

1.3.2'.3'-Tetramethyl-dianthranyl. Aus Benzol. Schmp. 193°.

0.1517 g Sbst.: 0.4831 g CO₂, 0.0828 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₂. Ber. C 86.9, H 5.88. Gef. C 86.9, H 6.06.

1.4.1'.4'-Tetramethyl-dianthranyl. Aus Benzol. Schmp. 216°.

0.1510 g Sbst.: 0.4804 g CO₂, 0.0813 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₂. Ber. C 86.9, H 5.88. Gef. C 86.8, H 5.98.

2.3.2'.3'-Tetramethyl-dianthranyl. Aus Benzol. Schmilzt bei 222° unt. Zers.

0.1512 g Sbst.: 0.4822 g CO₂, 0.0803 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₂. Ber. C 86.9, H 5.88. Gef. C 86.9, H 5.90.

Der Verfasser möchte den Imperial Chemical Industries Ltd. seinen Dank aussprechen für die Überlassung von Material und für Unterstützungen, durch die ein Teil der Kosten dieser Untersuchung bestritten werden konnte.

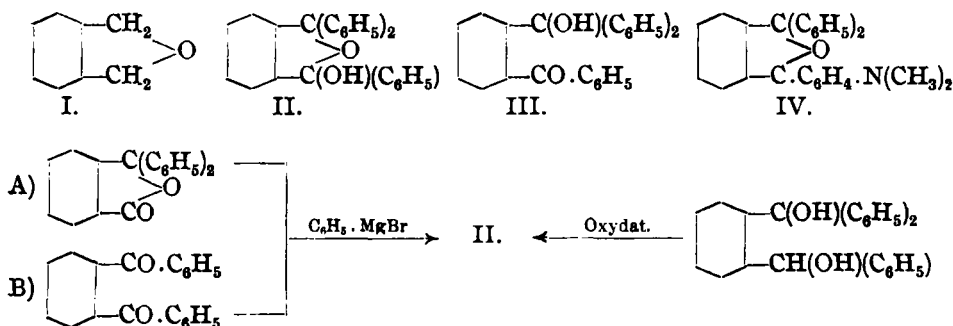
303. Felix Seidel und Otto Bezner: Über α, α' -substituierte α, α' -Dihydro- β, β' -benzofurane (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. Juli 1932.)

Für die Abkömmlinge des α, α' -Dihydro- β, β' -benzofurans (I) ist vor einiger Zeit nachgewiesen worden, daß die bisher angenommenen Formulierungen richtig sind, und daß den betreffenden Verbindungen die Neigung fehlt, in ring-ketten-tautomeren Formen zu reagieren¹⁾.

Die vorliegende Arbeit wird zeigen, daß derartige vermutete ring-ketten-tautomere Umlagerungen bei tri- und tetrasubstituierten Derivaten des Dihydro-benzofurans auftreten können. Die beiden ersten Vertreter solcher Art sind das α, α, α' -Triphenyl- α' -oxy- β, β' -benzo- α, α' -dihydro-furan (II) und das *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinol (III). Die Synthesen der Verbindung II skizzieren die Reaktionsfolgen A und B, ausgehend von Diphenyl-phthalid²⁾, *o*-Dibenzoyl-benzol³⁾ und *o*-[α -Oxy-benzyl]-triphenyl-carbinol³⁾.



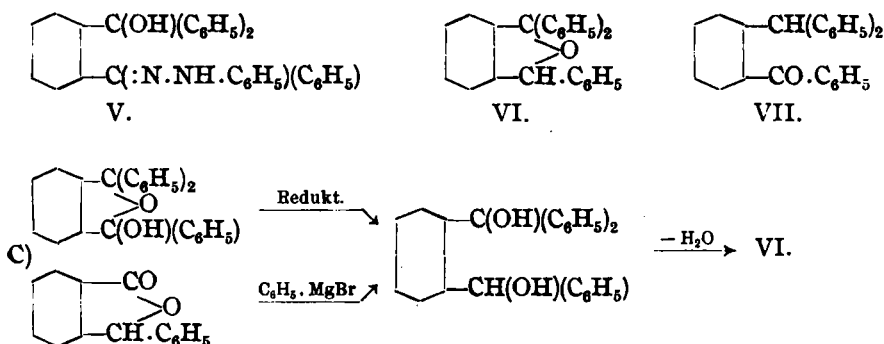
¹⁾ F. Seidel, B. 61, 2267 [1928].

