

Kondensation von Phenylaceton mit Phenanthrenchinon

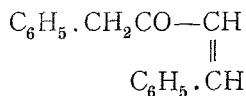
von

stud. phil. **Hugo Lang.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1904.)

Bei der Kondensation von Phenylaceton mit Benzaldehyd erhielten Goldschmiedt und Knöpfer¹ verschiedene Verbindungen, je nachdem die Kondensation in alkalischer Lösung oder unter dem Einfluß gasförmiger Salzsäure stattgefunden hatte. Von diesen Verbindungen sind besonders zwei bemerkenswert: ein bei 71° schmelzendes Keton, das unmittelbar durch Kalilauge aus den beiden Komponenten entstand, und ein Isomeres vom Schmelzpunkt 53°, das durch Abspaltung von Salzsäure aus dem bei der Kondensation mit gasförmigem Chlorwasserstoff gebildeten Chlorbenzylphenylaceton (C₁₆H₁₅ClO) entstanden war. In einer späteren Abhandlung zeigten dann Goldschmiedt und Krczmař,² daß dem in alkalischer Lösung entstehenden Keton folgende Strukturformel

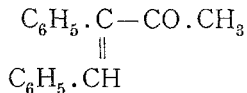


zukommen muß; ferner daß dieses Keton im stande ist, nochmals mit einem Molekül Benzaldehyd zu reagieren. Für das

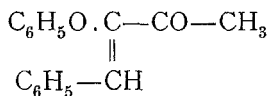
¹ Goldschmiedt und Knöpfer, Monatshefte für Chemie, 18, 437 (1897); 19, 455 (1898).

² Goldschmiedt und Krczmař, Monatshefte für Chemie, 22, 659 (1901).

durch Abspaltung von Salzsäure entstandene Keton wurde die Formel



sichergestellt. Dasselbe reagiert nicht mehr mit Benzaldehyd. Damit war bewiesen, daß in alkalischer Lösung zuerst die Methylgruppe und erst nach ihrer Besetzung die Methylen-
gruppe reagiert. Mit gasförmiger Salzsäure hingegen erfolgt die Kondensation nur an der Methylen-
gruppe. Dieselbe Beobachtung machten später Harries und Müller¹ bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Methyläthylketon, hiedurch zugleich einen diesbezüglichen Irrtum Levinstein's² korrigierend. Daß bei der Kondensation substituierter unsymmetrischer Ketone die Natur des Substituenten einen wesentlichen Einfluß auf den Gang der Reaktion hat, wiesen Stoermer und Wehln³ bei der Kondensation von Phenoxyaceton mit Benzaldehyd nach. Es entsteht nämlich hier in alkalischer Lösung der Körper



und nicht, wie zu erwarten wäre, ein Körper von der Form $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Allerdings entsteht derselbe Körper auch, wenn die Kondensation mit gasförmiger Salzsäure vorgenommen wird, so daß dieselbe wenigstens in saurer Lösung normal verläuft.

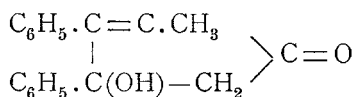
Da nun Ketone sich sowohl mit Aldehyden wie auch mit Ketonen, beziehungsweise Diketonen zu verbinden vermögen, war es von großem Interesse zu untersuchen, ob die von Goldschmiedt und seinen Schülern bei der Kondensation von Phenylaceton aufgefundene Regel, daß das unsymmetrische Keton in alkalischer Lösung erst mit der Methylgruppe, in

¹ Harries und Müller, Berl. Ber., 35, 966 (1902).

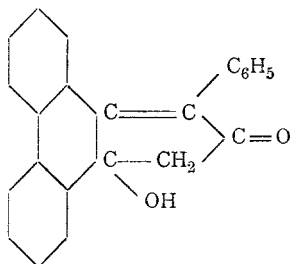
² Levinstein, Inaug.-Dissert., Berlin 1902.

