

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Zur Kenntnis der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phencyclon¹⁾

[Heteropolare, XXXV²⁾]

Von W. Dilthey und H. Passing

(Eingegangen am 17. März 1939)

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die Reaktion von 2,5-Diphenyl-3,4-(o',o'-biphenylen)-cyclopentadienon (Phencyclon) mit Nitrosodimethylanilin aufzuklären.

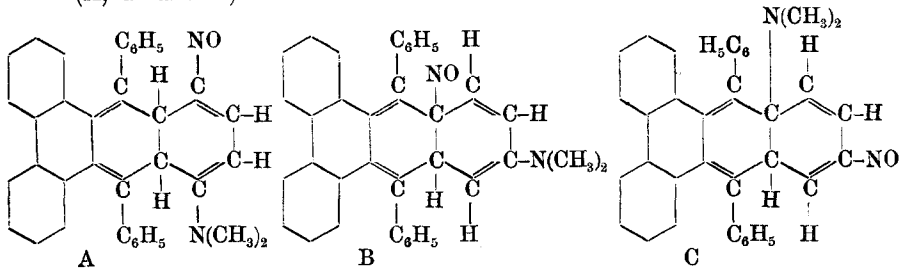
Versetzt man ein Gemisch der beiden Stoffe mit einem Lösungsmittel, z. B. Pyridin, so beginnt bald unter Erwärmung Gasentwicklung. Das entweichende Gas trübt kein Barytwasser, erwies sich vielmehr als Kohlenoxyd. Quantitative Bestimmung ergab, daß pro Mol Phencyclon bei der Reaktion 1 Mol CO entweicht. Nach Beendigung der Gasentwicklung fügt man zu der Lösung Methanol, wobei sich eine gelbe krystalline Verbindung mit oranger Halochromie abscheidet, die bei 217–218⁰ u. Zers. schmilzt. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung sprechen für ein Additionsprodukt von Nitrosodimethylanilin und Phencyclon vermindert um 1 CO.

Setzt man dem Lösungsmittel 5% Pyridinchlorhydrat zu, ist äußerlich im Reaktionsverlauf keine Änderung festzustellen. Bei Zusatz von Methanol fällt jedoch eine Substanz in farblosen Prismen an, die bei 351–352⁰ schmilzt und sich in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe und schwach grüner Fluoreszenz löst. Die Analysen sprechen für ein Isomeres der erwähnten gelben Verbindung.

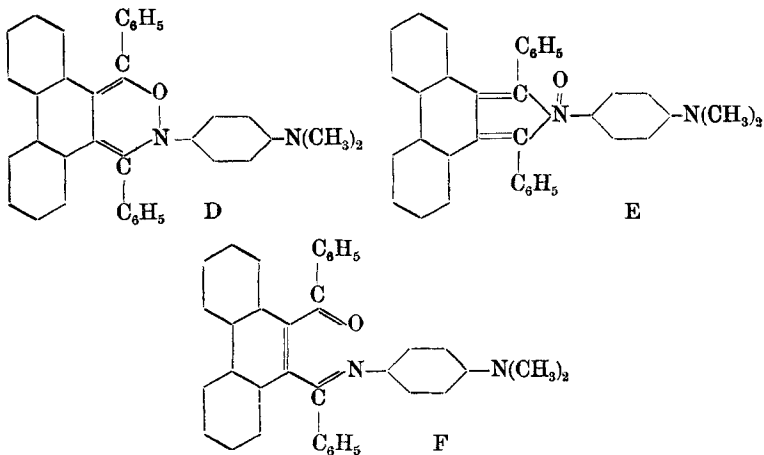
Das Entweichen von CO läßt auf eine Diensynthese schließen, bei der die Endocarbonylzwischenstufe nicht faßbar ist. Unter der Annahme, daß eine Äthylenlücke des Nitroso-

¹⁾ D 5. — ²⁾ XXXIV. Mittel.: Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2230 (1938).

dimethylanilins sich an das Diensystem des Phencyclons addiert, kommen daher zunächst folgende Formulierungen in Betracht (A, B und C):



Außer diesen wäre aber auch die Möglichkeit einer Addition der NO-Gruppe des Nitrosodimethylanilins gegeben. Es müssen daher noch 3 weitere Formulierungen (D, E und F) diskutiert werden, von denen die beiden letzten aus dem o-Oxazin (D) hervorgegangen sein könnten.



Zunächst soll die Konstitution der gelben Verbindung vom Schmelzpt. 217—218° besprochen werden.

Die gelbe Farbe kann durch Anwesenheit einer freien Nitrosogruppe erklärt werden, wie sie die Formulierungen A, B und C vorsehen.

Die Liebermannsche Nitrosoreaktion blieb jedoch aus. Eine Verbindung der Formel A müßte ferner durch Schmelzen mit Schwefel leicht dehydriert werden, wobei aus dem

9,10-Dihydronaphthalin das stabile Naphthalinderivat entstehen würde, was aber nicht eintritt. Eine Nitrosogruppe müßte mit Grignardschen Verbindungen Hydroxylaminderivate bilden. Das später beschriebene Reaktionsprodukt war jedoch nicht sauerstoffempfindlich und reduzierte ammoniakalische Silbernitratlösung nicht. Eine Nitrosoverbindung sollte mit Benzoylchlorid Azeniate bilden. Es war jedoch keinerlei Reaktion festzustellen. Ferner kondensieren sich Nitrosogruppen mit aktiven Methylengruppen. Versuche in Pyridin mit Acetylaceton in neutralem Medium oder nach Zusatz von Natrium-methylat oder Natriumamid veränderten die Substanz nicht.

Nitrosogruppen sind ferner mit primären Aminen, z. B. Anilin, zur Reaktion zu bringen. Die Kondensationen mißlingen jedoch bei Anwendung von Benzol, Pyridin oder Piperidin als Lösungsmittel, auch nach Zugabe von Natriummethylat oder Natriumamid.

Eine Nitrosogruppe müßte ferner leicht zur Nitrogruppe oxydierbar sein, was im Falle des p-Nitrosodimethylanilins schon in der Kälte durch Kaliumpermanganat erfolgt. Versuche, die Substanz in neutralem oder alkalischem Medium mit KMnO_4 , CrO_3 oder Perhydrol zu oxydieren, waren jedoch erfolglos. Bei der Oxydation mit Perhydrol in Ameisensäure entstehen p-Nitrodimethylanilin und 9,10-Dibenzoylphenanthren. Die Substanz erleidet jedoch, wie später erörtert wird, in saurem Medium eine Umwandlung, so daß diese Oxydation nicht unbedingt aufschlußreich zu sein braucht.