²⁾ A. Guyot u. J. Catel, Bull. Soc. chim. France [3] 35, 551 [1906]; L. B. Howell, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 2333 [1920].

³⁾ F. Valette, Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Nancy [1910].

Die Formel II erschien A. Guyot schon durch den Reaktionsverlauf A genügend begründet; er zeigte überdies, daß sich das Carbinol-Hydroxyl mit Dimethyl-anilin kondensieren läßt (IV)⁴). Die Darstellungsweisen F. Valettes weisen indessen deutlich darauf hin, daß für den Körper noch die Formel des *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinols (III) zu erörtern ist; denn mit Phenyl-hydrazin entsteht ein Kondensationsprodukt, das der Zusammensetzung eines Phenyl-hydrazons (V) entspricht. Nicht allein Valette, sondern auch E. de Barry Barnett, J. Cook und J. G. Nixon⁵) bekennen sich zu der Anschauung, daß *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinol (III) und Triphenyl-oxy-benzo-dihydro-furan (II) tautomer reagieren.

In den Kreis dieser Betrachtungen gehört noch das α, α' -Triphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydro-furan (VI). Es ist zu erörtern, ob es auch in der isomeren Form als *o*-Benzoyl-triphenyl-methan (VII) zu reagieren vermag. Die Synthesen des Triphenyl-benzo-dihydro-furans²) werden durch das Schema C mitgeteilt. Die einzige Reaktion, welche die angenommene Konstitution beweist, ist die Oxydation dieses Furankörpers (VI) zu dem entsprechenden Oxy-furan (II).



Das isomere *o*-Benzoyl-triphenyl-methan (VII) wird zwar in der Literatur erwähnt⁶), aber es fehlen von ihm alle Angaben über seine Eigenschaften. Die einzige Synthese besteht in der Reduktion des *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinols (III), jener Substanz, deren Konstitution noch völlig unsicher ist.

Es erschien uns wichtig, zunächst das *o*-Benzoyl-triphenyl-methan (VII) herzustellen und seine Konstitution mit Sicherheit zu bestimmen. *o*-Cyan-triphenyl-methan⁷) läßt sich mit Phenyl-magnesiumbromid in das *o*-Benzoyl-triphenyl-methan überführen (D). Es ist farblos, besitzt den Schmp. 88° und zeigt deutlich die Eigenschaften eines Ketons. Mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin kondensiert es sich zu dem entsprechenden

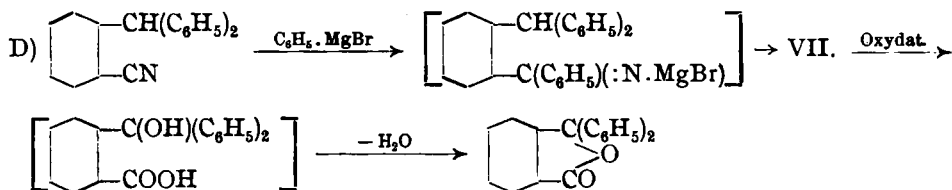
⁴) Auch Phenole kondensieren sich in der angedeuteten Weise; A. Guyot u. J. Cattel, *Compt. rend. Acad. Sciences* **140**, 254 [1905].

⁵) *Journ. chem. Soc. London* **129**, 504 [1927].

⁶) *Compt. rend. Acad. Sciences* **154**, 121 [1912].

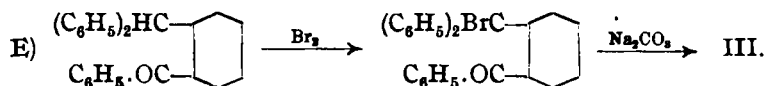
⁷) O. Fischer u. A. Fränkel, *A.* **241**, 364 [1887]; A. Drory, *B.* **24**, 2572 [1891].

„Phenyl-hydrason“. Bei der Oxydation mit Chromsäure wird Diphenyl-phthalid gebildet (D).



Da *o*-Benzoyl-triphenyl-methan (VII) bei 88° schmilzt, ist nicht mehr daran zu zweifeln, daß das struktur-isomere Triphenyl-benzo-dihydro-furan (VI) vom Schmp. 120° eine völlig verschiedene Substanz ist. Dennoch haben wir seine Synthese^{2), 8)} wiederholt und das Präparat mit denselben Reagenzien und unter denselben Bedingungen zusammengebracht, die uns für *o*-Benzoyl-triphenyl-methan charakteristisch erschienen sind. Sie haben hier ein ganz anderes Verhalten gezeigt, z. B. reagiert das Triphenyl-benzo-dihydro-furan nicht mit 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin. Eine gegenseitige Umwandlung der einen in die andere Verbindung — entsprechend den Formeln VI und VII — war nicht zu beobachten.