³ Stoermer und Wehln, Berl. Ber., 35, 3550 (1902).

saurer mit der Methylengruppe reagiert, auch bei solchen Reaktionen Geltung haben werde. Um dies festzustellen, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt Phenanthrenchinon mit Phenylacetone kondensiert. Es war hier die Möglichkeit gegeben, daß, je nach den Reaktionsbedingungen, ein oder zwei Moleküle des Ketons sich mit dem Diketon kondensierten und daß, je nachdem in alkalischer oder saurer Lösung gearbeitet wurde, verschiedene Körper entstehen konnten. Leider haben sich diese Erwartungen nicht erfüllt, trotzdem die Versuchsbedingungen auf das mannigfachste variiert worden sind; es entstand bei allen Versuchen in alkalischer Lösung dasselbe Kondensationsprodukt, während in saurer Lösung eine Reaktion überhaupt nicht zu erzielen war. Die neue Verbindung zeigt vielfach Analogien mit dem von Japp und Burton¹ aus Benzil und Methyläthylketon dargestellten Methylanhydroacetonebenzil



und es dürfte ihr somit eine analoge Struktur zukommen:



Folgt man der von Japp und Klingemann² eingeführten Bezeichnung, so wäre der Körper als Phenanthroxylphenylacetone zu bezeichnen.

¹ Japp und Burton, Chem. Soc., 51, 430.

² Japp und Klingemann, Chem. Soc., 43, 29 (1883).

Kondensation.

Da schon von Japp und seinen Schülern beobachtet worden war, daß verschiedene Kondensationsprodukte entstehen können, je nachdem die Kondensation in alkoholischer oder wässriger Lösung ausgeführt wird, wurde die Kondensation zunächst in absolut alkoholischer Lösung vorgenommen.

5 g sehr fein zerriebenes Phenanthrenchinon und 4 g Phenylaceton wurden unter Zusatz von fünf Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel mit 200 cm^3 absolutem Alkohol auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt, wobei die Flüssigkeit eine dunkle Färbung annahm. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig Wasser zugesetzt, wobei sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag abschied. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurden schöne lange Nadeln erhalten, die schwach grün gefärbt waren. Die Substanz schmolz bei 188° unter sehr geringer Zersetzung. Da keine befriedigende Ausbeute erhalten wurde und nicht zu konzentrierte Kalilauge keinen Einfluß auf das Phenanthrenchinon zeigte, wurde später immer Kalilauge als Kondensationsmittel verwendet.

5 g Chinon wurden mit 4 g Keton unter Zusatz von 4 cm^3 achtprozentiger Kalilauge mit 200 cm^3 absolutem Alkohol erwärmt; nach dem Erkalten wurde wieder mit Wasser gefällt, der Niederschlag umkristallisiert und der Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe lag bei 188°. In der Folge wurde das Kondensationsprodukt ganz ohne Lösungsmittel dargestellt, da dieses Verfahren die besten Ausbeuten lieferte:

10 g sehr fein zerriebenes Phenanthrenchinon wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Keton (8 g) unter Zusatz von 6 cm^3 wässriger Kalilauge (1:10) ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln erwärmt. Die dickflüssige, hellrote Masse wird erst leichtbeweglich, dann schwarzbraun und zähe und nach einiger Zeit ganz fest. Die erhaltene braune Masse wird fein zerrieben, erst mit heißem und dann mit kaltem Wasser gut gewaschen. Hierauf wird mit stark verdünntem Alkohol nachgewaschen. Der kristallinische Rückstand wird mit heißem Alkohol (96%)

behandelt, wobei alles, bis auf einen ganz kleinen Rest, in Lösung geht. Diese Reste wurden gesammelt und für sich untersucht; sie scheinen aus einem dem Kondensationsprodukt isomeren Körper zu bestehen, wovon später die Rede sein soll.¹

Die Ausbeute hängt von der Konzentration der Kalilauge und der Dauer des Erhitzens ab. Unter obigen Bedingungen kam die Ausbeute an rohem Kondensationsprodukt ungefähr der Menge des angewendeten Ketons gleich. Wird das Keton in großem Überschuß angewendet, so bleibt die Reaktionsmasse sehr lange zähflüssig, doch entsteht auch dann dasselbe Kondensationsprodukt.