Da somit eine Nitrosogruppe nicht nachweisbar ist, fällt eine Formulierung der gelben Verbindung im Sinne der Formeln A, B und C also weg.

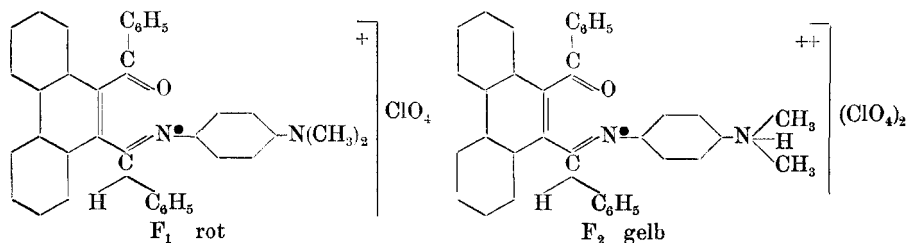
Es bleibt nun noch die zweite Möglichkeit, daß die Nitrosogruppe bei der Diensynthese reagiert, wobei die unter D, E und F gegebenen Formeln in Erwägung zu ziehen sind.

Von den drei Formeln D, E und F würde E das N-Oxyd eines Pyrrols vorstellen und müßte durch Reduktionsmittel leicht in dieses überführbar sein. Da dies jedoch nicht gelingt, die gelbe Verbindung (Schmp. $217\text{--}218^\circ$) bei derartigen Versuchen stets in die isomere, farblose vom Schmp. 351° umgelagert wird, die Substanz auch sonst keine oxydierenden Eigenschaften erkennen läßt, wird für sie die Formel E kaum in Frage

kommen, ganz abgesehen davon, daß die gelbe Farbe mit der Formel E auch nicht harmonieren würde. Da E auch nicht für das farblose Isomere, das auch keine oxydierenden Eigenschaften zeigt, in Betracht kommt, scheidet sie hier ganz aus.

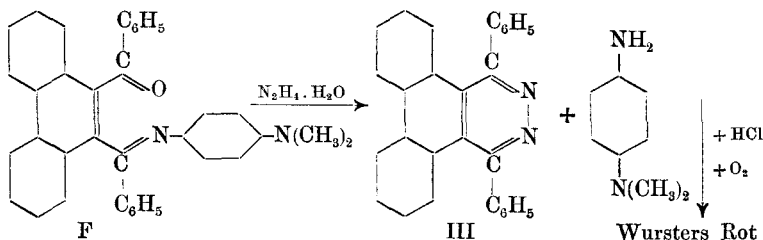
Läßt man für die Auswahl der Formeln lediglich die Farbe sprechen, würde man dem farblosen Isomeren vom Schmp. 351° die Formel D und dem gelben (Schmp. 217°) die Formel F zuerteilen. Daß dies auch mit den chemischen Eigenschaften übereinstimmt, wird im folgenden gezeigt.

Das gelbe, bei 217° schmelzende Produkt gibt mit HClO_4 ein rotviolettes Monoperchlorat (F_1), und ein gelbes Diperchlorat (F_2). Letzteres ist ziemlich labil, verliert beim Liegen an der Luft 1 Mol Säure und nimmt dabei die Farbe des Monoperchlorates an. Die Farbe des Adduktes 1:1 ist durch Addition der Säure an das System $-\text{C}=\text{N}-$ zu erklären. Das zweite Mol Säure schaltet das Auxochrom, die Dimethylamino-Gruppe, durch Salzbildung aus, wodurch der Farbrückgang gedeutet wird. Der Beweis, daß die Ketogruppe an der Salzbildung nicht beteiligt ist, wird später geführt. Ein Pikrat ist nur im Verhältnis 1:1 in Form hellbrauner Nadelchen erhältlich (entsprechend F_1). Die Lösungsfarbe in Nitrobenzol und die Farbintensität der Lösung gleicht der des Monoperchlorats. Die Addition der Pikrinsäure dürfte also auch an der Azomethingruppe erfolgt sein. Leitet man in die benzolische Lösung des Kondensationsproduktes Chlorwasserstoff, tritt zunächst tiefrote Farbe auf. Hieraus krystallisiert ein HCl -Addukt 1:1 (F_1). Fügt man mehr HCl -Gas zu, fällt eine gelbe amorphe Substanz, die wohl als Dichlorid F_2 dem Diperchlorat entspricht. Die folgenden aus F abgeleiteten Salzformeln geben die Tatsachen wieder, während eine Erklärung der Salzfarben mit den Formeln D und E nicht möglich ist.

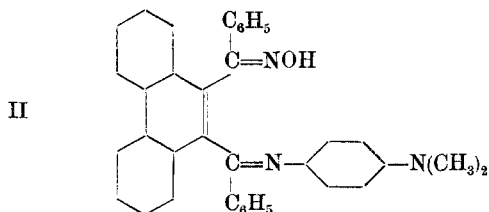


Für die Anwesenheit der Ketogruppe konnten folgende Beweise beigebracht werden:

1. Gibt man zu der orangeroten Pyridinlösung des gelben Kondensationsproduktes (Schmp. 217°) Hydrazinhydrat, tritt unter Aufhellung Ausscheidung einer farblosen Verbindung ein, die mit dem 3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-pyridazin (III), das W. Dilthey, Senta Henkels und Marianne Leonhard¹⁾ aus 9,10-Dibenzoylphenanthren und Hydrazinhydrat erhielten, identisch ist. In diesem Falle müßte gleichzeitig p-Aminodimethylanilin entstehen, dessen Nachweis dadurch gelang, daß man das mit Wasser verdünnte, farblose, klare Filtrat vorsichtig ansäuerte, dann in der Kälte mit etwas H_2O_2 schüttelte, und dabei eine rote Farbe beobachtete, die durch Zusatz von SO_2 wieder zum Verschwinden gebracht werden konnte. Die Absorptionsbanden der rotgefärbten Flüssigkeit entsprechen denen des Wursterschen Rots. Folgendes Schema erläutert den Reaktionsverlauf.



