

847. Bailey, W. S. The Menominee iron-bearing district of Michigan. (Monographs of the United States Geological Survey, Vol. 46.) Washington 1904.

Der Vorsitzende:

E. Buchner.

Der Schriftführer:

i. V. A. Bannow.

Mittheilungen.

484. A. Werner und A. Grob: 9.10-Diphenyl-phenanthren, ein Product intramolekularer Umlagerungen.

(Eingegangen am 30. Juni 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Durch eine Reihe synthetischer Reactionen war es uns möglich über die Natur einer Anzahl hochmolekularer Kohlenwasserstoffe Klarheit zu gewinnen, und der dadurch ermöglichte Einblick in die Bildungsweise dieser Verbindungen stellt eine wesentliche Ergänzung unserer Kenntnisse intramolekularer Umlagerungen vom Typus der beim Pinakolyalkohol beobachteten dar. Wir haben uns im besonderen mit der Aufklärung der Constitution eines von Klinger und Lonnes¹⁾ beschriebenen Kohlenwasserstoffes der empirischen Zusammensetzung $C_{26}H_{18}$, der durch Reduction von Diphenylendiphenylpinakolin entsteht, beschäftigt.

Als Ausgangsproduct zur Darstellung dient Diphenylenphenylmethan (Phenylfluoren). Ueber die Constitution dieser Verbindung finden sich in der Literatur widerstreitende Ansichten. Hanriot und St. Pierre²⁾, welche diesen Kohlenwasserstoff durch Erhitzen von Triphenylmethan mit Kalium auf 240° erhielten, ertheilten ihm folgende Constitution: $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} > C : C_6H_5$. Auch aus Triphenylchlormethan³⁾ entsteht dieser Kohlenwasserstoff beim Erhitzen auf 250° , und ebenso aus Triphenylbrommethan⁴⁾. Die structurelle Auffassung von Hanriot und St. Pierre ist aber unhaltbar, wie aus der Gesammtheit der im Folgenden beschriebenen Thatsachen hervorgeht.

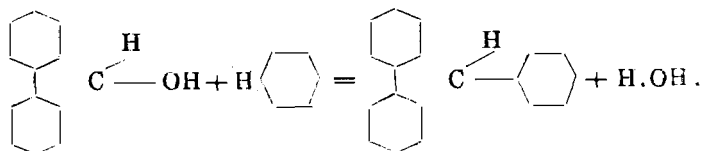
¹⁾ Diese Berichte 29, 2152 [1896].

²⁾ Diese Berichte 22, Ref. 439, 660 [1889].

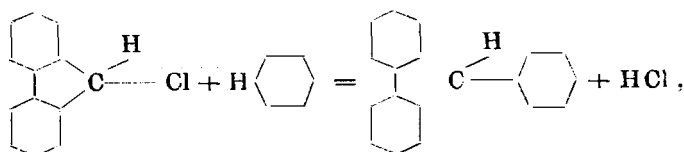
³⁾ Hemilian, diese Berichte 7, 1208 [1874]; E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 256 [1878].

⁴⁾ H. Schwarz, diese Berichte 14, 1522 [1881].

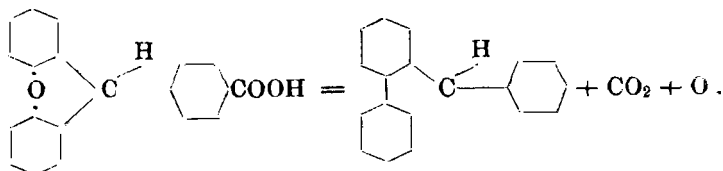
Der Kohlenwasserstoff muss als Phenylfluoren betrachtet werden, wie sich zunächst aus der ganz eindeutigen, von Hemilian¹⁾ durchgeführten Synthese, Erhitzen von Fluorenalkohol und Benzol mit Phosphorsäureanhydrid auf 140–150°, ergibt:



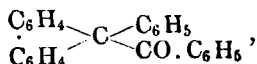
Wir haben den Kohlenwasserstoff auch aus Chlorfluoren und Benzol nach der Friedel-Craft'schen Reaction erhalten können:



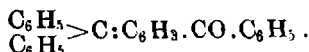
und haben ihn zum Vergleich noch nach der Methode von Hanriot und St. Pierre dargestellt. Mit dieser Auffassung der Constitution steht auch die von R. Meyer und Er. Saul²⁾ beobachtete Bildung des Kohlenwasserstoffes bei der trocknen Destillation von Hydrofluoransäure mit Natronkalk in Uebereinstimmung:



Lässt man auf Phenylfluorenkalium Benzoylchlorid einwirken, so entsteht Benzoyl-phenyl-fluoren:



das Hanriot und St. Pierre zuerst darstellten, dessen Constitution sie aber, entsprechend ihrer unrichtigen Auffassung des Kohlenwasserstoffes, folgendermaassen formulirten:

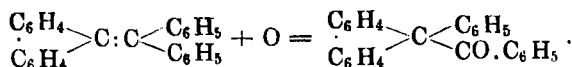


Da sich beim Erhitzen von Triphenylmethan mit Kalium ebenfalls Phenylfluorenkalium bildet, so ist es vorthellhaft, zur Darstellung der Benzoylverbindung vom Triphenylmethan auszugehen.

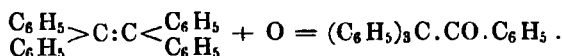
¹⁾ Diese Berichte 11, 202, 837 [1878].

²⁾ Diese Berichte 25, 3586 [1892].