Phenanthroxylphenylacetone.

Der erhaltene Körper bildet lange, sehr schwach grünlich gefärbte Nadeln, die sich in Chloroform, heißem Alkohol, Äther und Benzol leicht lösen, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich sind. Sie schmelzen bei 188° unter geringer Zersetzung. Schon sehr geringe Mengen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv blaugrüner Färbung, die von der des Phenanthrenchinons mit konzentrierter Schwefel-

¹ Bei den ersten Kondensationen, die ich mit einem käuflichen, als chemisch rein bezeichneten Phenanthrenchinon ausführte, blieb nach dem Auskochen mit Alkohol ein gelber Rückstand, der aus Xylol in gelben langen Nadeln kristallisierte; der Körper ließ sich durch Sublimation völlig rein gewinnen und ist wie sein Schmelzpunkt (273°), die Reaktion mit Zinkstaub und Natronlauge sowie die Analysen beweisen, Anthrachinon, das in dem verwendeten Phenanthrenchinon in einer Menge von ungefähr 8 bis 10% enthalten war.

I. 0·2637 g gaben 0·7492 g CO₂ und 0·0866 g H₂O.

II. 0·2325 g gaben 0·6845 g CO₂ und 0·0784 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_8O_2$
C	80·9	80·4	80·8
H	3·7	3·7	8·8

Später, aus anderer Quelle bezogene Präparate erwiesen sich frei von dieser Verunreinigung.

säure verschieden ist. Die mit Piperidin und Kalilauge erhaltenen Produkte waren identisch.

0·2211 g Substanz gaben 0·6862 g CO₂ und 0·0981 g H₂O.

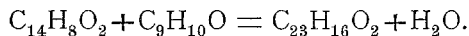
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₃ H ₁₆ O ₂
C	84·7	85·2
H	4·9	4·9

Molekulargewichtsbestimmung. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet.

	Lösungs- mittel	Substanz	Kon- zentration	Erhöhung	Gefunden	Berechnet
1	30·231	0·2116	0·70	0·09°	280	324
2		0·2912	0·96	0·116°	303	

Danach entsteht die Substanz durch Austritt eines Moleküls Wasser aus einem Molekül Phenanthrenchinon und einem Molekül Phenylaceton.



Phenylhydrazon. 2 g Substanz wurden in heißem Alkohol gelöst und 2·5 g Phenylhydrazin und dieselbe Menge 50prozentiger Essigsäure hinzugefügt, dann eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten fiel ein dunkelbrauner Körper aus, der in Alkohol, Methylalkohol und Äther schwer löslich war. Zur Reinigung wurde der Körper in siedendem Benzol gelöst und nach dem Erkalten mit Alkohol gefällt; die Substanz bildet dann schöne Kristalldrüsen von langen rotbraunen Nadeln, die unter starker Zersetzung bei 181 bis 184° schmelzen.

