

Mit dem flüssigen Anteil (d_4^{20} 0.8711, n_D^{20} 1.47789) wurde die Molrefraktion bestimmt.
 $C_{10}H_{14}$ Ber. Molrefr. 43.05 Gef. Molrefr. 43.60

Die geringe Exaltation ist auf die semicyclische Doppelbindung zurückzuführen. Die geringeren Mengen der nächsten, flüssigen Fraktionen gingen bei 11 Torr von 40 bis 80° ohne Haltepunkt über. Der Rückstand, ein sehr zähes, gelbes Öl (Sdp.₁₃ 150–200°), stellt entweder ein Autoxydations- oder ein Polymerisationsprodukt dar.

Die Synthese des Camphenens zum Vergleich mit unserem Kohlenwasserstoff erfolgte nach der Methode von Nametkin⁷⁾ und lieferte ein Präparat vom Schmp. und Misch-Schmp. mit unserem Kohlenwasserstoff von 42°.

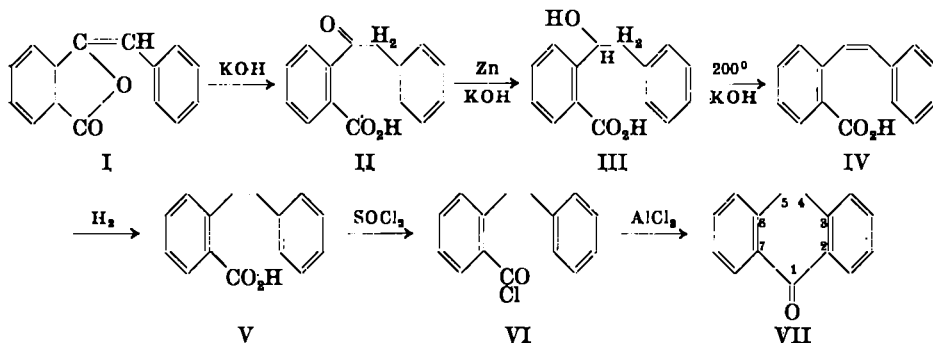
104. Wilhelm Treibs und Hans-Joachim Klinkhammer: Über das 2.3;6.7-Dibenz-suberon-(1), II. Mitteil.*): Synthese des 2.3;6.7-Dibenz-suberen-(4)-ons-(1) und des 2.3;6.7-Dibenz-suberens-(4)

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig und dem Wissenschaftlichen Laboratorium Prof. Dr. W. Treibs, Miltitz]

(Eingegangen am 10. Mai 1951)

Das 2.3;6.7-Dibenz-suberon-(1) ließ sich durch Brom glatt zum farblosen 2.3;6.7-Dibenz-suberen-(4)-on-(1) dehydrieren; dieses Keton ergab bei der Clemmensen-Reduktion ein farbloses Dimeres, bei der Zinkstaubschmelze das 2.3;6.7-Dibenz-suberen-(4). Die Synthese des Radikals 1-Phenyl-2.3;6.7-dibenz-suberen-(4)-yl gelang bisher nicht.

In einer früheren Mitteilung*) beschrieben wir die Synthese des zuvor unbekannten 2.3;6.7-Dibenz-suberons-(1) (VII) durch Cyclisierung des Chlors der Dibenzyl-*o*-carbonsäure (VI). Doch war diese Säure zunächst nur durch eine ziemlich kostspielige und auf die Darstellung kleinerer Säuremengen beschränkte Abwandlung, nämlich durch Reduktion der Desoxybenzoin-*o*-carbonsäure (II) aus Benzalphthalid (I) mittels Jodwasserstoffs und Phosphors



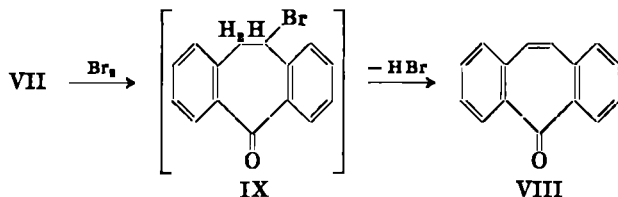
zugänglich. Versuche zur katalytischen Hydrierung der letztgenannten Säure blieben erfolglos. Schließlich gelangten wir auf folgendem Umweg in guter Ausbeute zu einer bequemen Darstellung der Dibenzyl-*o*-carbonsäure (V): Die

*) H.-J. Klinkhammer, Doktordissertat., Universität Leipzig, 1951; I. Mitteil.: W. Treibs u. H.-J. Klinkhammer, B. 88, 367 [1950].