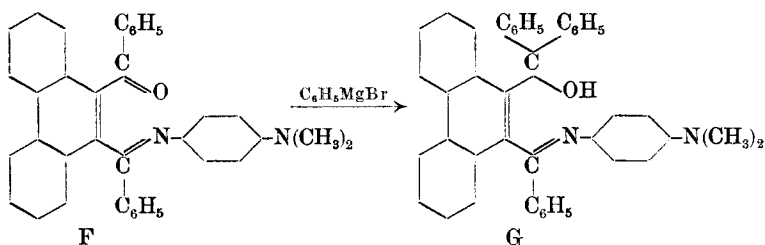
2. Die gelbe Verbindung (Schmp. 217°) kondensiert sich in der Kälte mit Hydroxylaminchlorhydrat zu einer schwach gelben Substanz, dem Oxim (II).



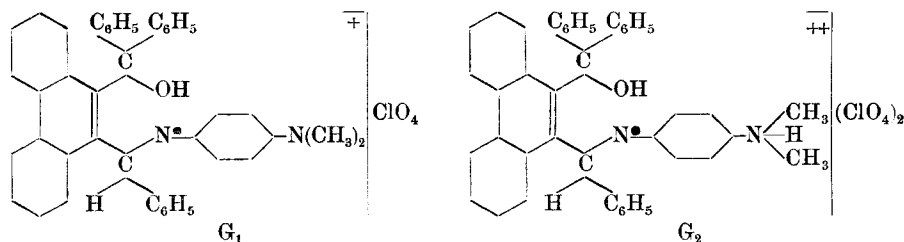
3. Läßt man Phenylmagnesiumbromid auf das gelbe Produkt (Schmp. 217°) einwirken, findet bei milden Bedingungen keine

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] **151**, 112 (1938).

Reaktion statt. Durch Steigerung der Temperatur und der Erhitzungsdauer erhält man jedoch eine farblose Verbindung, die sich vom Ausgangsstoff um einen Phenylrest unterscheidet. Die Addition des Grignardschen Reagens hat an der Keto-Gruppe stattgefunden, indem aus dem Benzoylrest der des Diphenyloxymethyls wurde (G).



Diese Verbindung löst sich in Eisessig und Ameisensäure mit tieferer Farbe, erleidet aber durch diese Agentien keine Veränderungen wie der Ausgangsstoff. Die Azomethingruppe ist bei der Grignardschen Synthese unverändert geblieben, wie die Lösungsfarbe in Fettsäuren zeigt. Wie beim Ausgangsstoff erhält man mit Pikrinsäure und HClO_4 Addukte: je ein Monoperchlorat (G_1) und -pikrat (G_1) von rotbrauner Farbe und ein Diperchlorat (G_2) von gelber Farbe. Letzteres ist in Lösung erst nach Zusatz von wenig HClO_4 beständig und im ganzen nicht so labil wie das Perchlorat (F_1) des Kondensationsproduktes (Schmp. 217°), da es sich beim Liegen an der Luft nicht verändert. Es kann auch aus Eisessig, dem etwas HClO_4 zugefügt ist, umkrystallisiert werden. Eine C-H-Bestimmung dieser Substanz zeigte, daß bei der Salzbildung 2 Mol Säure direkt addiert werden, und daß keine Abspaltung von Wasser stattfindet. Hierdurch ist bewiesen, daß die $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe die Säure addiert und nicht der Diphenylcarbinolrest reagiert hat.



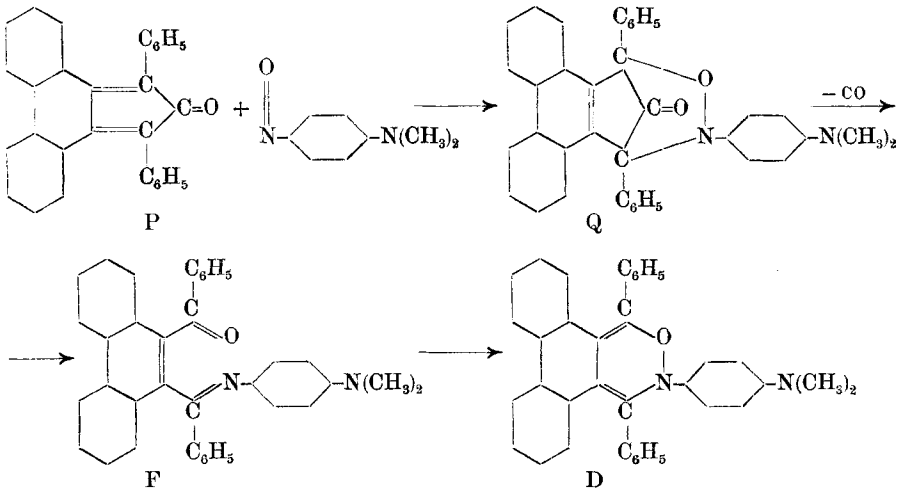
Die eingangs als (F) gegebene Formel für das gelbe Produkt (Schmp. 217°) genügt somit allen Bedingungen, die sich auf Grund der Reaktionen ergeben. Phencyclon und p-Nitrosodimethylanilin liefern somit ein 9,10-Dibenzoyl-phenanthrenmono-(p-dimethylaminophenyl)-imin (F).

Die Deutung dieser Reaktion sei folgendermaßen versucht:

Nach dem Reaktionsschema der Diensynthesen wird zunächst an den Enden der Doppelbindungen im Cyclopentadienonring (P) Anlagerung der Nitrosogruppe stattfinden, wobei ein Endocarbonyl-2-(p-dimethylaminophenyl)-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-oxazin (Q) entstehen müßte. In diesem hypothetischen Addukt liegen nun zwei Fünfringe vor, ein Cyclopenten- und ein Isoxazolidinring, die gegeneinander gewinkelt sind. Modellbetrachtungen zeigen, daß je vier Ringatome in einer Ebene liegen, daß das beiden Ringen zugehörige C-Atom der Carbonylgruppe aber außerhalb beider Ebenen liegt.

