroter Farbe. Nach einigen Minuten schlägt die Farbe nach Gelb um. Die gelbe Farbe bleibt dann tagelang bestehen. Filtriert man diese schwefelsaure Lösung auf Eis, so fallen gelbe Flocken. Sie werden nach dem Waschen mit Wasser i. V. getrocknet. Aus Aceton umgelöst, schmelzen die Krystalle bei 273°. Sie sind identisch mit 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenyl)- $\alpha$ -Pyrone (Formel VII).

## Versuch einer Acetylierung des Dioxyphencyclons

Behandelt man Dioxyphencyclon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Kälte oder mit Acetylchlorid und Kaliumcarbonat, so tritt sofort Wasserabspaltung ein unter Bildung des 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)- $\alpha$ -Pyrons (VIII). Auch andere Acetylierungsversuche hatten keinen Erfolg.

## 2,5-Dibrom-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentenon (entspr. Formel X)

Zu einer Aufschlammung von 2 g Phencyclon in wasserfreiem Benzol läßt man eine Lösung von Brom in Benzol tropfenweise zufließen. Nach einiger Zeit fällt aus der gelb gewordenen Lösung ein voluminöser hellgelber Niederschlag, Schmp. 293—296°, aus. Ausbeute 2,1 g. Aus Benzol umgelöst, bildet das Dibromphencyclon schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 298°.

0,0957 g Subst.: 3,5 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>29</sub>H<sub>18</sub>OBr<sub>2</sub> (Mol.-Gew. 542) Ber. Br 29,49 Gef. Br 29,22

Durch Kochen in Eisessig geht das Dibromid in Dioxyphencyclon (Schmp. 240°), mit Kaliumacetat in Eisessig in das Diacetoxyphencyclon (273°) über.

## 2,5-Dijod-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentadienon (entspr. Formel X)

Zu einer Aufschlammung von 5 g Phencyclon, äußerst fein pulverisiert, in Methylenchlorid wird eine Lösung von Jod in Methylenchlorid tropfenweise zugegeben. Nachdem Lösung eingetreten ist, schlägt die grüne Farbe bald in rotbraun um. Das Jodid fällt sofort dunkelgelb aus. Man läßt noch eine Stunde in Eis stehen, saugt ab und wäscht mit Methylenchlorid bis zum Farbloswerden des Filtrates nach. Ausbeute 6,1 g.

In warmen Lösungsmitteln erfolgt momentan Jodabspaltung. Die quantitativen Bestimmungen wurden deshalb mit dem Rohprodukt ausgeführt.

In der Schmelze zersetzt sich der Körper; bei 188° geht Jod in violetten Dämpfen heraus.

0,1213 g Subst.: 0,926 g AgJ.

C<sub>29</sub>H<sub>18</sub>OJ<sub>2</sub> Ber. J 39,92 Gef. J 41,3



Versetzt man die Chloroformlösung des Dijodids mit Methanol und wartet mit der Aufarbeitung einen Tag, so erhält man in der Hauptsache das Pyron (273°) und daneben etwas Dibenzoylphenanthren (206°).

#### Dijodphencylon + Kaliumacetat in Eisessig

1,0 g Dijodphencylon und 1,0 g Kaliumacetat werden in Eisessig zum Sieden erhitzt. Im ersten Augenblick geht Jod heraus, die Lösung wird grün, schlägt aber momentan in rotbraun um, um immer heller zu werden. Nach eintägigem Kochen fällt über Nacht ein weißer seidenartiger Niederschlag vom Schmp. 310° aus. Nach dem Umlösen aus Benzol schmilzt er bei 314°.

In konz. Schwefelsäure ist er in der Kälte unlöslich, in der Wärme löst er sich mit hellblaugrüner Farbe. Sein Mischschmelzpunkt mit Dihydrophencylon, Schmp. 314° (Formel XII), zeigte keine Depression. Er kann durch intermediär entwickelten Jodwasserstoff entstanden sein.

Die Eisessigmutterlauge läßt auf Zusatz von Wasser ein weißes kristallines Produkt fallen, das nach dem Umlösen aus Benzol bei 256° schmilzt. Die Schmelze ist grün.

In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit dunkelgrüner Farbe.