Die Synthese des *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinols nimmt ihren Ausgang vom *o*-Benzoyl-triphenyl-methan⁹⁾. Dieses wird in das entsprechende Bromid übergeführt; ohne es zu isolieren, gelingt es, durch verd. Soda-lösung daraus das *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinol zu erhalten (E). Da die letzte Stufe dieser Reaktion in alkalischer Lösung ausgeführt wird, ist es undenkbar, daß damit die Neigung zu einem Ringschluß begünstigt wird¹⁰⁾. Dennoch zeigt das so hergestellte Präparat denselben Schmp. wie das von Guyot und Catel beschriebene α, α, α' -Triphenyl- α' -oxy- β, β' -benzo- α, α' -dihydro-furan (II). Wir beschafften uns das sog. Triphenyl-oxy-benzo-dihydro-furan, einesteils ausgehend von Diphenyl-phthalid (A) und andererseits von *o*-Dibenzoyl-benzol (B). Schmelzpunkts- und Mischschmelzpunkts-Proben stimmen überein. Es kann also kein Zweifel bestehen, daß *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinol (III) und Triphenyl-oxy-benzo-dihydro-furan (II) identisch sind. Weitere Umsetzungen wurden mit demselben Reagens je einmal mit den aus Diphenyl-phthalid, *o*-Dibenzoyl-benzol und *o*-Benzoyl-triphenyl-methan gewonnenen Präparaten durchgeführt: Phenyl-magnesiumbromid ließ die Präparate unverändert. Entsprechend der isomeren Ketoform (III) hätte sich primär ein ditertiärer Alkohol und daraus unter Wasser-Austritt das *symm.* Tetraphenyl-benzo-dihydro-furan¹¹⁾ bilden sollen.



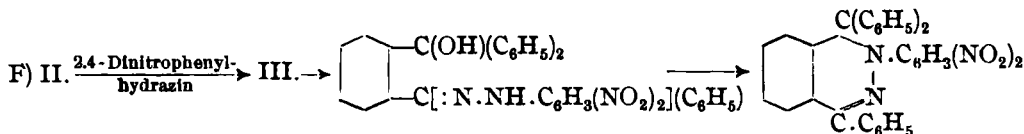
⁸⁾ A. Guyot u. J. Catel, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 1124 [1906].

⁹⁾ Versuche *o*-Cyan-benzoesäure-ester und *o*-Cyan-benzophenon mit Phenyl-magnesiumbromid zu *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinol (III) umzusetzen, haben zu überraschend andersartigen Ergebnissen geführt, die wir am Ende dieser Arbeit kurz mitteilen.

¹⁰⁾ Der Furan-Ringschluß wird immer in salzsaurer Lösung vollzogen.

¹¹⁾ W. Schlenk u. M. Brauns, B. **48**, 716 [1915].

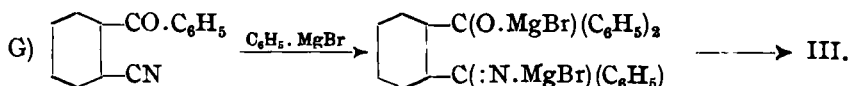
Die von V. Valette³⁾ beschriebene und als Phenyl-hydrason des *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinols (V) formulierte Verbindung herzustellen, gelang uns nicht. Dagegen kondensiert sich das Triphenyl-oxy-benzo-dihydro-furan mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin. Es entsteht eine rote Verbindung, die 1 Mol. Wasser weniger enthält, als es dem normalen Phenyl-hydrason entspricht. Wir vermuten die Umsetzung entsprechend dem Schema F. Das „Diazin“ krystallisiert sowohl mit Krystall-Benzol, als auch mit Krystall-Alkohol.



Schließlich reduzierten wir noch Triphenyl-oxy-benzo-dihydro-furan verschiedener Herkunft (aus Diphenyl-phthalid, *o*-Dibenzoyl-benzol und *o*-Benzoyl-triphenyl-methan) unter stets gleichen Bedingungen mit Ameisensäure¹²⁾; in allen Fällen erwiesen sich die Endkörper als α, α, α' -Triphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydro-furan (VI), niemals wurde *o*-Benzoyl-triphenyl-methan (VII) gefunden, wie es die Gleichung für die Reduktion des isomeren *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinols erwarten läßt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß *o*-Benzoyl-triphenyl-methan (VII) und α, α, α' -Triphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydro-furan (VI) zwei ganz verschiedene Verbindungen sind, die sich nicht ineinander umlagern lassen. α, α, α' -Triphenyl- α' -oxy- β, β' -benzo- α, α' -dihydro-furan (II) und *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinol (III) stehen im Verhältnis der Ring-Ketten-Tautomerie; sie verhalten sich — je nach dem zugefügten Reagens — bald im Sinne der einen, bald im Sinne der anderen Formel, wie das bei γ -Oxy-aldehyden und -ketonen häufig beobachtet ist.