I. 0·2213 g Substanz gaben 0·6808 g CO₂ und 0·1115 g H₂O.

II. 0·2495 g Substanz lieferten 15 cm³ N bei 20·5° und 746·1 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{29}H_{22}ON_2$
	I	II	
C	83·8	—	84·0
H	5·2	—	5·3
N	—	6·8	6·7

Auch bei der Behandlung mit einem großen Überschuß von Phenylhydrazin entsteht kein Dihydrzon. Schon dieser Umstand macht es unwahrscheinlich, daß in unserem Falle eine offene Kohlenstoffkette vorliegt; wenn bei der Kondensation von Phenanthrenchinon mit Phenylaceton durch Verkettung des Chinons mit der Methylgruppe des Ketons ein Körper mit offener Kohlenstoffkette entstanden war, so konnte man annehmen, daß dieser bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit in die entsprechende ungesättigte Säure übergehen werde. Stoermer und Wehln¹ haben nämlich gezeigt, daß die Oxydation der Ketone mit offener Kette von der Form $C=C.CO.CH_3$ mit Natriumhypochlorit so verläuft, daß unter Abspaltung von Chloroform die dem Keton entsprechende ungesättigte Säure entsteht. Die Oxydation wurde wiederholt ausgeführt, aber die ganze Menge des zurückgebliebenen Körpers erwies sich nach zweimaligem Umkristallisieren als unangegriffenes Kondensationsprodukt.

Der Nachweis einer Hydroxylgruppe durch die Bildung eines Acetylproduktes gelang nicht, da das Kondensationsprodukt sich sowohl bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in der Kälte (unter Zusatz von wenig konzentrierter Schwefelsäure) wie auch mit Essigsäureanhydrid in der Wärme zum großen Teile zersetzt. Eine geringe Menge kristallisierter Substanz von höherem Schmelzpunkt als das Ausgangsmaterial, die sich gebildet hatte, konnte nicht in genügender Menge in reinem Zustande isoliert werden. Vielleicht läßt sich dieses Verhalten der Substanz damit erklären, daß es allgemein

¹ Stoermer und Wehln, Berl. Ber., 35, 3549 (1902).

nicht leicht gelingt, tertiäre Hydroxylgruppen zu esterifizieren, beziehungsweise zu acetylieren.

Dibromid. Zum Nachweis einer doppelten Bindung wurde eine Addition von Brom versucht, die sich auch glatt ausführen läßt. 1 g Substanz wurde in trockenem Chloroform gelöst und allmählich die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, hinzugefügt. Die anfänglich auftretende Rotfärbung verschwand bald und nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine gelbe teigartige Masse zurück, die bald erstarrte. Die Substanz wurde in Benzol gelöst und nach Zusatz von Alkohol kristallisierte die Substanz beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in wohlausgebildeten, rhombischen Täfelchen. Beim Erhitzen in der Kapillare beginnt die Substanz bei etwa 150° sich dunkel zu färben; bei steigender Temperatur wird sie immer dunkler und ist bei 175° zu einer schmierigen Flüssigkeit geschmolzen. Beim Kochen mit Alkohol spaltet der Körper schon einen Teil seines Bromgehaltes ab.

0·1423 g Substanz lieferten 0·1058 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2Br_2$
Br	31·8	32·7

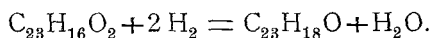
Reduktionsprodukt. 1 g Substanz wurde in siedendem Alkohol gelöst, die berechnete Menge Zink und Salzsäure hinzugefügt und bis zur Lösung des Zinks auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schied sich ein weißer, kristallisierter Körper aus; dieser wurde aus Benzol umkristallisiert und bildete dann schöne, sechsseitige Tafeln, die sich bei 190° zu zersetzen anfangen und bei 233 bis 236° flüssig wurden. Aus der alkoholischen Lösung konnte durch Wasserzusatz noch eine geringe Menge gewonnen werden. Die Ausbeute ist quantitativ. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit schwach gelblichgrüner Färbung. Das Reduktionsprodukt ist in Wasser, Alkohol und Äther schwer, in heißem Benzol und Chloroform leicht löslich.

- I. 0·2012 g Substanz gaben 0·6574 g CO₂ und 0·1028 g H₂O.
 II. 0·2000 g Substanz gaben 0·6519 g CO₂ und 0·1027 g H₂O.