Desoxybenzoin-*o*-carbonsäure (II) ließ sich mittels Zinkstaubs in wäßrig-alkalischer Lösung zur α -Oxy-dibenzyl-*o*-carbonsäure (III) reduzieren, die ihrerseits durch Wasserabspaltung in die Stilben-*o*-carbonsäure (IV) übergeführt wurde. Der Ester dieser ungesättigten Säure ließ sich zum Ester der Dibenzyl-*o*-carbonsäure (V) hydrieren. Die freie Säure V wurde über ihr Chlorid VI zum 2.3;6.7-Dibenz-suberon-(1) (VII) cyclisiert. Die Ausbeute an Keton betrug etwa 40% bezogen auf Benzalphthalid (I).

Von großem Interesse ist die Einführung der Doppelbindung in das System des Dibenzsuberons zum Dibenzsuberenon (VIII), zum Dibenzsuberen (XIV) und zum Methylen-dibenzsuberen (XVI). Diese Verbindungen können gleichzeitig sowohl als cyclische Abkömmlinge des Stilbens als auch als Derivate des Diphenylmethans, des Benzophenons bzw. des *asym.* Diphenyläthylens angesehen werden. Die Verbindungen VIII und XVI besitzen durchgehende Konjugation ihrer aromatischen Ringe und Doppelbindungen, so daß aufschlußreiche optische Vergleiche mit den entsprechenden Derivaten des ringhomologen Fluorens, den Fulvenen und mit den Azulenen, die ein Methylen-cycloheptatrien-System besitzen, möglich sind.

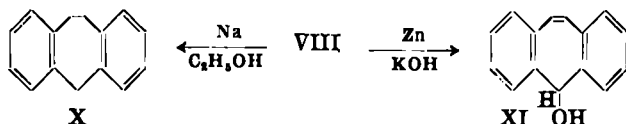
Unsere ersten Versuche zur Darstellung des 2.3;6.7-Dibenz-suberon-(4)-ons-(1) (VIII) durch Selendehydrierung des Dibenzsuberons VII, ferner durch Cyclisierung der Stilben-*o*-carbonsäure IV bzw. ihres Dibromids mißlingen. Wir versuchten daher das Dibenzsuberon VII zum Monobromid IX zu substituieren und aus dieser Verbindung Bromwasserstoff abzuspalten. Zu unserer großen Überraschung konnten wir feststellen, daß bei der photochemischen Bromierung des Ketons VII bei 130° bereits spontane Bromwasserstoffabspaltung aus dem intermediär gebildeten Monobromid IX stattfand, so daß sofort in guter Ausbeute das gesuchte Dibenzsuberenon (VIII) entstand.



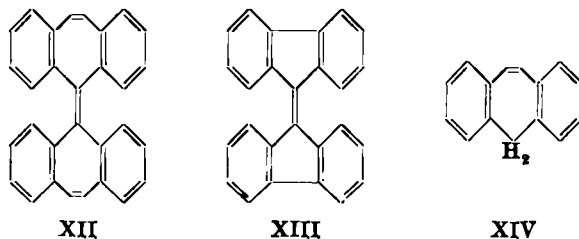
Eine ähnliche Dehydrierung durch Brom erfährt zwar auch das Dibenzyl, jedoch entstehen neben wenig Stilben noch weitere Produkte. Die Neigung zur Bildung und die Beständigkeit des Dibenzsuberenons (VIII) sind also sehr groß. Die beschriebene Abwandlung ist in Parallele zu setzen zur Bromdehydrierung teilweise hydrierter, kondensierter, polycyclischer, aromatischer Systeme, wie des Tetralins zum Naphthalin und des Tetrahydroacenaphthens zum Acenaphthen. Im letztgenannten Falle bleibt die Dehydrierung allerdings beim Acenaphthen stehen und führt nicht bis zum Acenaphthylen.

Sowohl das gesättigte Dibenzsuberon (VII) wie das Dibenzsuberenon (VIII) bilden im Gegensatz zum ringhomologen gelben Fluorenon weiße Kristalle, deren Schmelzen gelb gefärbt sind. Beide zeigen Halochromieerscheinungen: das gesättigte Keton VII löst sich ebenso wie seine Derivate mit orangefarbener, das Enon VIII mit tieferer Farbe in Schwefelsäure.