Die Decarbonylierung erfolgt zur Stabilisierung des Systems, weil ein ebener, spannungsfreier Sechsring, der Oxazinring, entstehen könnte. Sein Zustandekommen ist aber dadurch unmöglich, weil beide Ringe gegeneinander gewinkelt sind und im Oxazinring zwei Doppelbindungen vorhanden sind gegenüber einer im Isocyclus des Cyclopentens. Das Bestreben des nach dem Verlust der Carbonylgruppe vorhandenen Systems, in den stabilen Sechsring überzugehen, muß daher zunächst Ringöffnung zwischen Sauerstoff und Stickstoff bewirken. Dadurch werden die endständigen der vier C-Atome frei drehbar. Die so entstandene Verbindung ist das verhältnismäßig stabile 9,10-Dibenzoyl-phenanthrenmono-(p-dimethylaminophenyl)-imin (F). Dieses ringoffene Produkt geht aber leicht in das stabile 2-(p-Dimethylaminophenyl)-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-oxazin (D) über, denn durch die freie Drehbarkeit an den endständigen C-Atomen werden die ursprünglich in zwei Ebenen liegenden Ringfragmente unter Annäherung von Stickstoff an Sauerstoff sich leicht zum ebenen Oxazinring schließen können (vgl. nachstehende Formeln auf S. 42).

Die Betrachtung am Modell ergibt somit ein von der Papierform abweichendes Bild, nach der zunächst das Oxazin und dann das Spaltprodukt stehen würde.

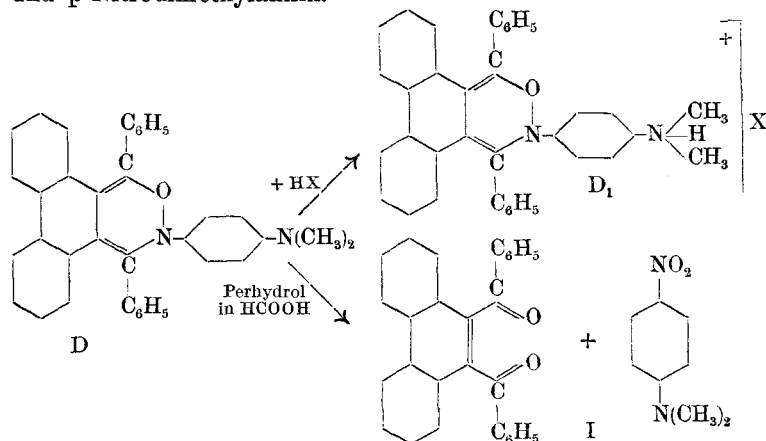


Das Oxazin D

Eingangs wurde darauf hingewiesen, daß eine dem gelben 9,10-Dibenzoylphenanthren-mono-(p-dimethylaminophenyl)imin isomere farblose Verbindung erhalten wird, wenn man an Stelle reinsten Pyridins als Lösungsmittel bei der Diensynthese ein solches mit einem Gehalt von 5% Pyridinchlorhydrat verwendet. Diese Umwandlung erfolgt allgemein, wenn die Verbindung (F) in einem schwach sauren Medium erhitzt wird. So erhält man beim Erwärmen der Pyridinlösung von F mit Hydroxylaminchlorhydrat oder Semicarbazidchlorhydrat nicht das Oxim oder das Semicarbazon, sondern das hochschmelzende Isomere. Beim Einleiten von H_2S in eine Pyridinlösung von F tritt bald Aufhellung ein. Aus der Lösung wurde auf Zusatz von Methanol fast quantitativ die isomere Verbindung (Schmp. 351°) erhalten. Beim Verdünnen der Mutterlauge fallen nur Spuren von Schwefel aus, was beweist, daß H_2S bei dieser Umwandlung nicht als Reduktionsmittel wirkte, sondern als Säure.

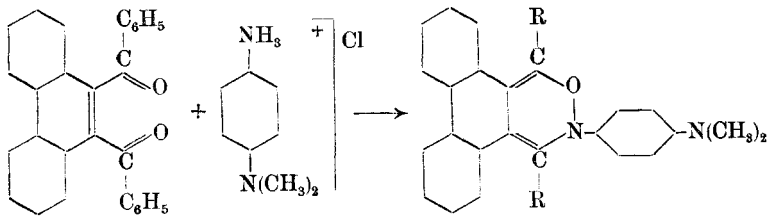
Es ist wahrscheinlich, daß es sich bei diesem ziemlich stabilen Isomeren des Monoketimins (F) um das 2-(p-Dimethylaminophenyl)-3,6-diphenyl-4,5-(o, o'-biphenylen)-oxazin (D) handelt, denn die Liebermannsche Nitrosoreaktion ist negativ. Beim Schmelzen mit Schwefel entsteht kein H_2S . Mit Perchlorsäure und Pikrinsäure entstehen farblose Additionsverbindungen

im Verhältnis 1:1 (D_1). Mit Phenylmagnesiumbromid tritt auch bei mehrstündigem Erhitzen bei hoher Temperatur keine Reaktion ein. Beim Erhitzen in stark saurem oder alkalischem Medium tritt keine Veränderung ein. Reduktionsversuche mit Zink-Schwefelsäure, Alkohol-Natrium, sämtlich in Dioxan, ergaben den Ausgangsstoff wieder. (Ein Aminoxyd der Formel E ist dadurch äußerst unwahrscheinlich.) Der Abbau mit Perhydrol in Ameisensäure führte zu 9,10-Dibenzoylphenanthren und p-Nitrodimethylanilin.



Endlich wurde die Konstitution durch Synthese zu ermitteln versucht, und zwar durch Einwirkung von p-Aminodimethylanilinchlorhydrat auf 9,10-Dibenzoylphenanthren. Die Kondensation erfolgte sehr glatt, es entstand aber nicht das gelbe Imin, sondern das farblose, bei 351—352° schmelzende Isomere. Da, wie voranstehend nachgewiesen, das gelbe (Schmelzpunkt 217°) leicht in das farblose Isomere (Schmp. 351°), — z. B. durch H-Ionen — überführt wird, die Kondensation aber nur in Gegenwart von H-Ionen erfolgt — die freie Base reagiert nicht, weder in neutralem noch in alkalischem Medium, auch nicht bei Zusatz von wasserentziehenden Mitteln —, muß angenommen werden, daß das gelbe Monoketimin zwar zwischendurch entsteht, aber sofort umgelagert wird (vgl. nachstehende Formeln auf S. 45).

Eigenartig ist das Verhalten von 9,10-Dibenzoylphenanthrenmono-(p-dimethylaminophenyl)-imin (F) gegenüber Fettsäuren.