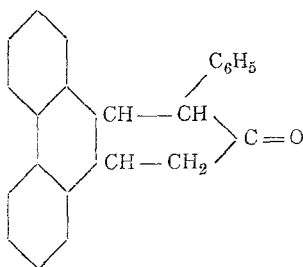
In 100 Teilen :

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₂₃ H ₁₈ O
C	89·1	88·9	89·0
H	5·7	5·7	5·8

Die Bildung des Reduktionsproduktes läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Es ist sonach ein Atom Sauerstoff ausgetreten und zwei Atome Wasserstoff haben sich an die doppelte Bindung angelagert. Mit Zugrundelegung der eingangs erwähnten Strukturformel des Phenanthroxylphenylacetons kann man dem Reduktionsprodukt folgende Formel erteilen:



Danach wäre es als 1-Phenyl-2,3-orthodiphenyl-[2,2']-cyclopentanon zu bezeichnen.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Kondensationsprodukt bei der Reduktion mit Zinkstaub ein Sauerstoffatom abgibt, spricht auch für die diesem Körper zuerteilte Formel eines tertiären Alkohols, da nach den Beobachtungen Semmler's¹ nur Hydroxyle, die an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden

¹ Semmler, Berl. Ber., 27, 2520 (1894); 33, 776 (1900).

sind, durch Behandlung mit Zinkstaub ihr Sauerstoffatom leicht verlieren.

Das in dem Reduktionsprodukt noch vorhandene Sauerstoffatom gehört einer Carbonylgruppe an, wie die leichte Bildung eines Phenylhydrazons beweist.

Phenylhydrazon. 1 g Substanz wurde in heißem Benzol gelöst und nach Hinzufügen der berechneten Menge Phenylhydrazin und 50prozentiger Essigsäure eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten fielen auf Alkoholzusatz schöne Nadeln aus, die aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkristallisiert wurden. Der Körper hatte dann eine gelbbraune Farbe und schmolz unter starker Zersetzung bei 220 bis 222°.

0.1500 g gaben 9.6 cm^3 N bei 21° und 742 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{29}H_{24}N_2$
N	7.1	7.0

Der Versuch, die in dem Reduktionsprodukt vorhandene Carbonylgruppe durch Anwendung eines starken Reduktionsmittels zu reduzieren, war nicht von Erfolg. 2 g des Reduktionsproduktes wurden mit einem großen Überschuß von rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas rotem Phosphor 7 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der ungelöst gebliebene Körper von der Jodwasserstoffsäure abfiltriert und mit heißem Benzol extrahiert. Aus der Benzollösung schieden sich weiße Kristalle aus, die sich im Aussehen und Schmelzpunkt mit dem durch Zink und Salzsäure erhaltenen Produkt durchaus identisch erwiesen.

Bei der Darstellung des Kondensationsproduktes mit einer sehr schwachen Base (Piperidin) mit Kalilauge in alkoholischer und wässriger Lösung und auch ohne Lösungsmittel war, wie im vorstehenden dargelegt worden ist, immer derselbe Körper entstanden, der aber leider zur Entscheidung der Frage, die mir gestellt war, vermöge seiner Konstitution nicht herangezogen werden konnte. Es sollte nun auch gasförmige

Salzsäure als Kondensationsmittel zur Anwendung kommen. Als in ein Gemisch der beiden Komponenten unter guter Kühlung Salzsäure eingeleitet wurde, wurden dieselben nach Beendigung der Reaktion quantitativ wiedergewonnen. Dasselbe war der Fall, wenn das Chinon und das Keton in Benzol oder Eisessig gelöst zur Anwendung kamen.