Für die Synthese des *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinols (III) mußte ein Weg gewählt werden, der die Bildung eines Furankernes (II) vollkommen ausschließt. Durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf *o*-Cyan-benzoesäure-äthylester konnte diese Umsetzung nach den Erfahrungen von A. Mavrodin¹³⁾ nicht erhofft werden. Deswegen übertrugen wir dieselbe Reaktion auf das *o*-Cyan-benzophenon, in der Erwartung, daß die Cyanid- und Ketogruppe sich zugleich an der Umsetzung beteiligen würden (G). Bei dieser Reaktion wurde indessen das *o*-Benzoyl-

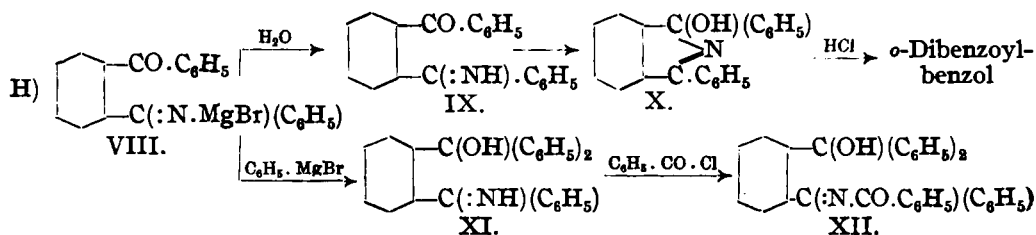


triphenyl-carbinol nicht gebildet, sondern es wurden zwei Substanzen der Bruttozusammensetzung $C_{20}H_{16}ON$ und $C_{26}H_{21}ON$ erhalten. Das bedeutet, daß die erste Formel gegenüber dem Ausgangsmaterial ein und die zweite Formel zwei C_6H_5 mehr enthält. Es war naheliegend, die Verbindung $C_{20}H_{16}ON$ als das *o*-Cyan-triphenyl-carbinol zu betrachten und durch Verseifung der Cyangruppe ihre Konstitution zu beweisen. Wider Erwarten

¹²⁾ A. Guyot u. A. Kovache, Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 121 [1912].

¹³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **192**, 363 [1931].

hat dieser Versuch zu *o*-Dibenzoyl-benzol geführt, was nicht nur das Vorhandensein einer Cyangruppe ausschließt, sondern auch eine symmetrische Lagerung der Phenylgruppen verlangt. Demnach reagiert im *o*-Cyan-benzophenon primär die Cyangruppe mit Phenyl-magnesiumbromid (VIII in H). Diese Reaktionsfolge läßt die Entstehung des Ketimins IX erwarten, aber erfahrungsgemäß werden Ketimine durch Mineralsäuren sehr leicht in die entsprechenden Ketone übergeführt. Es erscheint somit nicht unbegründet, der säure-beständigen Verbindung $C_{20}H_{15}ON$ die Formel eines Iso-indols (X) zu erteilen, in Übereinstimmung mit den Anschauungen von D. R. Boyd und D. E. Ladhans¹⁴⁾, die aus *o*-Cyan-benzoesäure-methylester mit Phenyl-magnesiumbromid eine Substanz mit vollkommen gleichen Eigenschaften erhielten. Da aber andererseits Phenyl-magnesiumbromid noch einen zweiten Phenylrest einführt, so scheint die Organomagnesiumverbindung VIII während der Reaktion eine doppelte Veränderung zu erleiden. Einesteils neigt sie zur Ringbildung, indem sie das 1-Oxy-1.3-diphenyl-isoindol (X) liefert, und andererseits bildet sie in konkurrierender Reaktion unter Beteiligung der Ketogruppe das Ketimin des *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinols (XI). Allerdings liefert das Ketimin statt der zu erwartenden Dibenzoylverbindung



nur eine Monobenzoylverbindung (XII). Da aber die Hydroxylgruppe in Triphenyl-carbinolen allgemein der Schotten-Baumannschen Reaktion trotz, so entspricht dieses Verhalten den angenommenen Formeln XI und XII. In schlechter Übereinstimmung mit Formel XI bleibt jedoch ihre Beständigkeit beim Kochen mit Säuren und Alkalilaugen.