Unterchlorige Säure wurde an die Doppelbindung des Enons VIII nicht angelagert. Metallisches Natrium reduzierte gleichzeitig die Doppelbindung und die Ketogruppe, die zueinander über die aromatischen Ringe in Konjugation stehen, zum Dibenzsuberan (X). Der VIII entsprechende Alkohol, das Dibenzsuberenol-(1) (XI) konnte aus dem Keton mittels Zinkstaubs in alkalisch-alkoholischer Lösung unter Erhaltung der Doppelbindung gewonnen werden. Genau so ließ sich das Dibenzsuberon (VII) in das Dibenzsuberol überführen.



Bei der Reduktion des Enons VIII nach Clemmensen wurde entsprechend wie beim Benzophenon statt des Dibenzsuberens (XIV) ein dimerer Kohlenwasserstoff XII erhalten, indem sich wahrscheinlich das zunächst entstehende Dibenzsuberen mit unverändertem Enon VIII aldolartig kondensiert. Das Dimere ist trotz durchgehender Konjugation von vier aromatischen Ringen und drei Doppelbindungen farblos, während das entsprechende Derivat aus Fluorenon, das Dibiphenyl-äthylen (XIII), rot ist.



Der dimere Kohlenwasserstoff XII war mit geringen Mengen pinakonartiger Verbindungen verunreinigt, die sich bisher nicht restlos entfernen ließen.

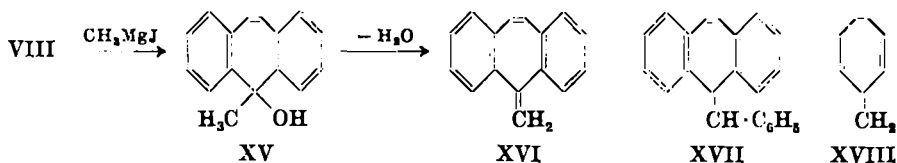
Der Grundkohlenwasserstoff, das 2,3;6,7-Dibenz-suberon-(4) (XIV), wurde schließlich in schlechter Ausbeute aus Dibenzsuberenon (VIII) durch Zinkstaubschmelze nach E. Clar¹⁾ erhalten. Ähnlich wie das Fluoren höher schmilzt als das Fluorenon, zeigt auch das Dibenzsuberen (XIV) einen höheren Schmelzpunkt als das Dibenzsuberenon (VIII). Der Kohlenwasserstoff XIV addierte Brom zum kristallisierten Dibromid.

Ebenso wie Clar erhielten auch wir bei der Zinkstaubschmelze, allerdings in sehr geringer Menge, einen dimeren Kohlenwasserstoff, der mit dem oben beschriebenen Dimeren XII identisch sein dürfte.

Wie früher für das Dibenzsuberon (VII) beschrieben, war auch das Dibenzsuberenon (VIII) Grignard-Umsetzungen zugänglich. Mit Methylmagnesiumjodid wurde der tertiäre Alkohol XV erhalten, der leicht Wasser abspaltete zum farblosen, kristallisierten 1-Methylen-dibenzsuberen (XVI).

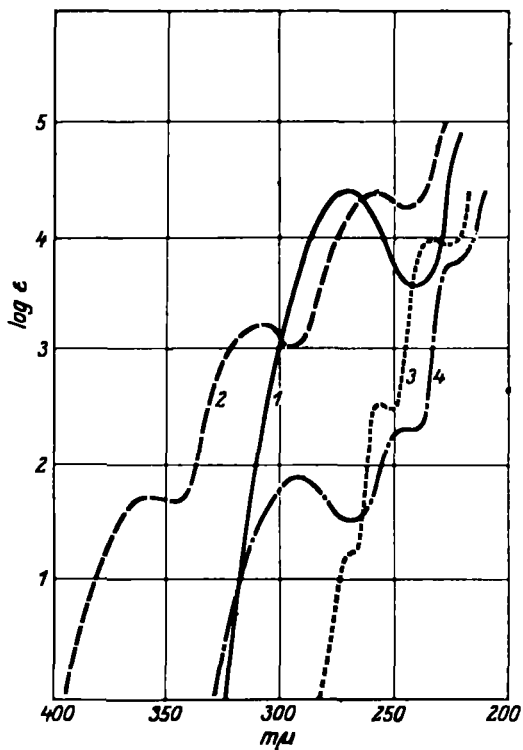
¹⁾ B. 72, 1645 [1939].

Mit Benzylmagnesiumchlorid gelang die Darstellung des gelblichen 1-Benzal-dibenzsuberens (XVII), das nicht kristallisierte, sondern ein zähes Glas bildete.