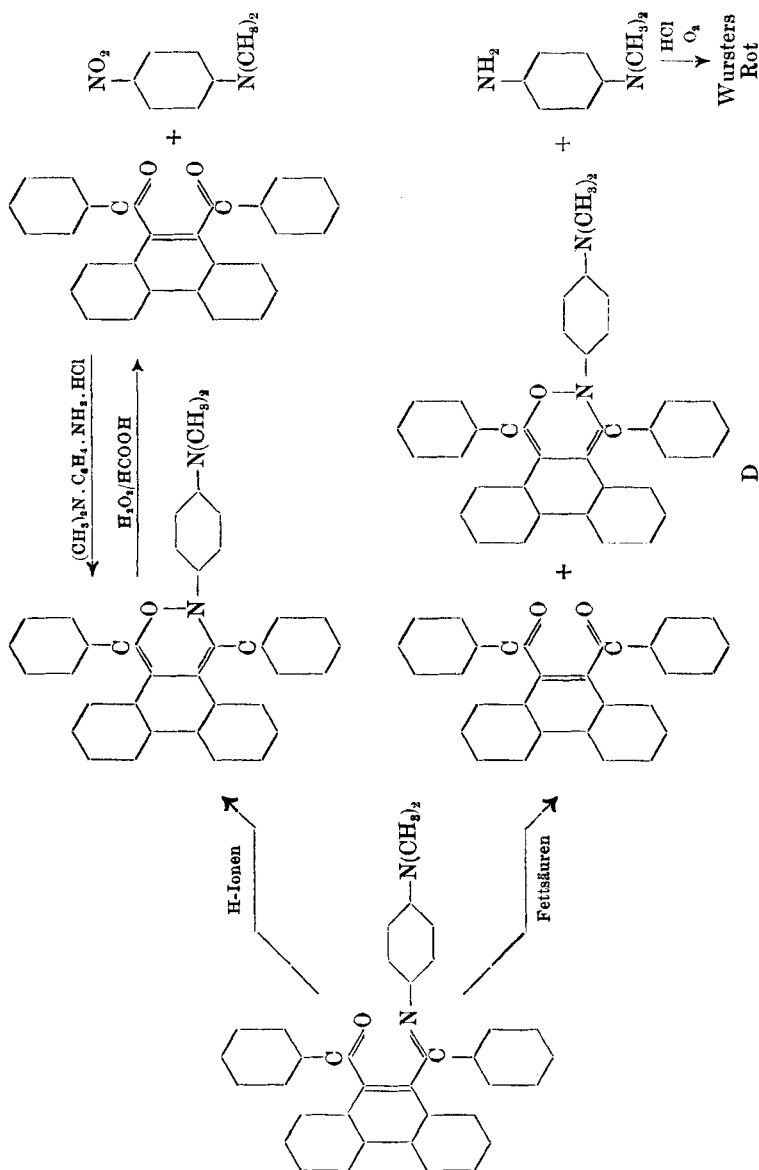
In Eisessig, Propionsäure und Buttersäure löst es sich mit tieferer Farbe. Erhitzt man kurze Zeit, scheidet sich in etwa 50 % der Einwage das Oxazinderivat (D) ab, während aus dem Filtrat 9,10-Dibenzoylphenanthren (I) isoliert wird. Nach dessen Entfernung wird in der Mutterlauge p-Aminodimethylanilin durch Oxydation nachgewiesen.

Ameisensäure bewirkt im Prinzip die gleiche Umsetzung. Nur ist die nach kurzem Erwärmen auftretende Ausscheidung, deren Menge auch etwa 50% der Einwage beträgt, 9,10-Dibenzoylphenanthren (I), während die Mutterlauge noch das Oxazin (D) und p-Aminodimethylanilin enthält.

Die tiefrote Farbe der Lösung des Monoketimins (F) in Fettsäuren ist durch Salzbildung zu erklären. Eine Deutung der Reaktion sei folgendermaßen versucht: In saurer Lösung finden zwei Reaktionen statt, 1. Umlagerung zum isomeren Oxazin D und 2. Verseifung zu 9,10-Dibenzoylphenanthren und p-Aminodimethylanilin. In Fettsäuren ist die Geschwindigkeit beider Reaktionen annähernd gleich, so daß Oxazin und Dibenzoylphenanthren in annähernd äquivalenten Mengen entstehen.

Da nun in Essigsäure und deren höheren Homologen das 2-(p-Dimethylaminophenyl)-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-oxazin D, in Ameisensäure jedoch das 9,10-Dibenzoylphenanthren I unlöslich ist, fällt aus Essigsäure das Oxazin D aus und Dibenzoylphenanthren bleibt in Lösung, während aus Ameisensäure Dibenzoylphenanthren ausfällt und das Oxazin D in Lösung bleibt.

Da das 9,10-Dibenzoylphenanthren-mono-(p-dimethylaminophenyl)-imin (F) beim Behandeln mit Fettsäuren neben 9,10-Dibenzoylphenanthren noch 2-(p-Dimethylaminophenyl)-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)oxazin (D) liefert, letzteres, wie vorher erwähnt, in Ameisensäure mit Perhydrol oxydativ zu 9,10-Di-



benzoylphenanthren und p-Nitro-dimethylanilin abgebaut wird, müssen also die Oxydationsprodukte von F und D unter gleichen Bedingungen — z. B. in Ameisensäure-Perhydrol —

gleich sein, und zwar 9,10-Dibenzoylphenanthren und p-Nitrodimethylanilin.

Das vorstehende Schema gibt die erzielten Umwandlungen übersichtlich wieder (vgl. S. 45).

Der I. G.-Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, insbesondere den Herren Dir. Dr. Kränzlein und Dr. Eckert, danken wir für Überlassung von Ausgangsmaterial.

Versuchsergebnisse

Phencyclon oder 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentadienon (P)

Bei der Synthese des Phencyclons aus Phenanthrenchinon und Dibenzylketon nach den Angaben von W. Dilthey, I. ter Horst und W. Schommer¹⁾ erhält man bisweilen an Stelle des tiefenfarbigen Ketons ein farbloses Produkt. Genaue Untersuchung ergab, daß die Kondensation stets gelingt, wenn die Ausgangsstoffe rein sind, der Alkohol frei von Vergällungsmittel ist und eine begrenzte Menge Alkali zugegeben wird. Durch Eintauchen des Kolbens in ein siedendes Wasserbad wird die Kondensation in kürzester Zeit beendet. Man kühlt in Eiswasser und filtriert sofort. Die Alkalimenge beträgt insgesamt 35—40 Tropfen einer 20%igen äthylalkoholischen Kalilauge auf 5 g Phenanthrenchinon und 5 g Dibenzylketon in 130 ccm Äthanol.