Bei der Kondensation von Phenanthrenchinon mit Acetessigester hatten Japp und Klingemann¹ eine Verbindung erhalten, der sie den Namen Phenanthroxilenacetessigester gaben. Durch Erhitzen mit Ameisensäure, Propionsäure etc. ging dieser Körper in ein stabileres Isomeres über, von dem auch zahlreiche Derivate dargestellt worden sind; dieser Körper erhielt den Namen Isophenanthroxilenacetessigester. Japp und Meldrum² konnten die Umlagerung eines Methylanhydroacetonbenzils in ein Isomeres ebenfalls durch Erhitzen mit verdünnten Säuren bewirken. Auch in unserem Falle trat durch Einwirkung von Schwefelsäure gleichfalls eine Umwandlung ein.

Isophenanthroxilenphenylaceton.

1 g des Kondensationsproduktes wurde mit verdünnter Schwefelsäure (ein Gewichtsteil Säure auf zwei Gewichtsteile Wasser) längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Die Kristalle des Kondensationsproduktes bildeten bald eine zähe, teigige Masse, die sich in Klumpen zu Boden setzte. Diese wurden fein zerrieben und nochmals mit Schwefelsäure erhitzt. Nach dem Waschen mit Wasser und sehr verdünntem Alkohol wurde der Körper aus Benzol umkristallisiert, woraus er in feinen prismatischen Säulen von weißer Farbe anschießt, die unter sehr geringer Zersetzung bei 202° schmelzen. Die Substanz ist in heißem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Pyridin leicht, in Wasser, kaltem Alkohol und Chloroform schwer

¹ Japp und Klingemann, Chem. Soc., 43, 28 (1883) und 59, 14 (1891).

² Japp und Meldrum, Chem. Soc., 79, 1024 (1901).

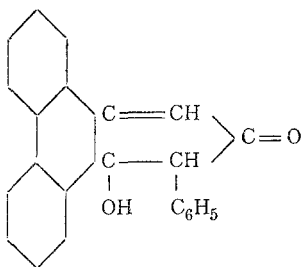
löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe. Die Ausbeute ist quantitativ.

- I. 0·1836 g gaben 0·5686 g CO₂ und 0·0838 g H₂O.
 II. 0·2500 g gaben 0·7764 g CO₂ und 0·1076 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₃ H ₁₆ O ₂
	I	II	
C	84·88	84·7	85·2
H	4·9	4·8	4·9

Der erhaltene Körper ist also ein Isomeres des Ausgangsproduktes und soll als Isophenanthroxylenphenylaceton oder kurz als Isoprodukt bezeichnet werden. Seine Formel könnte dann folgendermaßen geschrieben werden:



Phenylhydrazon. Von dem neuen Körper wurde auf die gleiche Weise ein Hydrazon dargestellt wie von seinem Isomeren. Dasselbe bildet lange, feine, in Büscheln angeordnete Nadeln von hellroter Farbe, die sich schon oberhalb 150° zu zersetzen beginnen und bei 191° flüssig werden.

- I. 0·1340 g gaben 0·4142 g CO₂ und 0·0654 g H₂O.
 II. 0·2000 g gaben 12·5 cm³ N bei 21·5° und 741 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₉ H ₂₂ N ₂ O
	I	II	
C	84·2	—	84·0
H	5·3	—	5·3
N	—	6·8	6·7

Dibromid. Durch Addition zweier Atome Brom an die doppelte Bindung des Isoproduktes wurde ein Körper erhalten, der aus Benzol in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 192° kristallisierte.

0·2200 g gaben 0·1650 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2Br_2$
Br	32·1	32·7

Reduktionsprodukt. Zur Reduktion wurde das Isoprodukt in Benzol gelöst, die berechnete Menge Zinkstaub und konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und bis zur Lösung des Zinks erwärmt. Beim Erkalten schieden sich weiße Kristalle aus, die im Aussehen, durch ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und durch ihren Schmelzpunkt sich mit dem Reduktionsprodukt des Kondensationsproduktes vollkommen identisch erwiesen.