Ebenso wie das Dibenzsuberenon (VIII) sind auch die daraus gewonnenen Verbindungen XVI und XVII trotz durchgehender Konjugation ihrer aromatischen Ringe und cyclischen und semicyclischen Doppelbindungen im

Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten des Fluorens, des Cyclopentadiens und zu den Azulenen farblos oder nur blaßgelb. Sie besitzen also stärkeren Bindungsausgleich und zeigen damit optisch als Gesamtsysteme mehr aromatischen Charakter. Es ist zu vermuten, daß auch das zugrunde liegende monocyclische System, das bisher noch unbekannte Methylen-cycloheptatrien (XVIII), das einen Teil des Azulensystems bildet, keine oder nur geringe Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums zeigen wird.



Abbild. UV-Absorptionsspektren in Cyclohexan: 1 = Dibenzsuberon (VII), 2 = Dibenzsuberenon (VIII), 3 = Methylen-dibenzsuberan, 4 = Methylen-dibenzsuberen (XVI)

Die UV-Absorptionsspektren (Abbild.) des Dibenzsuberons (VII) (Kurve 1), Dibenzsuberenons (VIII) (Kurve 2), 1-Methylen-dibenzsuberens (Kurve 3) und Methylen-dibenzsuberens (XVI; Kurve 4) bestätigten die verhältnismäßig geringe Lichtabsorption der genannten Verbindungen und Systeme.

Sämtliche Kurven zeigen keinerlei Feinstruktur (Schwingungsstruktur).

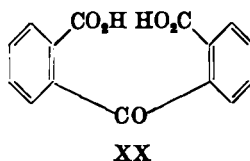
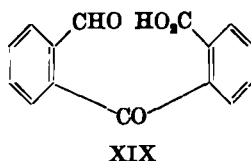
In der folgenden Tafel sind die Hauptbanden der 4 Verbindungen in Wellenlängen ($m\mu$) zusammengestellt.

Tafel. UV-Absorptionsspektren

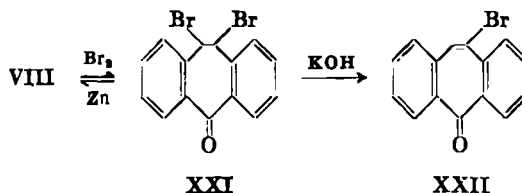
	Wellenlänge (mμ)		
1.) Dibenzsuberon (VII)		270	
2.) Dibenzsuberenon (VIII)	360	312	262
3.) Methylendibenzsuberan	275	282	240
4.) Methylendibenzsuberen (XVI)	295	246	230

Schließung der Konjugation der Doppelbindungen und aromatischen Ringe in den Verbindungen VIII und XVI bewirkt also eine starke Verschiebung des 1. Maximums nach längeren Wellenlängen.

Während sich das Dibenzsuberenon (VIII) physikalisch und chemisch in mancher Beziehung wie ein tricyclisches aromatisches System verhält, wird es durch Ozon normal in das Ozonid übergeführt, das durch Verkochen mit Wasser zum 1-Formyl-1'-carboxy-benzophenon (XIX) und mit Wasserstoffperoxyd zum Dilacton der Benzophenon-*o,o'*-dicarbonsäure (XX) aufgespalten wird.

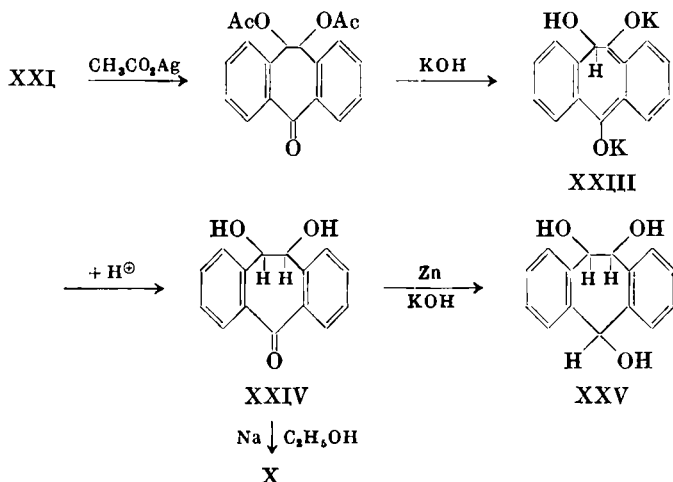


Abweichend vom Verhalten des Stilbens und der Stilben-*o*-carbonsäure (IV), die verdünnte Bromlösungen augenblicklich entfärben, bleibt beim Dibenzsuberenon (VIII) die Bromfarbe bestehen. Erst durch Bromüberschuß läßt sich das Keton in das kristallisierte 4.5-Dibromid XXI überführen, woraus das Ausgangsketon durch Zinkstaub regeneriert werden kann. Durch Alkalien wurde Bromwasserstoff zum Monobromid XXII abgespalten.