9,10-Dibenzoylphenanthren-mono-(p-dimethyl- amino-phenyl)-imin (F)

4,0 g Phencyclon und 2,0 g Nitrosodimethylanilin überläßt man in 20 ccm reinem Pyridin und in Stickstoffatmosphäre sich selbst, bis die Gasentwicklung beendet ist, was nach 5—10 Minuten unter Selbsterwärmung der Fall ist. Man hält noch 5 Minuten im Sieden und versetzt die dunkelbraune Lösung nach dem Erkalten mit 40 ccm Methanol. Nach kurzer Zeit wird filtriert, wobei man mit Methanol wäscht, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach gelb ist. Man erhält 3,9—4,0 g einer gelben kristallinen Substanz.

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 143, 200 (1936).

Läßt man die Reaktion ganz bei Zimmertemperatur vor sich gehen, gelangt man zum gleichen Ergebnis.

Die Verbindung löst sich leicht in Pyridin, Nitrobenzol, Benzol, Anisol und Dioxan mit oranger Farbe, sie ist unlöslich in Alkohol und Ligroin. Die aus Pyridin-Methanol umkrystallisierten gelben Prismen schmelzen bei 217—218° u. Zers. Die Lösungsfarbe in konz. H₂SO₄ ist intensiv orange. Die Intensität nimmt beim Stehen ab. Nach 24 Stunden ist die Farbe orangestichig gelb mit schwach grüner Fluorescenz. In Ameisensäure, Essigsäure und den höheren Homologen ist die Farbe der Lösung tiefrot. In diesen Medien findet jedoch noch eine Umsetzung statt. H-Ionen isomerisieren die Verbindung zum Oxazin (Schmp. 351°). In alkalischer Lösung ist sie sehr beständig auch gegen Oxydationsmittel (H₂O₂). Ein oxydativer Abbau in HCOOH mit Perhydrol hingegen ergab 9,10-Dibenzoylphenanthren und p-Nitrodimethylanilin. Erhitzen des Körpers mit Natriummethylat in Methanol bewirkt keine Umwandlung.

Die Untersuchung des bei der Diensynthese entweichenden Gases ergab, daß es sich um CO handelt. Die Menge wurde quantitativ derart bestimmt, daß die Kondensation in einem langsamen Strom reinsten Kohlendioxyds durchgeführt wurde. Das Gas wurde in einem Azotometer über KOH aufgefangen.

0,80 g Phencyclon: 46,5 ccm CO (22°, 760 mm), 43,0 ccm CO (0°, 760 mm).

Ber. CO 0,002 Mol Gef. CO 0,00193 Mol.

31,87 mg Subst.: 100,07 mg CO₂, 16,61 mg H₂O. — 8,84 mg Subst.: 0,432 ccm N (23°, 751 mm). — 22,6 mg Subst. in 200,7 mg Campher: D = 8,9°.

C ₃₈ H ₂₈ ON ₂	Ber. C 85,67	H 5,60	N 5,56	M 504
	Gef. „ 85,63	„ 5,83	„ 5,57	„ 501

Leitet man in die benzolische Lösung der Substanz HCl ein, so tritt tiefrote Farbe auf. Nach einigem Stehen krystallisiert das Chlorhydrat in gelbroten kleinen Nadeln, die bei 220 bis 221° u. Zers. schmelzen.

169,7 mg Subst.: 2,91 ccm 0,1 n-AgNO₃. — 8,24 mg Subst.: 0,384 ccm N (17°, 758 mm).

C₃₆H₂₈ON₂, HCl Ber. Cl 6,56 N 5,18 Gef. Cl 6,08 N 5,47

Leitet man mehr HCl ein, schlägt die rote Farbe der Lösung nach Gelb um. Die Substanz war nicht krystallin zu erhalten. Es dürfte sich um ein Addukt mit 2 Mol HCl handeln.

Mit HClO_4 sind Additionsprodukte im Verhältnis 1:1 und 1:2 faßbar. Man fügt zur benzolischen Lösung 10% des Volumens Alkohol abs. und dann die berechnete Menge wasserfreier HClO_4 in den Verhältnissen 1:1 und 1:2.

Addukt 1:1. Die bei Säurezusatz eintretende Tiefrotfärbung verschwindet in dem Maße, wie das Perchlorat (F_1) auskrystallisiert. Es sind Prismen von rotvioletter Farbe, die bei 273° u. Zers. schmelzen.

179,6 mg Subst.: 2,95 ccm 0,1 n- AgNO_3 . — 6,98 mg Subst.: 0,304 ccm N (15° , 744 mm).

$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{ON}_2$, HClO_4 Ber. Cl 5,86 N 4,63 Gef. Cl 5,82 N 5,05

Addukt 1:2. Bei Säurezusatz nimmt die Lösung eine gelbgrüne Farbe an, aus der sich bald rein gelbe Prismen vom Schmp. 239 — 241° u. Zers. ausscheiden (F_2). Die Substanz verliert beim Liegen an der Luft die Hälfte der addierten Säure und wird dabei violett. Die Lösungsfarbe in Nitrobenzol ist daher nur rein gelb wenn man etwas HClO_4 zugibt.

93,3 mg Subst.: 2,56 ccm 0,1 n- AgNO_3 . — 8,91 mg Subst.: 0,322 ccm N (16° , 744 mm).

$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{ON}_2$, 2 HClO_4 Ber. Cl 10,05 N 3,97 Gef. Cl 9,73 N 4,19

Schließlich ist auch ein Pikrinsäureaddukt 1:1 erhältlich (F_1). Es krystallisiert, wenn man zu der benzolischen Lösung eine ebensolche von Pikrinsäure fügt, aus der tiefroten Lösung in winzigen hellbraunen Nadeln, die bei 194 — 196° u. Zers. schmelzen. Ihre Lösung in Nitrobenzol ist rotviolett.

4,34 mg Subst.: 0,359 ccm N (16° , 744 mm).

$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{ON}_2$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ Ber. N 9,55 Gef. N 9,57

Die Halochromien der Perchlorate, des Pikrates und des Chlorides in konz. H_2SO_4 sind orange wie die des Ausgangsstoffes. Die Salze verhalten sich gegenüber Fettsäuren wie der Ausgangsstoff. Erwärmt man ihre Lösungen in Pyridin kurze Zeit, nehmen sie eine gelborange Farbe an; aus ihnen krystallisiert bei Methanolzusatz das Ausgangsprodukt.