Beschreibung der Versuche.

o-Benzoyl-triphenyl-methan (VII).

Zu der Lösung von 2,7 g *o*-Cyan-triphenyl-methan⁷⁾ in 30 ccm absol. Äther wird bei Raum-Temperatur innerhalb 10 Min. eine Phenyl-magnesiumbromid-Lösung (0,5 g Magnesium, 2,5 g Brom-benzol, 30 ccm absol. Äther) zugetropft. Man erhitzt die Flüssigkeit noch 30 Min. zum Sieden und zerlegt die Organomagnesiumverbindung mit verd. Salzsäure. Dabei scheidet sich das *o*-Benzoyl-triphenyl-methan krystallinisch aus. Aus wäßrigem Alkohol erhält man es in farblosen Nadeln vom Schmp. 88°.

0.2490 g Sbst.: 0.8182 g CO_2 , 0.1346 g H_2O .

$C_{20}H_{20}O$ (348.16). Ber. C 89.62, H 5.79. Gef. C 89.62, H 6.04.

Das Keton bleibt nach 2-stdg. Erhitzen mit Phenyl-hydrazin in Eis-essig unverändert, es reagiert auch nicht beim Verschmelzen mit *p*-Nitranilin

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 130, 2089 [1928].

(3 Stdn., zuletzt 40 Min. bei 250°). Bei der Oxydation (2.0 g Sbst., 60 ccm Eisessig, 2 Tropfen konz. Schwefelsäure, 6.0 g Chromsäure-anhydrid, 90 Min. Wasserbad-Temperatur) wird Diphenyl-phthalid gebildet (D), kenntlich an Schmp. (115°) und Misch-Schmp. mit Diphenyl-phthalid sowie den Analysenzahlen.

o-Benzoyl-triphenyl-methan-2.4-Dinitrophenyl-hydrason: Man löst einerseits 1.7 g *o*-Benzoyl-triphenyl-methan in 50 ccm Äthylalkohol und andererseits mit 50 ccm Salzsäure 1.5 g 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in 100 ccm Alkohol. Die vereinigten Lösungen werden 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das orangefarbene „Phenyl-hydrazon“ wird aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin (Sdp. 75–95°, 1:1) umgelöst. Die analysenreine Substanz beginnt bei 200° zu sintern und schmilzt zwischen 218° und 220°.

0.1517 g Sbst.: 0.4043 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1621 g Sbst.: 15.0 ccm N (20°, 735 mm).

C₃₂H₂₄O₄N₄ (528.2). Ber. C 72.70, H 4.58, N 10.61. Gef. C 72.69, H 5.13, N 10.42.

Versuch, α, α, α' -Triphenyl- β, β' -benzo- α, α' -dihydro-furan mit 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin zu kondensieren: Die Arbeitsweise entspricht in allen Einzelheiten dem voranstehenden Versuch. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Gemisch zweier Substanzen aus. Es wird in Wasser suspendiert, abgesaugt und die Krystalle des schwerer löslichen roten Dinitrophenyl-hydrazins von denen des unveränderten Benzofurans durch Auslesen getrennt. Nach ihrer Reinigung erweisen sich die beiden Verbindungen in allen Eigenschaften als die unveränderten Ausgangsmaterialien.

α, α, α' -Triphenyl- α' -oxy- β, β' -benzo- α, α' -dihydro-furan (II).

a) Aus Diphenyl-phthalid (A)¹⁶): In eine Phenyl-magnesiumbromid-Lösung (4.5 g Magnesium, 25.0 g Brom-benzol, 250 ccm absol. Äther) läßt man innerhalb 10 Min. eine Lösung von 22.0 g Diphenyl-phthalid¹⁸) in 180 ccm absol. Benzol einfließen, erhitzt die Flüssigkeit noch 30 Min. zum Sieden und zerlegt die Organomagnesiumverbindung durch wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung (80 g in 400 ccm). Die Äther-Benzol-Schicht wird abgetrennt, mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Man destilliert Äther und Benzol fast vollständig ab und verreibt den Rückstand mit 30 ccm kaltem Ligroin. Dadurch pflügt das Präparat sehr rasch zu krystallisieren. Das Triphenyl-oxy-benzo-dihydro-furan wird entweder aus Ligroin (Sdp. 75–95°) oder aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert; Schmp. 121°.