Die richtige Constitution dieser Verbindung erkannten Klinger und Lonnes¹⁾, welche sie durch Oxydation von Diphenyldiphenyl-äthylen darstellten:



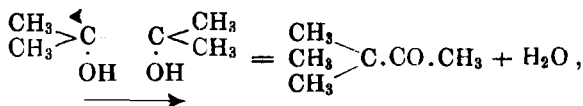
Diese auf den ersten Blick überraschende Bildungsweise steht nicht vereinzelt da, sondern entspricht vollständig der von Delacre festgestellten Bildung von Benzoyltriphenylmethan aus Tetraphenyl-äthylen:



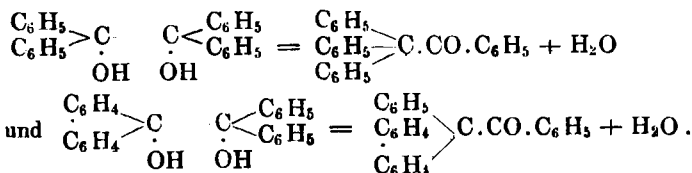
Dass die den Oxydationsproducten zuertheilten Constitutionsformeln richtig sind, ergibt sich aus der Spaltung der Verbindungen durch Alkali. Aus dem Oxydationsproduct des Diphenyldiphenyl-äthylens entstehen nämlich Benzoësäure und Phenylfluoren, und aus dem des Tetraphenyl-äthylens bilden sich Triphenylmethan und Benzoësäure. Wir haben das durch Spaltung entstehende Phenylfluoren noch mit dem synthetischen verglichen und vollständige Uebereinstimmung in den Eigenschaften festgestellt.

Ueber den Mechanismus der Bildung dieser merkwürdigen Oxydationsproducte kann man sich ein Bild machen, wenn man berücksichtigt, dass Aethylenkörper bei der Oxydation Glykole geben und die in unseren Beispielen entstehenden doppeltertiären Glykole den Pinakonen an die Seite zu stellen sind, welche bekanntlich mit grosser Leichtigkeit die Umlagerung in Pinakoline erfahren.

Der Umlagerung des gewöhnlichen Pinakons:



entspricht dann die Umlagerung der in den obigen Fällen als Zwischenproducte sich bildenden Glykole:



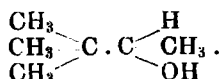
Alle hier erwähnten Ketoverbindungen gehen nun unter der Einwirkung von starken Reductionsmitteln, im besonderen von Jodwasser-

¹⁾ Diese Berichte 29, 2152 [1896].

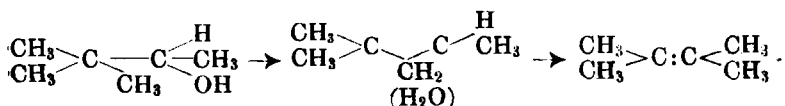
stoff und rothem Phosphor, in Kohlenwasserstoffe über, die sich von den Ketoverbindungen nur durch den Mindergehalt des Sauerstoffatoms unterscheiden.

Da bei diesen Reductionen als Zwischenproducte Alkohole auftreten müssen, so darf man erwarten, dass diese über die Natur der entstehenden Kohlenwasserstoffe Aufschluss geben werden.

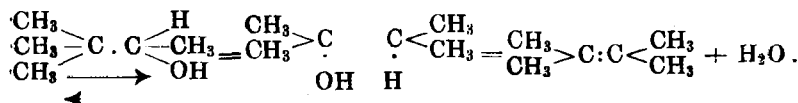
Beim Pinakolin ist der zugehörige Alkohol bekannt, es ist der Pinakolylalkohol:



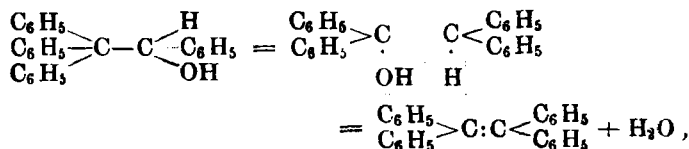
Für diesen hat nun Couturier¹⁾ gezeigt, dass er unter der Einwirkung von Säuren in Tetramethyläthylen übergeht, was er folgendermaassen formulirt:



Welchen Zweck die Annahme des Trimethylenzwischenproductes hat, das bis jetzt in keiner der zahlreichen, den hier besprochenen ähnlichen Umlagerungen nachzuweisen war, ist nicht einzusehen. Fügt man hinzu, dass die Annahme solcher Zwischenproducte bei dem Pinakolylalkohol entsprechenden Phenylverbindungen zu unhaltbaren Consequenzen führt, so erscheint es angezeigt, von der Annahme ihrer intermediären Bildung abzusehen und den ganzen Vorgang in besserer Uebereinstimmung mit den Thatsachen einfach folgendermaassen zu formuliren:



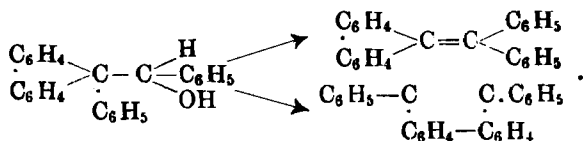
Wenden wir diese Formulirung auf die Reduction des Benzoyltriphenylmethans und des Benzoylphenylfluorens an, so gestalten sich die Vorgänge folgendermaassen:



d. h. aus Benzoyltriphenylmethan ist Tetraphenyläthylen zu erwarten.

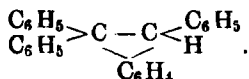
¹⁾ Ann. d. Chim. et Phys. [6], 26. 433.

Beim Alkohol des Benzoylphenylfluorens sind für die Umlagerung folgende beiden Möglichkeiten vor auszusehen:

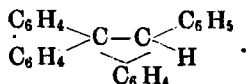


Im ersten Fall sollte somit Diphenyldiphenylenäthylen entstehen, im zweiten Diphenylphenanthren.