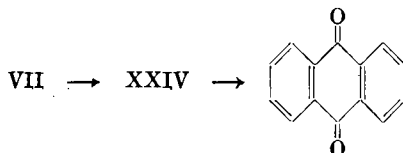


Das Dibromid XXI ergab bei der Behandlung mit Silberacetat nur in geringer Menge ein kristallisiertes Diacetat des Ketoglykols XXIV. Wir versetzten daher das ganze Glykolacetat-Gemisch mit Lauge, wobei sich die Lösung tiefdunkel färbte. Das freie Ketoglykol XXIV schied sich erst beim Ansäuern der Laugelösung ab. Diese zunächst überraschende Erscheinung, daß das Ketoglykol XXIV in Laugen löslich ist, beruht auf seiner Enolisierung zum Dienolat XXIII, entsprechend der bekannten Oxanthron-Anthrahydrochinon-Tautomerie. Aus der konzentrierten Laugelösung fiel das feste Dikaliumsalz des Dienolats XXIII aus. Durch Chromsäure wurde das Ketoglykol XXIV erwartungsgemäß zur Benzophenon-*o,o'*-dicarbonsäure (XX) auf-

gespalten, während es sich durch Reduktion mit Zinkstaub in wäßriger Lauge-
lösung in die Trioxyverbindung XXV überführen ließ. Metallisches Natrium
eliminierte überraschenderweise die Keto- und beide Oxygruppen unter Re-
duktion zum Dibenzsuberan X.



In unserer I. Mitteil. hatten wir bereits berichtet, daß bei der Oxydation
des Dibenzsuberons (VII) stets etwas Anthrachinon entsteht. G. Wittig²⁾
sprach die Überzeugung aus, daß diese oxydative Ringverengung über das
Ketoglykol XXIV durch Pinakolinumlagerung erfolgt.

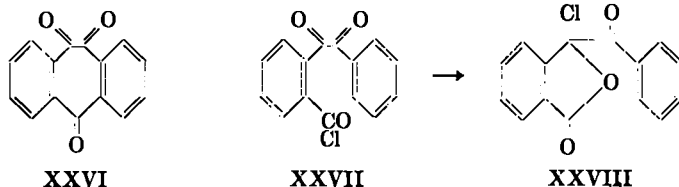


Das nunmehr als definierte Verbindung vorliegende Ketoglykol XXIV ist
nun tatsächlich gegen Oxydationsmittel außerordentlich empfindlich und wird
z. B. durch warme Salpetersäure fast augenblicklich in Anthrachinon über-
geführt. Auch bei der oben beschriebenen Umsetzung des Dibromids XXI
des Dibenzsuberenons mit Silberacetat wurde unter teilweiser Oxydation stets
etwas Anthrachinon erhalten. Beide Abwandlungen sprechen für obige Erklä-
rung der oxydativen Ringverengung von G. Wittig. Dagegen oxydierten
Kaliumpermanganat und Chromsäure das Ketoglykol in normaler Reaktion
zur Benzophenon-dicarbonsäure XX.

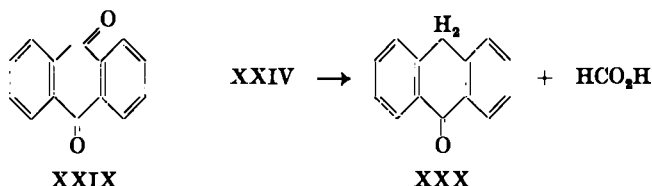
Leider gelang uns bisher, trotz zahlreicher Variationen der Reaktionsbedingungen und
mittel, weder die Oxydation auf der Stufe des interessanten Dibenzsubertrions
(XXVI), das als instabiles Zwischenprodukt anzusehen ist, festzuhalten, noch dieses Tri-
keton aus dem Benzil-*o*-carbonsäurechlorid XXVII durch Ringschluß synthetisch dar-
zustellen. Im letztgenannten Falle entstand stets neben Harzen das dem Ausgangssäure-

²⁾ Privat-Mitteil. durch Schreiben vom 29. 9. 1950.