9,10-Dibenzoylphenanthren-mono-(p-dimethylamino-phenyl)-imin (F)

und Phenyl-magnesium-bromid (Verbindung G)

Zu dem aus 0,25 g Mg, 1,7 g Brombenzol und 20 ccm Äther bereiteten Reagens läßt man eine Lösung von 2,0 g des Monoketamins in 50 ccm Toluol zufließen. Man erhitzt 3 Stunden, zersetzt mit Eis-NH₄Cl, nimmt in viel Benzol auf, das man größtenteils i. V. wieder entfernt und erhält auf Zusatz von Methanol 2,0 g einer krystallinen Ausfällung, die leicht löslich in Pyridin, Dioxan, Benzol ist. Aus Benzol-Petroläther erhält man winzige farblose Prismen vom Schmp. 283–284° u. Zers. Die Halochromie in konz. H₂SO₄ ist gelb mit intensiv grüner Fluorescenz. Die Lösungen in Ameisensäure und Essigsäure sind tiefrot. Die Verbindung wird durch diese Agentien nicht verändert, ammoniakalische Silbernitratlösung reduziert sie nicht.

37,94 mg Subst.: 120,22 mg CO₂, 20,84 mg H₂O. — 4,45 mg Subst.: 0,196 ccm N (16°, 744 mm).

C ₄₂ H ₃₄ ON ₂	Ber. C 86,56	H 5,89	N 4,81
	Gef. „ 86,42	„ 6,15	„ 4,99

Zur Herstellung der Salze löst man die Verbindung in Benzol, versetzt mit etwas abs. Alkohol, dann mit der berechneten Menge wasserfreier HClO₄ oder mit Pikrinsäure.

Perchlorat 1:1. Aus der tiefroten Lösung krystallisieren rotbraune Prismen (G₁), die bei 308–309° u. Zers. schmelzen (der Schmelzpunkt ist von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig). Die Verbindung löst sich mit blutroter Farbe leicht in Nitrobenzol, aber schwer in Eisessig.

114,0 mg Subst.: 1,62 ccm 0,1 n-AgNO₃. — 5,01 mg Subst.: 0,188 ccm N (16°, 753 mm).

C ₄₂ H ₃₄ ON ₂ , HClO ₄	Ber. Cl 5,19	N 4,10	Gef. Cl 5,04	N 4,39
---	--------------	--------	--------------	--------

Perchlorat 1:2. Die Lösung ist nach 2 Mol. Säurezugabe gelb. Aus ihr scheiden sich gelbe Stäbchen (G₂) ab, die aus Eisessig unter Zusatz von wenig HClO₄ umkrystallisiert werden können. Der Schmp. liegt bei 297–300° u. Zers. Die Lösungen in Nitrobenzol und Eisessig sind erst rein gelb, werden aber allmählich rot. Bei Zusatz von etwas HClO₄ kehrt die gelbe Farbe zurück. Die Lösung in Eisessig zeigt die gleiche grüne Fluorescenz wie die des Ausgangsstoffes in

konz. H_2SO_4 . Das Salz ist hydrolysenbeständiger als das entsprechende des Monoketimins (F_2).

16,60 mg Subst.: 39,16 mg CO_2 , 6,97 mg H_2O ¹⁾. — 6,39 mg Subst.: 0,212 ccm N (16°, 753 mm). — 104,0 mg Subst.: 2,57 ccm 0,1 n- AgNO_3 .

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HClO}_4$	Ber. C 64,35	H 4,63	N 3,58	Cl 9,06
	Gef. „ 64,34	„ 4,73	„ 3,88	„ 8,76

Pikrat 1:1. Die tiefrote Lösung der Komponenten scheidet nach längerem Stehen rotbraune Prismen aus (G_1), die bei 264—266° u. Zers. schmelzen. Die Lösungen in Nitrobenzol und Eisessig sind blutrot.

5,38 mg Subst.: 0,399 ccm N (16°, 753 mm).

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{ON}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$	Ber. N 8,63	Gef. N 8,68
--	-------------	-------------

Schließlich ist zu bemerken, daß die Halochromien aller Salze denen des Ausgangsstoffes gleichen, und daß die Salze selbst recht hydrolysenecht sind. Sie lösen sich z. B. in warmem Pyridin ohne wesentliche Zersetzung.

Oxim des 9,10-Dibenzoylphenanthren-mono-(p-dimethyl-aminophenyl)-imins (II)

Eine Lösung von 1,0 g Monoketimin und 0,2 g Hydroxylaminhydrochlorid in 20 ccm Pyridin nimmt nach einigen Tagen bei Zimmertemperatur eine hellgelbe Farbe an. Man versetzt mit 20 ccm Methanol und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Aus verd. Methanol umkrystallisiert erhält man winzige, schwach gelbe Krystalle. Beim Erwärmen im Schmelzpunktröhrchen nimmt die Substanz zwischen 220 und 225° eine hellere Farbe an, schmilzt aber erst bei 340—341°. Bringt man die Substanz direkt in ein Salzbad von 250°, so schmilzt sie unter lebhafter Gasentwicklung, erstarrt aber bald wieder, um bei 339—340° erneut zu schmelzen. Der Schmelzpunkt der gelben Verbindung und ihr Umwandlungspunkt in die farblose sind nicht genau zu ermitteln.

Das Oxim löst sich in Eisessig mit roter Farbe. Die Lösung wird auf Zusatz von HClO_4 gelb.

32,00 mg Subst.: 97,34 mg CO_2 , 16,59 mg H_2O . — 4,78 mg Subst.: 0,339 ccm N (16°, 753 mm).

$\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{ON}_3$	Ber. C 83,20	H 5,63	N 8,09
	Gef. „ 82,96	„ 5,80	„ 8,30

¹⁾ Analyse: cand. chem. Bauer.

2-(p-Dimethylaminophenyl)-
3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-oxazin (D)

Leitet man in die Lösung von 2,5 g des Ketimins (F) in 50 ccm Pyridin unter gelindem Sieden H_2S ein, schlägt die Farbe bald nach Gelb um. Nach 3-stündigem Erhitzen wird mit 75 ccm Methanol versetzt. Man erhält 2,35 g einer kristallinen Ausfällung, die aus Dioxan-Methanol umgelöst farblose Prismen vom Schmp. 351—352° darstellt und konz. H_2SO_4 eine gelbe Lösungsfarbe mit schwach grüner Fluorescenz besitzt.