Die Untersuchung der beiden Reactionen hat nun Folgendes ergeben: Aus Benzoyltriphenylmethan entsteht in der That, wie Delacre¹⁾ beobachtet hat, Tetraphenyläthylen. Klinger und Lonnes²⁾ glauben zwar, irregeführt durch ihre nach Couturier geschriebene Formulirungsweise, wonach die Hydroxylgruppe des entstehenden Alkohols mit einem Wasserstoffatom der Kohlenwasserstoffreste austreten soll, der entstandene Kohlenwasserstoff sei dem Tetraphenyläthylen nur sehr ähnlich, in Wirklichkeit aber von folgender Constitution:



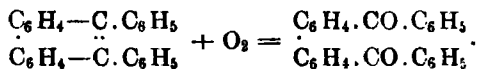
Dementsprechend formuliren sie den, nachgewiesenermaassen mit Diphenyldiphenylenäthylen nicht identischen Kohlenwasserstoff aus Benzoylphenylfluoren folgendermaassen:



Diese Constitutionsformeln sind aber unhaltbar. Dass das Product aus Benzoyltriphenylmethan Tetraphenyläthylen ist, wie Delacre nachgewiesen hat, erscheint als sicher, und im Folgenden werden wir zeigen, dass der Kohlenwasserstoff aus Benzoylphenylfluoren als 9.10-Diphenyl-phenanthren anzusprechen ist.

Wir haben dies zunächst durch Bestimmung der Constitution seines Oxydationsproductes festgestellt. Wird der Kohlenwasserstoff oxydirt, so entsteht ein Diketon von der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

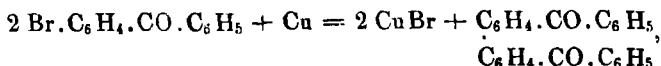
Dieses Diketon muss, wenn der Kohlenwasserstoff Diphenylphenanthren ist, o-Dibenzoyl-diphenyl sein:



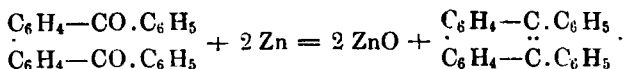
¹⁾ Diese Berichte 23, Ref. 769 [1890].

²⁾ Diese Berichte 29, 2152 [1896].

Dies trifft thatsächlich zu. Wir haben das *o*-Dibenzoyldiphenyl synthetisch aus *o*-Brombenzophenon durch Erhitzen mit Kupferpulver darstellen können:

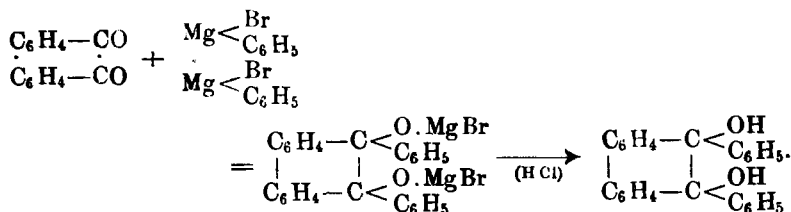


und dieses synthetische Product mit dem Oxydationsproduct identisch befunden. Sowohl aus dem durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs erhaltenen, als auch aus dem synthetischen *o*-Dibenzoyldiphenyl kann man durch Destillation mit Zinkstaub Diphenylphenanthren zurückgewinnen:

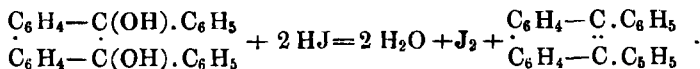


Diese Synthese entspricht der Bildung von Tetraphenyläthylen aus Benzophenon und Zinkstaub.

Einen weiteren Beweis für die Constitution des Diphenylphenanthrens konnte der Eine von uns (W.) durch eine Synthese, vom Phenanthrenchinon ausgehend, erbringen. Phenanthrenchinon setzt sich nämlich mit Phenylmagnesiumbromid um, unter Bildung eines Dioxydiphenyl-dihydrophenanthrens:

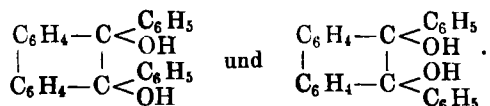


Aus diesem Dioxydiphenyldihydrophenanthren, welches bei 179–180° schmilzt, entsteht durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ein Kohlenwasserstoff, der mit unserem, als Diphenylphenanthren angesprochenen, identisch ist.

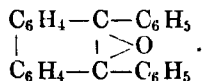


Reducirt man *o*-Dibenzoyldiphenyl mit alkoholischem Kali und Zinkstaub, so entsteht eine bei 202–204° schmelzende Verbindung, die mit dem aus Phenylmagnesiumbromid und Phenanthrenchinon erhaltenen Diphenyldioxydihydrophenanthren isomer ist und durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ebenfalls Diphenylphenanthren giebt. Die Isomerie ist höchst wahrscheinlich eine sterische, und die beiden Verbindungen stehen muthmaasslich in derselben Beziehung zu einander, wie Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn. Beide Verbin-

dungen geben durch Oxydation *o*-Dibenzoyldiphenyl. Direct in einander verwandeln konnten wir die Isomeren nicht, dagegen gelingt die Umwandlung des niedriger schmelzenden in das höher schmelzende auf indirectem Wege. Wird das aus Phenanthrenchinon gewonnene Dioxydiphenyldihydrophenanthren oxydirt, so entsteht *o*-Dibenzoyldiphenyl, und wird Letzteres dann mit alkoholischem Kali und Zinkstaub reducirt, so entsteht das höher schmelzende Isomere. Die Isomerie der Verbindungen wird also folgendermaassen formulirt werden müssen:

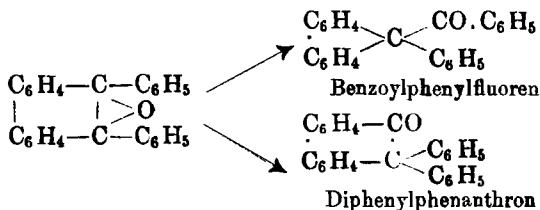


Dass die beiden Verbindungen nahe verwandt sind, ergibt sich auch aus ihrem Verhalten beim Erhitzen mit Mineralsäure im Einschmelzrohr. Aus beiden entsteht dabei ein identisches Product vom Schmp. 194—196°, welches sich von den Ausgangsmaterialien durch den Mindergehalt eines Moleküls Wasser unterscheidet. Ueber die Natur dieses Productes sind wir uns noch nicht vollständig klar. Da es bei der Zinkstaubdestillation ebenfalls in Diphenylphenanthren übergeht, so kann es am einfachsten als oxydisches Anhydrid, im Sinne folgender Formel aufgefasst werden:



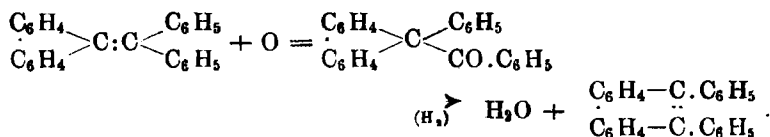
Diese Annahme ist nicht unwahrscheinlich, weil bekanntlich bei aromatischen Pinakonen solche Oxyde schon isolirt wurden.

Wollte man annehmen, dass mit der Wasserabspaltung gleichzeitig eine Umlagerung erfolge, so kämen folgende beiden Möglichkeiten in Betracht:



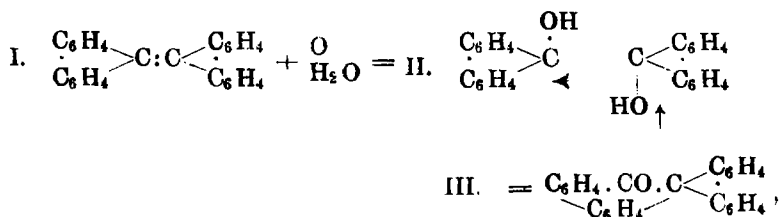
Da das Product aber nun verschieden ist vom Benzoylphenylfluoren, so müsste es Diphenylphenanthron sein. Doch scheint uns zunächst die Oxydformel noch grössere Wahrscheinlichkeit zu besitzen, im besonderen, weil das Product durch Zinkstaubdestillation ebenfalls Diphenylphenanthren giebt.

Aus den soeben mitgetheilten Resultaten ergibt sich mit Sicherheit, dass der durch Reduction von Benzoylphenylfluoren entstehende Kohlenwasserstoff als 9.10-Diphenylphenanthren anzusprechen ist. Seine merkwürdige Bildung aus dem Diphenyldiphenylenäthylen wird durch folgende Formeln wiedergegeben:



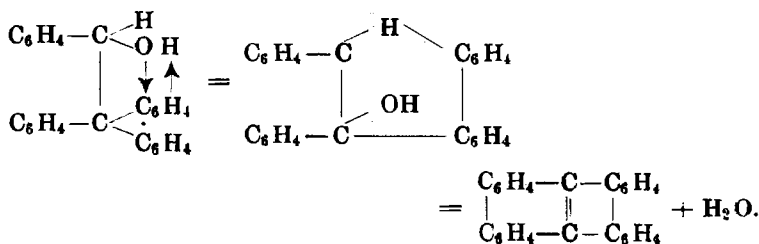
In Folge der gleichzeitig stattfindenden Umlagerungen weichen diese Umsetzungen so sehr von unseren gewöhnlichen Reactionen ab, dass die Structurformeln, durch die wir sie zum Ausdruck bringen, nur noch ein ganz unvollständiges Bild des Reactionsmechanismus zu bieten vermögen.

Auf Grund unserer Untersuchung ist es nun auch möglich, über die Constitution eines anderen Kohlenwasserstoffs, den Klinger und Lonnes dargestellt haben, und der die Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$ hat, Klarheit zu erhalten. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht durch Reduction eines durch Oxydation von Tetraphenylenäthylen sich bildenden Ketons, dem, wie Klinger durch Spaltung mit Alkali gezeigt hat, die nachfolgende Formel III zukommt:

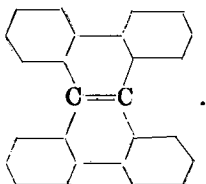


d. h. er ist als Diphenylenphenanthron zu bezeichnen.

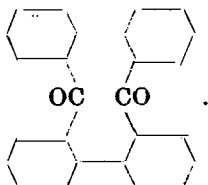
Bei der Reduction wird sich, unter Annahme gleicher Vorgänge wie beim Benzoylphenylfluoren, folgender Vorgang abspielen:



Der Kohlenwasserstoff ist somit 9.10-Diphenylenphenanthren und seine Constitutionsformel folgendermaassen zu schreiben:



Von Interesse ist noch das durch Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs gebildete Diketon $C_{26}H_{16}O_2$, dem folgende Constitution zukommen muss:



Auf die beiden zuletzt besprochenen Verbindungen gedenken wir später zurückzukommen.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Diphenylcarbinol (Fluorenalkohol) aus Diphenylenketon (Fluorenon).