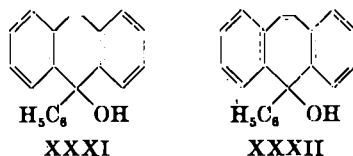
chlorid XXVII isomere Lactonchlorid XXVIII, dessen Bildung offenbar vor der des Triketons XXVI begünstigt ist.



Ebensowenig führten Versuche zum Ziel, zunächst das Dibenzsuberdion XXIX durch Wasserabspaltung aus dem Ketoglykol XXIV darzustellen und dieses durch Umsetzung mit Salpetriger Säure oder *p*-Nitroso-dimethylanilin und Hydrolyse der Reaktionsprodukte in das Triketon überzuführen. Beim Versuch der Wasserabspaltung aus dem Ketoglykol XXIV mittels Ameisensäure oder Schwefelsäure entstand unter Ringverengung Anthron (XXX).



H. Limpricht und H. Schwanert³⁾ führten Bromstilben durch Erhitzen mit Wasser auf 190° in Desoxybenzoin über. Als wir die gleiche Abwandlung mit 4-Brom-dibenzsuberonon (XXII) vornahmen, trat Zersetzung und Ringverengung ein, denn bei der Oxydation des Reaktionsproduktes mit Chromsäure entstand fast ausschließlich Anthrachinon, während Benzophenondicarbonsäure nicht nachgewiesen werden konnte.



Schließlich versuchten wir noch aus Dibenzsuberon (VII) und Dibenzsuberonon (VIII) die beiden Radikale 1-Phenyl-dibenzsuberyl und 1-Phenyl-dibenzsuberenyl nach den bekannten Methoden zu gewinnen. Beide Ketone VII und VIII ließen sich ohne Schwierigkeit mittels Phenylmagnesiumbromids in die tertiären Carbinole XXXI und XXXII überführen, die mit Salzsäure die tertiären Chloride ergaben. Als wir den letztgenannten Verbindungen nach der Versuchsanordnung, die K. Ziegler⁴⁾ mit Erfolg bei der Darstellung des Radikals Pentaphenyl-cyclopentadienyl angewandt hatte, das Chlor zu entziehen versuchten, erhielten wir zwar chlorfreie Reaktionsprodukte, bei denen aber beim Erhitzen in hochsiedendem Lösungsmittel unter Stickstoff keinerlei Anzeichen einer Radikalbildung durch Auftreten einer Färbung feststellbar waren.

Für die Bereitstellung der notwendigen Mittel für die vorliegende Arbeit und die weitgehende Unterstützung des einen von uns (H.-J. Klinkhammer) sind wir der Organischen VVB Schimmel in Miltitz, für die Messung der Absorptionsspektren dem Leuna-Werk zu großem Dank verpflichtet. Die Analysen wurden in der Mikroanalytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität Leipzig durch R. Martin und in der analytischen Abteilung von Schimmel durch G. Schade ausgeführt.

³⁾ A. 155, 66 [1870].

⁴⁾ A. 445, 281 [1925].

Beschreibung der Versuche

Dibenzyl-*o*-carbonsäure (V) und 2.3;6.7-Dibenz-suberon-(1) (VII). 1.) Lacton des α -Oxy- α -[*o*-carboxy-phenyl]- β -phenyl-äthans (III): 600 g Kaliumhydroxyd und 1600 g Benzalphenalid wurden in 3.5 l Wasser gelöst und weitere 400 g Kaliumhydroxyd zugesetzt. In die siedende Lösung wurden unter Rühren 500 g Zinkstaub eingetragen. Nach Entfärbung der Lösung wurde vom Zinkstaub abgesaugt und das Lacton von III mit Salzsäure gefällt.

2.) Stilben-*o*-carbonsäure (IV) und Dibenzyl-*o*-carbonsäure (V): Das Lacton von III wurde in drei Anteilen mit je 250 g Kaliumhydroxyd in 400 g Wasser versetzt. Der nach dem Abdestillieren des Wassers verbliebene Rückstand wurde 4 Stdn. i. Vak. auf 200° erhitzt, in 2 bis 3 l Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gefällt. Die Stilbensäure IV wurde mit Methanol verestert, der Ester mit einem Kupferkatalysator hydriert und verseift. Die Dibenzyl-*o*-carbonsäure V wurde mit Salzsäure gefällt; Schmp. 131°, Ausb. 1050 g.