Den gleichen Körper erhält man auch auf folgende Weise: Löst man Phencylon in konz. Schwefelsäure auf und filtriert durch eine Glasnutsche auf Eis, so fällt ein farbloser Körper aus. Er ist nach der Analyse ein Hydrat des Phencylons, aber nicht identisch mit dem, welches man als Vorstufe zum Phencylon auffassen kann, das die OH-Gruppe in 3-Stellung hat. Dieses letztere gibt ein Acetylderivat vom Schmp. 251°, während das erstere ein Acetylderivat vom Schmp. 256° liefert. Mit diesem ist der oben beschriebene Körper identisch. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Dieses Acetylderivat hat die  $-\text{OCOCH}_3$ -Gruppe in 2- oder 5-Stellung, wie schon W. Dilthey und Mitarbeiter annehmen. Für 2,5-Stellung spricht auch die Entstehung aus dem Dijodid.

#### (1,8-Naphthylen)-dibenzoyl-äthylen (Formel XV)

Acencylon wurde in Chlorbenzol aufgeschlämmt und unter Zutritt von Luft dem Sonnenlicht ausgesetzt. Im Verlauf

von 8—14 Tagen ging die schwarz-blaue Färbung der Lösung in helleres Braun über. Das Chlorbenzol wurde im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Methylalkohol gewaschen und der gelbe Körper aus Benzin (Sdp. 65—95°) umkrystallisiert. Schmp. 136—137°. Mit konz. Schwefelsäure zeigt der Körper eine rote Halochromie. Er löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Äther und Pyridin; schwerer in Eisessig und Ligroin mit gelber Farbe. Die Oxydation des Acecyclons mit Benzopersäure in Chlorbenzol oder mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig führte nur zu gelben harzigen Produkten.

5,056 mg Subst.: 16,000 mg CO<sub>2</sub>, 2,050 mg H<sub>2</sub>O (Dr. Schöller, Berlin).

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 86,68 H 4,44 Gef. C 86,35 H 4,5

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

1 g des 1,8-Naphthylen-dibenzoyl-äthylens wurde in alkoholischer Lösung mit 0,3 g Hydrazinhydrat versetzt und erwärmt. Nach kurzer Zeit schieden sich gelbe Nadeln ab. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden hellgelbe Blättchen vom Schmp. 304—305° erhalten. Der Körper löst sich leicht in Pyridin mit gelber Farbe, schwer in Benzol, Eisessig, Ligroin und ist unlöslich in Alkohol und Äther. In konz. Schwefelsäure tritt goldgelbe Lösung ein.

4,785 mg Subst.: 15,365 mg CO<sub>2</sub>, 1,950 mg H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>. — 2,708 mg Subst.: 0,187 ccm N<sub>2</sub> (24,5°, 765 mm).<sup>1)</sup>

C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 87,86	H 4,49	N 7,88
	Gef. „ 87,60	„ 4,56	„ 7,98

Pikrat, Schmp. 238°.

2,734 mg Subst.: 0,283 ccm N<sub>2</sub> (19°, 752,5 mm).<sup>2)</sup>

C <sub>32</sub> H <sub>19</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	Ber. N 11,96	Gef. N 11,98
---	--------------	--------------

### Reduktion des 1,8-Naphthylen-dibenzoyl-äthylens mit Zink und Eisessig (XVII)

Das Diketon wurde in Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge Zink versetzt und einige Zeit gekocht, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war. Vom ungelösten Zink wurde abfiltriert, und nun konnte mit Wasser ein hellgelber Körper gefällt werden, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren

<sup>1)</sup> Analyse Dr. Schöller.

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

aus hochsiedendem Ligroin vollkommen farblos wurde. Die in Nadeln krystallisierende Substanz schmilzt bei 176°. Sie ist löslich in Äther, Pyridin und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, Benzol und Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure tritt Gelbfärbung ein.

4,700 mg Subst.: 14,840 mg CO<sub>2</sub>, 2,150 mg H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 86,2 H 4,97 Gef. C 86,1 H 5,1

Mit Hydrazin liefert dieser Körper dasselbe Pyridazin (Schmp. 302°), das auch aus dem Dibenzoylacenaphthylen erhalten wurde. Auch die Pikrate sind gleich. Es ist also entweder hier ein Verlust von 2 Atomen Wasserstoff eingetreten, oder das Pyridazin enthält sie mehr.