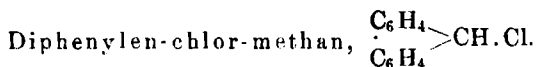
Fluorenalkohol ist von Barbier¹⁾ durch Behandeln der alkoholischen Lösung von Fluorenon mit Natrinmalmalgam erhalten worden. Wir haben gefunden, dass man Diphenylenketon in vortheilhafter Weise mit Zinkstaub reduciren kann.

8 g Fluorenon wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung mit 50 ccm Wasser, 50 ccm Kalilauge (2:3) und einem Ueberschuss von Zinkstaub versetzt. Beim Kochen auf dem Wasserbade nahm die Flüssigkeit rasch eine rothbraune Farbe an, die dann später wieder heller wurde. Es wurde so lange gekocht, bis eine Probe der schmutzig-braungelben Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser fast weisse, sehr voluminöse Flocken abschied, die rasch eine hellgrüne Färbung annahmen. Die ausgeschiedene Masse wurde nach dem Trocknen auf Thontellern in Benzol aufgelöst, und die erhaltene schmutzigbraune Lösung mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrat krystallisirten nach einigem Stehen wasserhelle, hexagonale Täfelchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren den für Fluorenalkohol angegebenen Schmelzpunkt von 153° zeigten.

¹⁾ Ann. chim. [5] 7, 504.

Noch bessere Resultate erzielt man bei der Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak.

20 g Fluorenon wurden in 50 cem Alkohol gelöst, mit 500 cem concentrirtem Ammoniak vermischt und unter gleichzeitigem Einleiten von Ammoniak mit einem Ueberschuss von Zinkstaub am Rückflusskühler gekocht. Auch hier trat zunächst Rothbraunfärbung auf, die nachher zum Theil wieder verschwand. Nach zwei Stunden wurde die Flüssigkeit vom Zinkstaub abfiltrirt und der Krystallisation überlassen, wobei sie zu einer Gallerte aus langen, verfilzten Nadeln erstarrte. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schneeweisse, lange, seidenglänzende Nadeln erhalten. Schmp. 152°. Aus Benzol krystallisirt der Körper in den charakteristischen hexagonalen, krystallbenzolhaltigen Täfelchen, welche beim Aufbewahren das Krystallbenzol abgeben und sich in eine filzige, schneeweisse Masse umwandeln.



Wird eine benzolische Lösung von Fluorenalkohol (2 g in 20 cem Benzol) mit Phosphorpentachlorid (2.5 g) versetzt, so tritt sehr bald eine energische Reaction ein, sodass die Flüssigkeit in's Sieden kommt und viel Chlorwasserstoff entwickelt wird. Man vervollständigt die Reaction durch Erhitzen, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Nach dem Erkalten wird mit etwas Benzol verdünnt und die Flüssigkeit in einer weiten Krystallisirschale auf Wasser gegossen. In dem Maasse, als sich das Benzol verflüchtigt, scheidet sich auf dem Wasser eine Krystaldecke ab, die aus verfilzten, theils wasserhellen, theils schmutzig grünlichen oder gelblichen, derben Nadeln besteht. Die gesammelten Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen, auf einer Thonplatte getrocknet und aus warmem Alkohol, in welchem die Substanz in der Wärme sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält lange, farblose Nadeln, die den Schmp. 90° zeigen und, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, erst nach längerem Stehen eine bläuliche Färbung geben.

Chlorbestimmung: 0.1474 g Sbst.: 0.1052 g Chlorsilber.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}$. Ber. Cl 17.66. Gef. Cl 17.69.

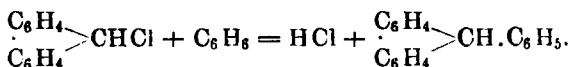
Einige Male wurde ein wesentlich anderer Verlauf der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluorenalkohol in Benzollösung beobachtet. Dieser zeigte sich zunächst dadurch an, dass die Flüssigkeit nach der Reaction nicht wie sonst grünlichgelb gefärbt war, sondern hell fleischfarbig. Beim Verdunsten des Benzols über Wasser schieden sich dann keine Krystalle ab, sondern es bildeten sich röthliche Tropfen, die schliesslich als Klumpen von gummiartiger Consistenz unter das Wasser sanken. In Alkohol war diese Substanz auch beim Kochen unlöslich; sie löste sich dagegen leicht in Benzol und Chloroform auf.

Unter welchen Bedingungen dieser anomale Verlauf der Reaction zwischen Fluorenalkohol und Phosphorpentachlorid eintritt, konnte bisher nicht festgestellt werden.

Diphenylen-phenyl-methan aus Diphenylen-chlor-methan.

5 g Diphenylenchlor-methan werden in 50 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und mit 15 g pulverisirtem Aluminiumchlorid versetzt, wobei das Benzol sehr bald in's Sieden kommt. Lässt das Sieden nach, so erwärmt man noch drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Benzollösung nimmt während des Reactionsverlaufes verschiedene Färbungen an. Zunächst tritt eine prachtvolle Blaufärbung ein, die bald in Violet, Dunkelroth, Rothbraun und schliesslich in ein schmutziges Gelbbraun übergeht. Nach der Zersetzung der Reactionsmasse mit Wasser wird die Benzolschicht abgehoben, mit Alkali und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen destillirt, wobei eine schmutzig gelbbraune, unangenehm riechende Masse von Honigconsistenz zurückbleibt. Wird diese der Destillation unterworfen, so geht über 360° eine hellgelbe Flüssigkeit über, die alsbald zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Aus ihrer durch Kochen mit Thierkohle entfärbten Lösung krystallisirten gelbliche Nadeln aus, die der Sublimation unterworfen wurden. Das Sublimat (Nädelchen) wurde noch einmal aus Eisessig umkrystallisirt und dann in farblosen Nadeln vom Schmp. 146–148° erhalten.