b) Aus *o*-Dibenzoyl-benzol^{2), 3)}: Die Umsetzung verläuft glatt; Schmp. 120°.

c) Aus *o*-Benzoyl-triphenyl-methan, indem man zu 3.0 g in 30 ccm Schwefelkohlenstoff etwa 10 Tropfen Brom fügt und diese Lösung 45 Min. mit Sonnen- oder elektrischem Licht bestrahlt. Dann wird die Flüssigkeit mit verd. Sodalösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium stark eingengt. Nach 2-maliger Reinigung aus Schwefelkohlenstoff ist die Substanz analysenrein; Schmp. 121°. Der Misch-Schmp. mit den nach a) und b) dargestellten Präparaten zeigt keine Depression.

¹⁶) Diese Beschreibung wird hier eingefügt, weil in derjenigen von A. Guyot u. J. Catel¹⁷) keine Angaben der verwendeten Reagenzien-Mengen enthalten sind, und weil die Reinigung der Substanz aus Methylalkohol unmöglich ist. Auf die Wiedergabe der Analysenzahlen wird hier verzichtet.

¹⁸) A. Baeyer, A. 202, 50 [1880]; Maurice Copisarow, Journ. chem. Soc. London 111, 10 [1917].

Versuch, α, α' -Triphenyl- α' -oxy- β, β' -benzo- α, α' -dihydro-furan (II) mit Phenyl-magnesiumbromid umzusetzen: Dieser Versuch wurde je 1-mal mit den aus Diphenyl-phthalid, *o*-Dibenzoyl-benzol und *o*-Benzoyl-triphenyl-methan gewonnenen Präparaten übereinstimmend durchgeführt. An dem Schmp. und Misch-Schmp. ließ sich einwandfrei erkennen, daß das Triphenyl-oxy-benzo-dihydro-furan unverändert geblieben war, also nicht in der isomeren Ketoform reagiert: Man erhitzt die benzolische Lösung von 1.8 g Sbst. mit einer Phenyl-magnesiumbromid-Lösung (0.5 g Magnesium, 3.2 g Brombenzol, 30 ccm absol. Äther) 40 Min. zum Sieden und arbeitet die Flüssigkeit in der üblichen Weise auf.

Einwirkung von Phenyl-hydrazin und 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin auf α, α' -Triphenyl- α' -oxy- β, β' -benzo- α, α' -dihydro-furan (II) (F).

Triphenyl-oxy-benzo-dihydro-furan ergab in essigsaurer Lösung mit Phenyl-hydrazin eine Substanz von sehr großer Löslichkeit, und aus der alkohol. Lösung isolierten wir nach 2-stdg. Sieden das unveränderte Ausgangsmaterial.

Man kondensiert in 200 ccm Äthylalkohol, der 40 ccm konz. Salzsäure enthält, 0.9 g 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin mit 1.8 g Triphenyl-oxy-benzo-dihydro-furan durch 2-stdg. Sieden. Nach 12-stdg. Stehen erhält man 1.8 g carminrote Nadelchen vom Schmp. 245–247°. Sie gelangten ohne weitere Reinigung zur Analyse.

0.1918 g Sbst.: 0.5143 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.1641 g Sbst.: 15.2 ccm N (21°, 730 mm). — Sbst. enthält kein Cl.

C₃₂H₂₂O₄N₄ (526.1) (F). Ber. C 72.98, H 4.21, N 10.65. Gef. C 73.13, H 4.50, N 10.57.

Die neue Verbindung (F) ist in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Wird sie aus Benzol umgelöst, so erhält man winzige, gelbe Krystalle vom Schmp. 77°. Dann enthält die Substanz 1 Mol. Krystall-Benzol.

0.1469 g Sbst.: 0.4093 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.2658 g Sbst.: Gewichts-Abnahme bei 56°, 13 mm in 6 Stdn. 0.0336 g.

C₃₂H₂₂O₄N₄ + 1 C₆H₆ (604.3). Ber. C 75.47, H 4.67, Gewichts-Abnahme für 1 C₆H₆: 0.0343 g. Gef. C 75.80, H 4.95.

Aus dem Filtrat jener roten Nadelchen vom Schmp. 245–247° erhält man durch Zugabe der doppelten Menge Wasser eine flockige, gelbe Abscheidung, 1.2 g. Nach 2-maliger Krystallisation aus Alkohol schmilzt die Substanz bei 160–163°, sie ist das Diazin (F) mit 1 Mol. Krystall-Alkohol.