### Chlorierung des Acecyclons (XVIII)

In eine Aufschlammung von 3 g Acecyclon in 10 ccm Benzol leitet man einige Minuten Chlor ein, wobei unter geringer Erwärmung alles Keton in gelbe Lösung geht. Der nach dem Erkalten auskrystallisierende gelbe Körper ist schon sehr rein, denn sein Schmelzpunkt von 198° u. Zers. wird durch Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin nicht weiter erhöht. Ausbeute 2,5 g. Die Chlorierung läßt sich auch mit Phosphor-pentachlorid in Benzol durchführen und zwar ist die Reaktion beendet, wenn das blaue Keton mit gelber Farbe gelöst ist. Man erhält dasselbe Chlorid.

0,0711 g Subst.: 3,4 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>29</sub>H<sub>16</sub>OCl<sub>2</sub> Ber. Cl 16,6 Gef. Cl 16,95

Gelbe Lösungen des Dichloracecyclons verfärben sich in Lösung von Alkohol, Pyridin oder Eisessig besonders rasch beim Erhitzen nach Grün unter Abspaltung von Chlor. Es wird dabei teilweise Acecyclon zurückgebildet. Im Dunklen ist das Dichlorid auch in indifferenten Lösungsmitteln gut haltbar, gegen Licht und Luft aber sehr empfindlich.

0,4 g Dichlorid wurden in Benzollösung offenstehend an 2 Tagen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach Einengen des Benzols krystallisierten 0,2 g des bei 134° schmelzenden 9,10-Dibenzoylacenaphthylens aus.

<sup>1)</sup> Analyse Dr. Schöller.

1,4-Diphenyl-2,3-(1,8-naphthylen)- $\alpha$ -Pyron (XVI)

## 1. Durch Oxydation des Acecyclons mit Perhydrol in Eisessig

Eine mit 30%<sub>0</sub>-igem Perhydrol versetzte Eisessig-Aufschlammung von 2 g Acecyclon wird so lange gelinde gekocht bis eine braune Auflösung eingetreten ist. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen gelben Nadeln schmelzen auch nach Umkrystallisieren aus Eisessig bei 253°. Ausbeute 1 g. Die Krystalle lösen sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration gelb mit grüner Fluoreszenz, sie sind unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Ligroin.

4,730 mg Subst.: 15,120 mg CO<sub>2</sub>, 1,870 mg H<sub>2</sub>O (Dr. Schölller, Berlin).

C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 87,1 H 4,3 Gef. C 87,18 H 4,4

Nach Versetzen der Mutterlauge mit Wasser fällt noch eine kleine Menge desselben Körpers im Gemisch mit dem bei 134° schmelzenden Dibenzoyl-acenaphthylen aus, das mit Äther abgetrennt werden kann. Dieses Pyron läßt sich nämlich durch längeres Kochen (1/2—1 Stunde) in Perhydrol-Eisessig zum Dibenzoyl-acenaphthylen weiter oxydieren. Hierdurch wird die Ausbeute dieser Methode beeinträchtigt.

## 2. Aus Acecyclondichlorid

Das Dichlorprodukt (Schmp. 198°) wurde in Eisessiglösung unter Zusatz von etwas Kaliumacetat kurz aufgekocht. Die nach dem Erkalten ausfallenden Nadelchen zeigten zwar noch etwas grünliche Farbe und rote Halochromie infolge beigemengten Acecyclons. Der Schmelzpunkt stieg aber nach Umkrystallisieren aus Eisessig auf 252—253° und gab im Gemisch mit dem nach 1. erhaltenen Pyron keine Schmelzpunktniedrigung. Die Ausbeute war fast quantitativ.

## Carbinol des Acecyclons (Formel XIX)

## a) Durch Reduktion mit Hydrazinhydrat

Eine Lösung von Acecyclon in Pyridin wurde mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat und etwas Wasser versetzt und unter Luftzutritt so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die blaue Lösungsfarbe einer braunen Platz gemacht hatte, was mehrere Stunden in Anspruch nahm. Dann konnten aus der heißen Lösung

mit Wasser hellgrüne Krystallblättchen gefällt werden, die nach dem Abfiltrieren noch einmal in der oben beschriebenen Weise behandelt wurden. Der Körper wurde mehrmals aus Pyridin umgefällt und schließlich aus Benzin (Sdp. 65—95°) umkrystallisiert. Noch etwas grünliche Nadeln vom Schmp. 182—183°. Mit konz. Schwefelsäure zeigen sie orangefarbige Halochromie. Leicht löslich in Benzol, Äther, Pyridin. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin.