Unsere Verbindung stimmt also im Schmelzpunkt mit den von Hemilian¹⁾ sowie von Hanriot und St. Pierre²⁾ dargestellten Producten überein; sie ist nach folgender Gleichung entstanden:



0 1017 g Subst.: 0.8499 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

C₁₉H₁₄. Ber. C 94.22, H 5.78.

Gef. » 93.83, » 6.26.

Hanriot und St. Pierre²⁾ geben an, ihren Kohlenwasserstoff C₁₉H₁₄ durch Auflösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther gereinigt zu haben.

Da unser Kohlenwasserstoff zwar in Chloroform leicht löslich war, auf Zusatz von Petroläther aber nicht ausfiel, vielmehr in Letzterem sich löste und daraus beim Erkalten in Nadeln krystallisirte, stellten wir die Verbindung auch nach der Methode von Hanriot und St. Pierre dar. Es zeigte sich, dass der so dargestellte Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte 11, 202, 837 [1878].

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 1, 778, 780.

wasserstoff vollkommen identisch mit dem von uns aus Chlorfluoren erhaltenen war.

Benzoyl-phenyl-fluoren aus Phenyl-fluoren.

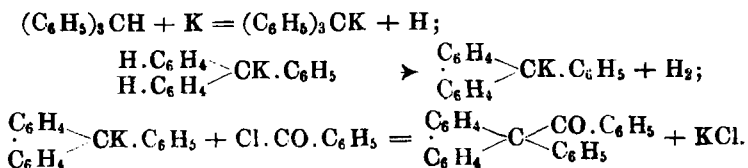
In einen Fractionirkolben giebt man 2 g Phenylfluoren und setzt auf den Kolben einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, dessen eine Bohrung ein bis fast auf den Kolbenboden reichendes Thermometer trägt, während sich in der anderen Bohrung ein Winkelrohr mit vorgeseztem Chlorcalciumrohr befindet. Aus dem Apparat verdrängt man nun die Luft durch einen trocknen Stickstoffstrom, giebt dann die theoretische Menge Kalium hinein und erhitzt im Sandbade während etwa 6 Stunden auf 240—280°, bis die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat und die ganze Masse dunkelbraun und homogen erscheint.

Die Schmelze wird dann mit Benzoylchlorid überschichtet und bis zum Sieden des Benzoylchlorids erhitzt, wobei die Reaction eintritt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Aceton, filtrirt vom Chlorkalium ab und entfernt durch Destillation das Aceton und den grössten Theil des überschüssigen Benzoylchlorids. Der schwarze, ölige Rückstand wird hierauf in absolutem Alkohol aufgenommen, zum Sieden erhitzt und die gelbbraune, alkoholische Lösung von einer schwarzen, schmierigen Masse abfiltrirt und der Krystallisation überlassen.

Man erhält so eine geringe Menge eines Körpers, der sich in kleinen Krystallwarzen absetzt, und bei 168—170° schmilzt, während der Schmelzpunkt von Benzoylphenylfluoren bei 172° liegt. Eine Mischung mit Benzoylphenylfluoren zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Benzoyl-phenyl-fluoren aus Triphenylmethan.

Eine grössere Menge dieses Körpers stellten wir nach der Methode von Hanriot und St. Pierre aus Triphenylmethan dar. Dieses wurde durch Erhitzen mit der theoretischen Menge Kalium in Phenylfluorenkalium umgewandelt und Letzteres durch Einwirkung von Benzoylchlorid in die Benzoylverbindung übergeführt.



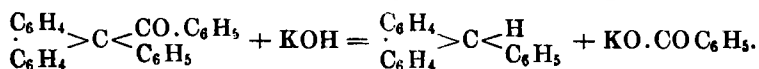
Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse erfolgte in derselben Weise wie bei der Darstellung aus Phenylfluoren.

Die Ausbeuten sind hier besser; aus 10 g Triphenylmethan werden durchschnittlich 3 g reines Benzoyldiphenylenphenylmethan erhalten.

Spaltung des Benzoyl-phenyl-fluorens mit
alkoholischem Kali.

2 g Benzoylphenylfluoren aus Triphenylmethan wurden im Einschmelzrohr mit alkoholischem Alkali auf etwa 200° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich in der Flüssigkeit farblose Nadeln abgeschieden, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 147° schmolzen und, mit Diphenylenphenylmethan gemischt, keine Schmelzpunktsdepression gaben.

Die Reaction war somit in folgender Weise erfolgt:

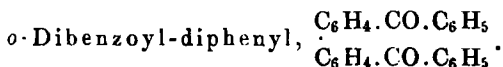


Reductionsversuche mit Benzoyl-phenyl-fluoren.

Die Reduction mit Natrium in absolut-alkoholischer Lösung ergab ein grünlichgelbes, nicht krystallisirbares Oel von eigenthümlichem Geruch und kleine Mengen eines in Nadeln krystallisirenden Körpers vom Schmp. 146°. Dieser erwies sich als Phenyl-fluoren und muss durch Spaltung aus dem Keton oder seinem Reductionsproduct entstanden sein.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure und rother Phosphor in Eisessiglösung greifen das Benzoylphenylfluoren nicht an.

Mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im Einschmelzrohr erhielten wir den schon von Klinger und Lonnes dargestellten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$ (Diphenyl-phenanthren).