0.1439 g Sbst.: 0.3763 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1258 g Sbst.: 11.2 ccm N (21°, 723 mm).

C₃₂H₂₂O₄N₄ + 1 C₂H₅.OH (572.3). Ber. C 71.30, H 4.93, N 9.79.

Gef. „ 71.32, „ 4.91, „ 9.83.

Reduktion von α, α' -Triphenyl- α' -oxy- β, β' -benzo- α, α' -dihydro-furan mittels Ameisensäure¹²⁾.

1.0 g Substanz (aus Diphenyl-phthalid, *o*-Dibenzoyl-benzol und *o*-Benzoyl-triphenyl-methan) wird mit 20 g konz. Ameisensäure 60 Min. zum Sieden erhitzt. Aus der klaren Lösung scheiden sich farblose, ölige Tropfen aus. Nach mehrstdg. Stehen ist die Abscheidung erhärtet (0.8 g); das Triphenyl-benzo-dihydro-furan wird aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 120 bis 121°. Aus der Übereinstimmung der Endkörper in Schmp., Misch-Schmp. und Analysenzahlen ist zu schließen, daß auch die Ausgangsmaterialien identisch sind.

o-Cyan-benzophenon¹⁷⁾.

Man diazotiert 7.0 g *o*-Amino-benzophenon¹⁸⁾ in bekannter Weise, gießt die Lösung des Diazoniumsalzes in warme Kalium-cuprocyanid-Lösung, äthert aus und erhält durch Vakuum-Destillation (Sdp.₁₁ 218—225°) ein rotgelbes Öl. Das letztere erstarrt beim Reiben. Nach 3-maliger Krystallisation aus Alkohol besitzt das farblose *o*-Cyan-benzophenon den Schmp. 86.5°; 4.0 g.

0.2165 g Sbst.: 0.6442 g CO₂, 0.0875 g H₂O. — 0.2231 g Sbst.: 13.8 ccm N (22°, 735 mm).

C₁₄H₉ON (207.1). Ber. C 81.13, H 4.38, N 6.76. Gef. C 81.15, H 4.52, N 6.97.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid: In eine C₆H₅.MgBr-Lösung, die aus 5.0 g Magnesium, 30 g Brom-benzol und 250 ccm absol. Äther bereitet wird, tropft man die Lösung von 10.0 g *o*-Cyan-benzophenon in 500 ccm absol. Benzol, erhitzt noch 30 Min. zum Sieden und zerlegt die Organomagnesiumverbindung durch wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung. Die Äther-Benzol-Lösung trocknet man mit Calciumchlorid, destilliert die Lösungsmittel ab und verreibt den zähflüssigen Rückstand mit 100 ccm Ligroin. In wenigen Min. beginnt die Krystallisation. Man löst das 1-Oxy-1.3-diphenyl-isoindol (X) aus Essigester um: Schmp. 196—198°.

0.1492 g Sbst.: 0.4588 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 7.85 ccm N (28°, 736 mm).

C₂₀H₁₅ON (285.1). Ber. C 84.17, H 5.30, N 4.91. Gef. C 83.89, H 5.66, N 4.93.

Aus dem Filtrat von obigen 4.0 g erhält man nach mehrstdg. Stehen 8.0 g einer Substanz vom Schmp. 135—137° (aus Alkohol). Obwohl diese Verbindung wiederholt mit demselben Schmp. und denselben Eigenschaften hergestellt wurde, lassen sich aus den verschiedenen, aber unter sich übereinstimmenden Analysenwerten zwei Bruttoformeln — C₂₆H₂₁ON und C₂₅H₂₁ON — errechnen. Wir geben der ersten Formel den Vorzug und deuten sie als das Imin des *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinols (XI). Die anschließenden Versuche bestätigten diese Auffassung.

0.1579 g Sbst.: 0.4981 g CO₂, 0.0879 g H₂O. — 0.1943 g Sbst.: 0.6134 g CO₂, 0.1047 g H₂O. — 0.2067 g Sbst.: 7.15 ccm N (24°, 736 mm).

C₂₆H₂₁ON (363.2). Ber. C 85.91, H 5.83, N 3.86. Gef. C 86.06, 86.10, H 6.22, 6.03, N 3.85.

0.1063 g Sbst.: 0.3323 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1333 g Sbst.: 0.4169 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1139 g Sbst.: 4.0 ccm N (18°, 730 mm).