3.) 2.3;6.7-Dibenz-suberon-(1) (VII): Je 260 g der obigen Säure V wurden mit Thionylchlorid behandelt. Der Überschuß des Thionylchlorides wurde i. Vak. restlos abdestilliert. Der in einem l Schwefelkohlenstoff gelöste Rückstand wurde schnell zur Lösung von 400 g Aluminiumchlorid in 2.5 l Schwefelkohlenstoff getropft. Nach etwa 12 Stdn. wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand mit Eis zersetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Rohketon destilliert; Sdp., 191–194°, Ausb. 620 g.

2.3;6.7-Dibenz-suberon-(4)-on-(1) (VIII): Zu 2.3;6.7-Dibenz-suberon-(1) (VII) wurde bei 130° unter Belichtung die molare Menge Brom getropft. Das Reaktionsprodukt wurde destilliert (Sdp., 220°), und das kristallisierende Destillat aus Methanol umgelöst; Schmp. 89°, Ausb. etwa 90% d. Theorie.

$C_{18}H_{16}O$ (206.2) Ber. C 87.36 H 4.89 Gef. C 87.61 H 4.93

2.3;6.7-Dibenz-suberon-(4)-ol-(1) (XI): In die Lösung von 10 g 2.3;6.7-Dibenz-suberon-(4)-on-(1) (VIII) und 10 g Natriumhydroxyd in 100 cem 96-proz. Alkohol wurden unter Rückfluß und Rühren 15 g Zinkstaub eingetragen. Nach 1 Stde. wurde der Zinkstaub abfiltriert, der Alkohol weitgehend entfernt und der Rückstand in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Die Kristalle wurden aus Benzin umkristallisiert. Schmp. 98°; Ausb. 6–7 g.

$C_{18}H_{18}O$ (208.2) Ber. C 86.53 H 5.80 Gef. C 86.73 H 5.72

Bis-[2.3;6.7-dibenz-suberon-(4)-en-(1)] (XII): 5 g 2.3;6.7-Dibenz-suberon-(4)-on-(1) (VIII) wurden mit 50 g aktiviertem Zink in 150 cem konz. Salzsäure und 50 cem Toluol 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennung der wäßr. Schicht wurde der Rückstand mit weiterem heißen Toluol ausgezogen. Die Toluollösung wurde gewaschen und eingengt. Die erhaltenen Kristalle wurden mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Schmp. etwa 250° (Braunfärbung); Ausb. 2 g.

$C_{30}H_{20}$ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 93.96 H 5.48 Mol.-Gew. 366 (ebull. i. Bzl.)

2.3;6.7-Dibenz-suberon-(4) (XIV) u. Dimeres XII: 5 g Dibenzsuberenon (VIII) wurden mit 5 g Natriumchlorid, 5 g Zinkstaub, 25 g Zinkchlorid unter Rühren bei 220° zusammengeschmolzen; sodann wurde die Schmelze innerhalb 6 Min. auf 290° erhitzt und nach Erkalten mehrmals mit heißem Benzol ausgezogen. Der Benzolrückstand wurde in Äther aufgenommen und die Lösung von wenigen unlöslichen Kristallen abfiltriert. Das kristallisierende Destillat des Ätherrückstandes (Sdp., 180°) wurde mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 131°; Ausb. etwa 200 mg.

$C_{18}H_{18}$ (192.2) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 94.03 H 6.17

Die schwerlöslichen Kristalle des Dimeren XII wurden aus 2 cem Benzol umkristallisiert; Schmp. 299–301° (Braunfärbung).

$C_{30}H_{20}$ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.91 H 5.80

Misch-Schmp. mit dem Präparat aus VIII (s. o.) etwa 250° (Braunfärbung).

4,5-Dibrom-2,3;6,7-dibenz-suberan: Etwa 50 mg Dibenzsuberen (XIV) wurden in 4 ccm Eisessig gelöst und Brom-Eisessig-Lösung zugetropft, wobei sich nach kurzer Zeit das Dibromid ausschied, das mit Methanol gewaschen wurde; Schmp. 160°.

$C_{15}H_{12}Br_2$ (352.1) Ber. C 51.16 H 3.43 Br 45.41 Gef. C 51.51 H 3.62 Br 44.71

1-Methyl-2,3;6,7-dibenz-suberen-(4)-ol-(1) (XV): Eine Grignard-Lösung aus 7 g Methyljodid und 1,2 g Magnesium wurden mit 5 g Dibenzsuberenon (VIII) umgesetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt wurde aus Benzin umkristallisiert. Schmp. 116°; Ausb. 3 g.