*b) Durch Reduktion mit Zink und Eisessig*

1 g Keton wurde in 25 ccm Eisessig aufgeschlämmt und mit 0,25 g Zinkstaub versetzt. Nach 1—2 Minuten Kochen, die dunkle Farbe der Lösung darf sich gerade zu einem Gelbgrün aufgehellt haben, wurde von allem Ungelösten abfiltriert und aus dem Filtrat das Carbinol mit Wasser ausgefällt. Der Körper hatte den Schmp. 182° und zeigte die typische Halochromie mit konz. Schwefelsäure. Er erwies sich in allem identisch mit dem nach a) hergestellten Körper.

5,135 mg Subst.: 16,980 mg CO<sub>2</sub>, 2,320 mg H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>.

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O            Ber. C 90,48    H 5,02            Gef. C 90,2    H 5,05

Der Körper läßt sich nicht durch Kochen mit Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure in das Reduktionsprodukt vom Schmp. 229—230°<sup>2)</sup> überführen, sondern nur durch weitere Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. Hieraus ergibt sich, daß das Reduktionsprodukt vom Schmp. 229 bis 230° ein Tetrahydroderivat ist. Dies geht auch aus den folgenden Versuchen hervor.

Tetrahydro-acecyclon (Formeln XX a und b)

2 g des Acecyclons und 3,5 g Zinkstaub wurden in 90 ccm Eisessig am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit verschwand die schwarz-violette Farbe der Ursprungslösung und machte einer hellen, schwach gelben Platz. Nun wurde die heiße Lösung vom Zinkstaub abfiltriert und erkalten lassen. Es krystallisierten grüne Krystalle aus, die abfiltriert und zur Entfernung von eventuell ausgefallenem Zinkacetat mit heißem

<sup>1)</sup> Analyse Dr. Schöller, Berlin.

<sup>2)</sup> W. Dilthey, J. ter Horst u. W. Schommer, J. prakt. Chem. [2] 143, 209 (1935).

Wasser mehrmals gewaschen wurden. Nach dem Trocknen wurde verschiedentlich aus Benzol umkrystallisiert und so schöne grünlich gelbe Nadelchen vom Schmp. 229—230° erhalten [a]. In konz. Schwefelsäure zeigt der Körper in der Kälte oberflächlich braune Farbe, in der Hitze löst er sich rotbraun.

0,0369 g Subst.: 0,1219 g CO<sub>2</sub>, 0,0179 g H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>.

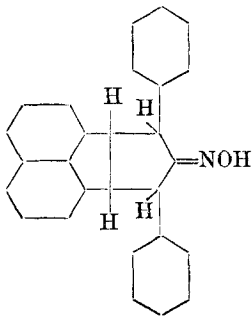
C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O Ber. C 90,0 H 5,5 Gef. C 90,1 H 5,43

Durch Kochen mit Eisessig läßt sich das grüngelbe Produkt (229—230°) in einen weißen krystallinen Körper überführen, der ebenfalls aus Benzol umkrystallisiert wurde und auch bei 229—230° schmilzt [b]. Eine Umlagerung im rückläufigen Sinn erfolgte nicht. In kalter konz. Schwefelsäure ist der Körper unlöslich und zeigt auch keine Veränderung, in der Hitze löst er sich mit gelber Farbe.

5,248 mg Subst.: 17,365 mg CO<sub>2</sub>, 2,630 mg H<sub>2</sub>O (Dr. Schöller, Berlin).

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O Ber. C 90,0 H 5,5 Gef. C 90,24 H 5,6

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



Kocht man das weiße Tetrahydroacetylclon (229—230°) mit Hydroxylaminchlorhydrat und etwas Alkali in Pyridin 4 Stunden am Steigrohr, so erhält man ein weißes Produkt, das aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert wurde und bei 176—178° schmilzt.

3,055 mg Subst.: 0,107 ccm N<sub>2</sub> (24°, 755 mm)  
(Dr. Schöller, Berlin).

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>NO Ber. N 3,73 Gef. N 3,99

<sup>1)</sup> Vorschrift und Analyse nach Diss. J. ter Horst, Bonn 1934.