Wie bereits oben erwähnt, blieb bei den Kondensationen mit reinem Phenanthrenchinon und Phenylacetone nach dem Auskochen mit Alkohol eine sehr geringe Menge eines Körpers zurück; dieser kristallisiert aus Xylol in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 196° . Die Substanz ist in Alkohol, Äther und Ligroin schwer, in heißem Xylol und Chloroform leicht löslich. Leider reichte die geringe Menge nur zu einer Analyse und einer Molekulargewichtsbestimmung hin.

0·2201 g gaben 0·6793 g CO_2 und 0·1011 g H_2O .

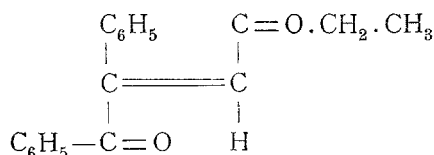
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2$
C	84·9	85·2
H	5·0	4·9

Als Lösungsmittel für die Molekulargewichtsbestimmung wurde Chloroform verwendet.

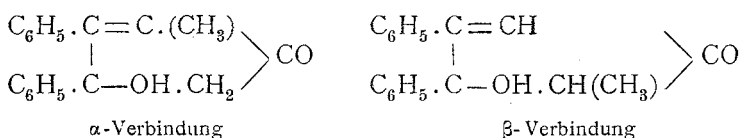
	Lösungs- mittel	Substanz	Kon- zentration	Erhöhung	Gefunden	Berechnet
1	31·55	0·1131	0·359	0·040°	328	
2		0·2320	0·703	0·080°	336	324
3		0·2802	0·889	0·098°	331	

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich, daß hier ein drittes Isomeres der beiden beschriebenen Verbindungen vorliegt, das wohl durch nur einmalige Kondensation entweder an der Methyl- oder an der Methylengruppe entstanden sein dürfte. Leider konnte diese Frage, deren Aufklärung ja zunächst in Aussicht genommen war, wegen der allzu geringen Menge verfügbarer Substanz nicht gelöst werden. Einen analogen Fall, wo bei der Kondensation von Benzil mit Methyläthylketon noch ein drittes Isomeres entstand, beobachteten Japp und Meldrum,¹ die neben den beiden Methylanhydroacetonbenzilen Desylenmethyläthylketon



erhielten, dem sie die obige Formel erteilten, ohne zu beweisen, daß die Kondensation wirklich an der Methylgruppe stattgefunden habe.

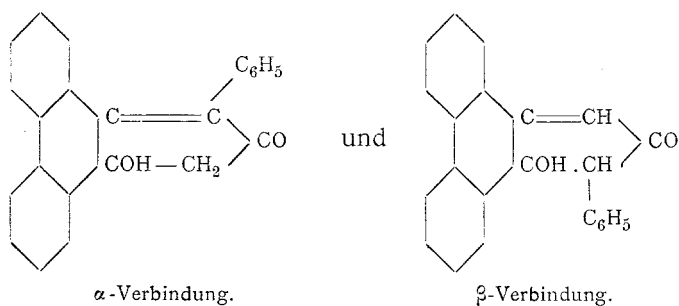
Für die beiden Methylanhydroacetonbenzile, die ebenfalls Ähnlichkeit mit unseren Verbindungen aufweisen, stellten Japp und Meldrum folgende Formel auf:



¹ Japp und Meldrum, loco cit.

und bezeichneten sie als α -Verbindung, wenn die CH-Gruppe des Fünferinges substituiert ist, und als β -Verbindung, wenn dies bei der CH_2 -Gruppe des Ringes der Fall ist. Die α -Verbindung entsteht hauptsächlich in alkoholischer, die β -Verbindung in wässriger Lösung mit Kalilauge als Kondensationsmittel. Da das α -Derivat noch eine mit einer Carbonylgruppe verbundene Methylengruppe enthält, könnte es sich mit einem Molekül Benzaldehyd verbinden. Das β -Derivat enthält an dem Kohlenstoffatom mit der doppelten Bindung noch ein Wasserstoffatom; es war also zu erwarten, daß durch diesen Körper alkalische Permanganatlösung entfärbt werde, da solche Verbindungen nach den Angaben v. Baeyer's erfahrungsgemäß sehr rasch mit Permanganat reagieren. In der Tat bildete das α -Derivat eine Benzylidenverbindung und das β -Derivat entfärbte rasch die alkalische Permanganatlösung.