30,96 mg Subst.: 96,96 mg CO_2 , 15,54 mg H_2O . — 7,08 mg Subst.: 0,347 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{30}H_{28}ON_2$	Ber. C 85,67	H 5,60	N 5,56
	Gef. „ 85,41	„ 5,65	„ 5,63

Perchlorat: Man löst 0,5 g des Oxazinderivates in 45 ccm Benzol, versetzt mit 5 ccm Alkohol abs. und wasserfreier $HClO_4$. Die hellgelbe Lösung wird bald farblos unter Ausscheidung winziger farbloser Nadelchen vom Schmp. 292—293° u. Zers. Das Perchlorat ist unlöslich in Eisessig, löslich in Ameisensäure und Nitrobenzol (D_1).

154,5 mg Subst.: 2,68 ccm 0,1 n- $AgNO_3$. — 3,80 mg Subst.: 0,158 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{36}H_{28}ON_2 \cdot HClO_4$	Ber. Cl 5,86	N 4,63	Gef. Cl 6,15	N 4,87
---------------------------------	--------------	--------	--------------	--------

Pikrat: 0,5 g Substanz wird in 40 ccm Benzol mit 0,25 g Pikrinsäure in 10 ccm Benzol versetzt. Nach längerer Zeit hatten sich gelbe derbe Prismen abgeschieden (D_1), die bei 211—212° u. Zers. schmelzen.

3,91 mg Subst.: 0,324 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{36}H_{28}ON_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$	Ber. N 9,55	Gef. N 9,58
---	-------------	-------------

Oxydativer Abbau von 2-(p-Dimethylaminophenyl)-
3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-oxazin (D)

Man übergießt 1,0 g des Oxazins mit 25 ccm $HCOOH$ und 2,5 ccm Perhydrol und erhitzt 1 Stunde zum Sieden. Es tritt erst Lösung, dann Wiederausfällung ein. Das Rohprodukt zeigt eine orange Halochromie. Es ist in Ameisensäure und Methanol unlöslich, löslich in Eisessig. Die aus Eisessig-Ameisensäure erhaltenen Krystalle schmelzen bei 205—206° und zeigen mit

9,10-Dibenzoylphenanthren¹⁾ keine Mischschmelzpunktserniedrigung. Als Oxydationsmittel kann an Stelle von Perhydrol auch CrO_3 angewendet werden.

Die aus der Mutterlauge beim Versetzen mit Wasser erhaltene Verbindung wird aus Eisessig in Nadeln erhalten, die im Mischschmelzpunkt mit p-Nitrodimethylanilin keine Depression zeigen.

Synthese des 2-(p-Dimethylaminophenyl)-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-oxazin (D) aus 9,10-Dibenzoylphenanthren und p-Aminodimethylanilinhydrochlorid

1,9 g 9,10-Dibenzoylphenanthren und 0,9 g salzsaures Amino-dimethylanilin werden in Stickstoffatmosphäre mit 10 ccm Pyridin übergossen und 1 Stunde erhitzt, wobei die anfangs gelbe Lösung allmählich eine blaue Farbe annimmt. Man versetzt mit 50 ccm Methanol und krystallisiert den gelblichen Niederschlag aus Dioxan-Methanol um. Schmp. 351—352°. Der Körper ist farblos und gibt mit dem Einwirkungsprodukt von Nitrosodimethylanilin auf Phencyclon vom Schmp. 351° keine Schmelzpunktserniedrigung. Ausbeute: 0,3 g. Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Stehen noch Dibenzoylphenanthren ab.

In einem zweiten Versuch wurde die Menge des Amino-dimethylanilinchlorhydrats verdoppelt. Dabei stieg die Ausbeute an Oxazin auf 0,9 g an, verdreifachte sich also.

Nimmt man zur Kondensation die freie Base, so tritt auch bei Zusatz von Methylat keine Reaktion ein. Es ist dabei gleichgültig, ob man die Ansätze mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt oder ob man rückfließend erhitzt. Das Chlorhydrat der Base kondensiert sich bei Zimmertemperatur ebenfalls nicht.

9,10-Dibenzoylphenanthren-
mono-(p-dimethylamino-phenyl)-imin (F) und Eisessig

Man übergießt 5,0 g des Monoketamins (F) mit 50 ccm Eisessig und beobachtet nach wenigen Augenblicken das Auftreten einer tiefroten Lösung. Nach wenigen Minuten Kochen scheiden

¹⁾ W. Dilthey, Senta Henkels u. Marianne Leonhard, J. prakt. Chem. [2] 151, 110 (1938).

sich farblose Krystalle ab. Der Befund ist der gleiche, wenn man in reinem Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff arbeitet. Die Ausbeuten ändern sich durch längeres Erhitzen auch nur unwesentlich. Nach 30 Minuten läßt man erkalten, filtriert, wäscht die Substanz mit Eisessig. Ausbeute 2,25—2,45 g. Die Verbindung ist unlöslich in Eisessig, löslich in Ameisensäure. Sie schmilzt bei 351—352°. Es ist das 2-(p-Dimethylamino-phenyl)-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenyl)-oxazin (D).

Die Eisessigmutterlauge wird mit dem 3-fachen Volumen Methanol versetzt. Die krystalline Ausscheidung, deren Menge zwischen 2,00 und 2,15 g schwankt, ist unlöslich in Ameisensäure, löslich in Eisessig. Sie schmilzt bei 205—206°. Es ist das 9,10-Dibenzoylphenanthren (I).

Die rotgefärbte Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt, schwach alkalisch gemacht, evtl. mit Tierkohle geschüttelt und klar filtriert. Beim Ansäuern ist die Lösung schwach rot gefärbt. Schüttelt man mit wenig H_2O_2 , wird die Farbe intensiver, bei Zusatz von SO_2 verschwindet sie. Die Absorptionsbanden der roten Lösung entsprechen denen des Wursterschen Rots. Der Farbstoff entsteht durch Oxydation aus dem bei der Reaktion entstandenen p-Aminodimethylanilin.

Gleich Eisessig auch bezüglich der Ausbeuten verhalten sich gegenüber (F) Propionsäure und Buttersäure.