2 g o-Brombenzophenon vom Schmp. 42° wurden mit Kupferpulver in einem Reagensgläschen unter stetem Umrühren mit dem Thermometer in einem Bade von Wood'schem Metall erhitzt. Die Reaktionsmasse, welche zunächst dünnflüssige Consistenz annahm, wurde gegen 260–280° zäher, sodass sie kaum mehr umzurühren war, und bei weiterem Erhitzen wieder dünnflüssiger. Gegen 360° wurde das Thermometer entfernt und das Reagensgläschen noch so lange in dem heissen Bade gelassen, bis sich an den Wandungen desselben keine gelbliche Flüssigkeit mehr zeigte.

Nun wurde das Reagensglas zerschlagen und die gepulverte Reaktionsmasse mit Alkohol am Rückflusskühler ausgezogen. Aus der

mit Thierkohle gekochten Lösung schieden sich beim Stehen Krystalle von prismatischem Habitus, die häufig einspringende Winkel zeigten, aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz die Verbindung bei 165—167° und erwies sich identisch mit dem Körper $C_{26}H_{18}O_2$ vom Schmp. 166—168°, den Klinger und Lonnes durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes $C_{26}H_{18}$ erhalten hatten und den wir zum Vergleich auch nach dieser Methode darstellten.

Ein Gemisch dieser beiden, auf verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

0.10085 g Sbst.: 0.31895 g CO_2 , 0.0468 g H_2O .

$C_{26}H_{18}O_2$. Ber. C 86.18, H 4.98.

Gef. » 86.25, » 5.16.

9.10-Diphenyl-phenanthren aus *o*-Dibenzoyl-diphenyl.

2 g *o*-Dibenzoyldiphenyl wurden, mit Zinkstaub innig gemischt, in ein Reagensglas gebracht und noch mit einer Lage von Zinkstaub überschichtet. Dann wurde das Reagensglas in möglichst horizontaler Lage über der freien Flamme eines Bunsen-Brenners erhitzt und die Reactionsproducte in einem über die Mündung gestülpten Erlenmeyer-Kölbchen aufgefangen. Es entwickelten sich zuerst weisse Dämpfe, die sich an den Wandungen des Reagensglases und des Kölbchens condensirten, und dann destillirte eine helle Flüssigkeit über, die sofort zu verfilzten, nadeligen Krystallen erstarrte und sich oberhalb des Zinkstaubs ansetzte. Diese Krystalle wurden in heissem Alkohol aufgenommen und schieden sich beim Erkalten in Form kurzer Nadelchen aus, die der Sublimation unterworfen wurden. Das weisse Sublimat (Nadelchen) wurde dann aus Eisessig, in welchem die Verbindung ebenfalls schwer löslich ist, umkrystallisirt und so in farblosen Nadeln vom Schmp. 233—234° erhalten.

Die Analyse dieses 9.10-Diphenylphenanthrens aus synthetischem *o*-Dibenzoyldiphenyl ergab folgende Resultate:

0.1012 g Sbst.: 0.3501 g CO_2 , 0.0519 g H_2O .

$C_{26}H_{18}$. Ber. C 94.54, H 5.46.

Gef. » 94.48, » 5.69.

Genau das gleiche Verhalten wie synthetisches *o*-Dibenzoyldiphenyl zeigte bei der Zinkstaubdestillation das nach Klinger und Lonnes durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes $C_{26}H_{18}$ dargestellte Product. Die beiden Kohlenwasserstoffe hatten gleichen Schmelzpunkt, gleiches Aussehen und liessen sich beide durch Behandlung mit Chromsäure in Eisessiglösung wieder zu *o*-Dibenzoyldiphenyl (Schmp. 165—167°) oxydiren.

Pinakon $C_{26}H_{20}O_2$ vom Schmp. $202-204^\circ$ aus *o*-Dibenzoyl-diphenyl.

2 g *o*-Dibenzoyldiphenyl wurden in 75 ccm 95-procentigem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit einem Ueberschuss von Zinkstaub und 5 ccm Kalilauge (2 : 3) versetzt und das Ganze 4—5 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Die Lösung wurde dann vom ungelösten Zinkstaub abfiltrirt und das Filtrat mit Wasser versetzt. Es fiel ein weisser Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit in Form von Flocken zu Boden setzte. Diese wurden abgezogen und mit Wasser gewaschen. Aus ihrer mit Thierkohle gekochten alkoholischen Lösung krystallisirten kurze, feine, weisse Nadelchen aus, die nach weiterem Umkrystallisiren constant bei $202-204^\circ$ schmolzen. Ausbeute 1.5 g.

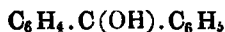
0.1009 g Sbst.: 0.3167 g CO_2 , 0.0519 g H_2O . — 0.1010 g Sbst.: 0.3180 g CO_2 , 0.0500 g H_2O . — 0.1011 g Sbst.: 0.3178 g CO_2 , 0.0517 g H_2O .

$C_{26}H_{20}O_2$. Ber. C 85.71,

H 5.49.

Gef. » 85.60, 85.86, 85.72, » 5.71, 5.50, 5.68.

Wie im theoretischen Theil entwickelt wurde, kommt dieser Verbindung folgende Constitutionsformel zu:



Reduction von *o*-Dibenzoyl-diphenyl mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor.

1 g *o*-Dibenzoyldiphenyl wurde mit 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure und 0.5 g rothem Phosphor während 2 Stunden auf $200-220^\circ$ erhitzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres zeigte es sich, dass die Substanz zu einer grauen, weichen Masse zusammengesmolzen war. Sie war schwer löslich in heissem Alkohol und nach dem Kochen mit Thierkohle, Filtriren und Stehenlassen krystallisirten kleine, warzige Kryställchen aus, die einen unscharfen Schmelzpunkt zeigten ($135-140^\circ$).