$C_{16}H_{14}O$ (222.3) Ber. C 86.44 H 6.35 Gef. C 86.36 H 6.51

1-Methylen-2,3;6,7-dibenz-suberen-(4) (XVI): 3 g des Alkohols XV wurden in 25 ccm Methanol gelöst und vorsichtig mit 3 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Die milchige Lösung wurde kurze Zeit erwärmt. Nach Erkalten wurde die feste Ausscheidung aus viel Methanol umkristallisiert. Schmp. 119°; Ausb. 2 g.

$C_{16}H_{12}$ (204.3) Ber. C 94.07 H 5.93 Gef. C 94.3 H 6.14

2-Formyl-2'-carboxy-benzophenon (XIX): 5 g Dibenzsuberenon (VIII) wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und 10 Stdn. ozonisiert, bis Tetranitromethan keine Färbung mehr gab. Die Lösung wurde mit 50 ccm Wasser verkocht. Beim Erkalten kristallisierte die Aldehydsäure aus. Schmp. 160°; Ausb. 2 g.

$C_{18}H_{10}O_4$ (254.2) Ber. C 70.86 H 3.96 Gef. C 69.94 H 4.18

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 241°.

4,5-Dibrom-2,3;6,7-dibenz-suberon-(1) (XXI): Zu einer Eisessiglösung des Enons VIII wurde die $1\frac{1}{2}$ -fache molekulare Menge Brom zugetropft, wobei sich das Dibromid nach kurzer Zeit ausschied; es wurde mit Methanol gewaschen. Schmp. 211°; Ausb. etwa 90%.

$C_{15}H_{10}OBr_2$ (366.1) Ber. C 49.21 H 2.75 Br 43.65 Gef. C 49.12 H 2.91 Br 43.44

4-Brom-2,3;6,7-dibenz-suberen-(4)-on-(1) (XXII): 40 g des Dibromids XXI wurden mit der 3fachen molekularen Menge Natriumhydroxyd in 1 l Methanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Vom ausgeschiedenen Kaliumbromid wurde heiß abfiltriert; beim Erkalten schied sich das Monobromid aus. Schmp. 116°; Ausb. 30 g.

$C_{15}H_9OBr$ (285.1) Ber. C 63.19 H 3.18 Br 28.03 Gef. C 63.16 H 3.32 Br 28.00

4,5-Dioxy-2,3;6,7-dibenz-suberon-(1) (XXIV): 25 g 4,5-Dibrom-2,3;6,7-dibenz-suberon-(1) (XXI) wurden unter Rühren während etwa 4 Stdn. mit 25 g Silberacetat in 1 l Eisessig auf 60–65° erwärmt. Das Silberbromid wurde abfiltriert und der Eisessig i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in Methanol aufgenommen, filtriert, mit 15 g Kaliumhydroxyd versetzt und kurze Zeit erwärmt. Das Methanol wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und filtriert. Das Ketoglykol XXIV wurde mit Salzsäure gefällt und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 130°; Ausb. etwa 10 g. $C_{15}H_{12}O_3$ (240.2) Ber. C 75.00 H 5.03 Gef. C 75.09 H 4.97 Mol.-Gew. 246 (Zerewitinoff)

1,4,5-Trioxo-2,3;6,7-dibenz-suberan (XXV): Etwa 300 mg des Ketoglykols XXIV wurden in 10-proz. Natronlauge mit 1 g Zinkstaub erwärmt, wobei sich das Triol ausschied. Der von der Lauge befreite Rückstand wurde mit Methanol ausgezogen und der Methanol-Rückstand aus viel Benzol umkristallisiert; Schmp. 200°.

$C_{16}H_{14}O_3$ (242.3) Ber. C 74.36 H 5.82 Gef. C 74.51 H 5.86

1-Phenyl-2,3;6,7-dibenz-suberol-(1) (XXXI): Eine Grignard-Lösung aus 12 g Brombenzol und 1,8 g Magnesium wurde mit 10 g 2,3;6,7-Dibenz-suberon-(1) (VII) umgesetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 151°; Ausb. 11 g.

$C_{21}H_{18}O$ (286.4) Ber. C 88.05 H 6.33 Gef. C 88.08 H 6.22

1-Phenyl-2,3;6,7-dibenz-suberen-(4)-ol-(1) (XXXII): 10 g 2,3;6,7-Dibenz-suberen-(4)-on-(1) (VIII) wurden wie vorstehend VII behandelt. Schmp. 150°; Ausb. 11 g.

$C_{21}H_{16}O$ (284.3) Ber. C 88.70 H 5.67 Gef. C 88.94 H 5.55