Nachdem in unserem Falle das Phenylaceton mit dem Phenanthrenchinon so reagiert, daß nebst Austritt eines Moleküls Wasser die Methylgruppe (respektive beim Isoprodukt die Methylengruppe) mit der anderen Carbonylgruppe unter Aldolkondensation einen Ringschluß bildet, entstehen zwei dem α - und β -Methylanhydroacetonbenzil ähnliche Körper, die bei der Reduktion unter Sauerstoffentziehung und Wasserstoffaufnahme zu demselben Reduktionsprodukt führen müssen, wie nachstehende Strukturformeln zeigen:



Der von Japp und Meldrum in dem analogen Falle der Methylanhydroacetonbenzile durchgeführte Konstitutionsbeweis führte auch hier zum Ziele. 2 g des Kondensationsproduktes wurden in warmem Alkohol gelöst und nach dem

Erkalten mit 1 g Benzaldehyd und einigen Kubikzentimetern alkoholischer Kalilauge versetzt. Schon nach zwölfstündigem Stehen hatten sich Kristalldrüsen gelber Nadeln ausgeschieden, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 234° unter geringer Zersetzung schmolzen.

0·2172 g Substanz gaben 0·6947 g CO₂ und 0·0938 g H₂O.

In 100 Teilen:

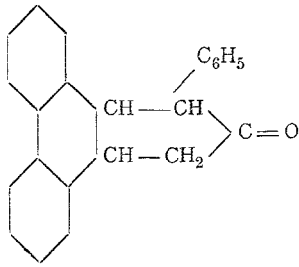
	Gefunden	Berechnet für C ₃₀ H ₂₀ O ₂
C	87·2	87·3
H	4·8	4·8

Der Körper entsteht also nach der Gleichung $C_{23}H_{16}O_2 + C_7H_6O = C_{30}H_{20}O_2 + H_2O$ und kann als Phenanthroxylidenbenzylidenphenylaceton bezeichnet werden.

Das Isoprodukt zeigt auch nach mehrmonatlichem Stehen mit Benzaldehyd und alkoholischer Kalilauge keine Einwirkung. Hingegen entfärbte es alkalische Permanganatlösung augenblicklich; das primäre Produkt hingegen bewirkte die Entfärbung nur langsam und allmählich.

Die Analogie, welche die von mir erhaltenen Kondensationsprodukte im allgemeinen mit den Methylhydroacetonebenzilen (bezüglich ihres Verhaltens gegen Benzaldehyd und alkalische Permanganatlösung) zeigen, ließ sich bei der Vergleichung der betreffenden Reduktionsprodukte nicht mehr aufrecht erhalten. Während Japp und Lander¹ bei der Reduktion der Derivate des Anhydroacetonebenzils nach Austritt eines Sauerstoffatoms eine Wanderung der doppelten Bindung durch Bildung von Derivaten des Diphenylcyclopentenons konstatieren konnten, tritt in unserem Falle neben dem Austritt des Sauerstoffatoms noch die Anlagerung zweier Wasserstoffatome an die doppelte Bindung ein. Wahrscheinlich ist hier durch die festere Bindung im Kerne des Phenanthrenchinons die Wanderung der doppelten Bindung unmöglich geworden. Dem Reduktionsprodukt kommt also nachstehende Struktur zu.

¹ Japp und Lander, Chem. Soc., 71, 132 (1897).



1-Phenyl-2, 3-diorthodiphenyl-[2,2']-cyclopentanon.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, für die lebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.