Die Verbindung wurde vorläufig nicht weiter untersucht.

Oxydation des Pinakons $C_{26}H_{20}O_2$ und des Diphenylphenanthrens zu Dibenzoyl-diphenyl.

Das Pinakon wird in Eisessig gelöst, mit einem Ueberschuss von Chromsäure aufgeköcht, dann erkalten gelassen und mit viel Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen gelblichweissen Flocken werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Nach dem Kochen mit Thierkohle wird die filtrirte Lösung sich selbst überlassen,

und nach einiger Zeit scheiden sich die charakteristischen Krystalle des *o*-Dibenzoyldiphenyls vom Schmp. 165—167° aus.

In gleicher Weis kann die Oxydation des Diphenylphenanthrens durchgeführt werden, wobei ebenfalls *o*-Dibenzoyldiphenyl erhalten wird.

Reduction des Pinakons $C_{26}H_{20}O_2$ vom Schmp. 202—204° mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor.

Es wurde wie bei der Reduction des Benzoylphenylfluorens und des *o*-Dibenzoyldiphenyls verfahren. Das Pinakon gab hierbei, im Gegensatz zum *o*-Dibenzoyldiphenyl, glatt 9.10-Diphenylphenanthren, das sich schon im Einschmelzrohr in schönen, farblosen Nadeln abgeschieden hatte und beim Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt von 232—234° zeigte.

Synthese des Pinakons $C_{26}H_{20}O_2$ (Schmp. 178—179°) aus Phenanthrenchinon und Phenylmagnesiumjodid.

2.4 g Magnesiumpulver werden zu einer absolut-ätherischen Lösung von 20 g Jodbenzol gegeben und, nachdem das Magnesium vollständig aufgelöst ist, mit 10 g fein pulverisirtem Phenanthrenchinon versetzt. Das Reactionsproduct wird mit Essigsäure versetzt und dann mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein Oel zurück, das nach einigem Stehen zum grossen Theil erstarrt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser farblose Krystalle vom Schmp. 178—179° ergiebt.

0.1156 g Sbst.: 0.3641 g CO_2 , 0.0581 g H_2O .

$C_{26}H_{20}O_2$. Ber. C 85.71, H 5.49.

Gef. » 85.88, » 5.59.

Oxydation des Pinakons vom Schmp. 178—179° zu *o,o*-Dibenzoyl-diphenyl.

Das Pinakon wurde in Eisessig gelöst und in der Hitze mit einem kleinen Ueberschuss von Chromtrioxyd in Wasser versetzt. Das Oxydationsproduct fiel auf Zusatz von Wasser in weissen Flocken aus und wurde aus Alkohol umkrystallirt. Es zeigte den Schmp. 165—167° und stimmte in allen Eigenschaften mit synthetischem *o*-Dibenzoyldiphenyl überein. Mit Zinkstaub destillirt, gab es Diphenylphenanthren vom Schmp. 234°.

Durch Reduction des durch Oxydation des Pinakons vom Schmp. 178—179° gewonnenen *o*-Dibenzoyldiphenyls mit Natronlauge und Zinkstaub wurde das schon beschriebene Pinakon vom Schmp. 202—204° erhalten.

Darstellung des Anhydrids $C_{26}H_{18}O$ aus den isomeren Pinakonen.

1. 2 g Pinakon vom Schmp. $202-204^{\circ}$ wurden während 2—3 Stunden mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure und 25 ccm concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr auf $200-220^{\circ}$ erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich verhältnissmässig grosse Krystalle abgeschieden, die sich in heissem Alkohol schwer lösten, und sich daraus in Kryställchen von rhombischem Habitus, oft sternförmig gruppirt, absetzten. Sie schmolzen bei $194-195^{\circ}$.

0.1003 g Sbst.: 0.3312 g CO_2 , 0.0619 g H_2O .

$C_{26}H_{18}O$. Ber. C 90.17, H 5.20.

Gef. » 89.88, » 5.49.

2. 0.6 g des isomeren Pinakons vom Schmp. $178-179^{\circ}$ wurden während 3 Stunden mit 15 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) und etwas concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt. Es hatten sich dann grosse, bis 0.5 cm lange, farblose Prismen gebildet, die von der Säure abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol, in welchem sie sehr schwer löslich sind, umkrystallisirt wurden. Es sind kleine Prismen vom Schmp. $194-196^{\circ}$ erhalten worden, vollkommen identisch mit dem Anhydrid aus dem ersten Pinakon.

Zinkstaubdestillation des Anhydrids $C_{26}H_{18}O$.

Es wurde wie bei der Darstellung von 9.10-Diphenylphenanthren aus *o*-Dibenzoyldiphenyl verfahren. Das Product aus dem Anhydrid des Pinakons (Schmp. $202-204^{\circ}$) war 9.10-Diphenylphenanthren (Schmp. $232-234^{\circ}$) und auch das aus dem isomeren Pinakon dargestellte Anhydrid lieferte bei der Zinkstaubdestillation 9.10-Diphenylphenanthren.

Zinkstaubdestillation des Benzoyl-phenyl-fluorens.

Es wurde auch hier wie bei der Darstellung von 9.10-Diphenylphenanthren aus *o*, *o*-Dibenzoyldiphenyl verfahren.

Das Reactionsproduct zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig den Schmp. $146-147^{\circ}$ und gab, mit Phenyl-fluoren gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes. Bei der Zinkstaubdestillation war somit der Benzoylrest abgespalten worden.

Zürich. Chemisches Universitätslaboratorium, Juni 1904.