C₂₅H₂₁ON (351.2). Ber. C 85.43, H 6.03, N 3.99. Gef. C 85.28, 85.32, H 6.05, 6.11, N 3.95.

Die Substanz wird durch siedende 2-n. Salzsäure (90 Min.) und in siedender alkohol. Lösung durch 2-n. Natronlauge nicht verändert.

Einwirkung von konz. Salzsäure auf die Verbindung C₂₀H₁₅ON: 1.0 g der Verbindung C₂₀H₁₅ON wird 8 Stdn. mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, die Säure abgedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 145—146°. Die neue Substanz ist frei von Halogen und Stickstoff und zeigt alle Eigenschaften des *o*-Dibenzoyl-benzols.

0.1793 g Sbst.: 0.5515 g CO₂, 0.0822 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₂ (286.1). Ber. C 93.88, H 4.93. Gef. C 83.89, H 5.13.

¹⁷⁾ H. de Diesbach u. P. Bulliard, *Helv. chim. Acta* **7**, 624 [1924].

¹⁸⁾ C. Graebe u. F. Ullmann, *A.* **291**, 13 [1896]; F. Ullmann u. H. Beier, *B.* **35**, 4277 [1902]; R. Stoermer u. H. Fincke, *B.* **42**, 3118 [1909].

Monobenzoyl-Derivat der Verbindung $C_{28}H_{21}ON$ (XII): 2.0 g Substanz werden mit 20 ccm 15-proz. Kalilauge und 2.0 g Benzoylchlorid bei Raum-Temperatur kurz geschüttelt. Nach 3-stdg. Stehen wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Benzol und Alkohol gereinigt: farblose Kryställchen, die bei 225° sintern und bei 240° schmelzen.

0.1252 g Sbst.: 3883 g CO_2 , 0.0639 g H_2O . — 0.1503 g Sbst.: 4.15 ccm N (16° , 733 mm).

$C_{33}H_{25}O_2N$ (467.2). Ber. C 84.76, H 5.39, N 3.00. Gef. C 84.59, H 5.71, N 3.06.

304. Julius v. Braun und Karl Weissbach: Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung (VI. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 3. September 1932.)

Die Untersuchung der Veränderung, welche Imidchloride nicht-aromatischer Säuren mehr oder weniger schnell erleiden, hat den einen von uns und W. Rudolph kürzlich¹⁾ veranlaßt, dieser Frage der Veränderung auch bei Verbindungen vom Typus $(o)X.C_6H_4.N:C(Cl).CH_3$ bzw. $(o)X.C_6H_4.N:C(Cl).CH_2.Cl$ nachzugehen; die Veränderung ist hier eine langsamere als bei nicht durch Substituenten X im aromatischen Kern in *o*-Stellung zu N beladenen Imidchloriden, und einer der für die Verlangsamung in Frage kommenden Faktoren dürfte sicher der sterische Einfluß von X sein, der sich bei den zwei Teilvorgängen der Veränderung:

1. $(o)X.C_6H_4.N:C(Cl).CH_3 \rightarrow (o)X.C_6H_4.NH.C(Cl):CH_2$
2. $(o)X.C_6H_4.NH.C(Cl):CH_2 + Cl.C(CH_3)_3 : N.C_6H_4.X(o) \rightarrow$
 $\rightarrow (o)X.C_6H_4.N(CCl:CH_2).C(CH_3)_3 : N.C_6H_4.X(o)$

bemerkbar machen muß. Daraus, daß der Einfluß der Substituenten X ein quantitativ anderer als bei der Anlagerung von JCH_3 an tertiäre Amine $(o)X.C_6H_4.N(CH_3)_2$ ist, wurde geschlossen, daß zu den räumlichen, die Reaktionen beeinflussenden Faktoren noch chemische hinzutreten, die wir vom Standpunkt der Elektronen-Theorie zu erfassen versuchten.

Die Schwierigkeit, diese Einflüsse bei der Selbstveränderung der Imidchloride herauszuschälen, ist darin begründet, daß es sich eben um zwei Teilvorgänge (1 und 2) handelt, und es war klar, daß man zu durchsichtigeren Ergebnissen gelangen mußte, wenn man eine Reaktion vom Charakter des Teilvorganges 2 für sich allein untersuchen würde. Es handelt sich also um die Frage des Studiums der Umsetzung *o*-substituierter sekundärer aromatischer Amine entweder mit Imidchloriden oder mit Säurechloriden. In beiden Fällen besteht die Umsetzung nach allem, was wir

¹⁾ B. 64, 2465 [1931].