

2. Sowohl langes Hungern als auch Hyperthyreodisierung bewirken eine deutliche Verstärkung der Aktivierbarkeit der Leberextrakte.

3. Unter den gewählten Versuchsbedingungen erfolgt nur ein unvollständiger oxydativer Abbau der Brenztraubensäure, $Q\ O_2/BRS \approx 1,5$, $RQ\ CO_2/O_2 \approx 0,7$. (Bei vollständiger Oxydation $Q\ O_2/BRS = 2,5$, $RQ\ CO_2/O_2 = 1,2$.)

Herrn Dr. O. Wiss, der mir nach dem Tode von Herrn Prof. S. Edlbacher mit seinem Rat zur Seite gestanden ist, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken. Ebenso danke ich den Herren Proff. I. Abelin und A. von Muralt, deren Entgegenkommen mir die Fertigstellung dieser Arbeit erlaubt hat.

Basel, Physiologisch-chemisches Institut
der Universität, und
Bern, Medizinisch-chemisches Institut der
Universität, Mai 1947.

146. Über die Photochemie des Tetrabenzoyl-äthylens VIII

von H. Schmid, M. Hochweber und H. von Halban.

(6. VI. 47.)

In der vorliegenden Abhandlung berichten wir über die Konstitution der tief orange-gelb gefärbten Verbindung „B“, die bei längerer Belichtung der photoaktiven Form von Tetrabenzoyl-äthylen gebildet wird. Durch die bisherigen Untersuchungen liess sich noch kein tieferer Einblick in den konstitutionellen Bau des Photoproduktes gewinnen, obwohl die früheren Arbeiten z. T. wertvolle Beiträge zu diesem Problem geliefert haben¹⁾.

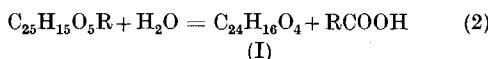
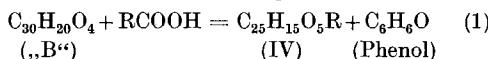
Das neutral reagierende „B“ schmilzt bei 153° unter Zersetzung. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln und durch Chromatographie an Calciumsulfat — an Aluminiumoxyd und Zinkcarbonat wurde die Substanz zerstört — liess sich der Schmelzpunkt nicht ändern. An der Einheitlichkeit der Substanz kann daher nicht gezweifelt werden.

In Übereinstimmung mit früheren Befunden¹⁾ fanden wir für „B“ die Bruttoformel $C_{30}H_{20}O_4$. „B“ ist also ein Isomeres des Tetrabenzoyl-äthylens. Die Substanz zeigte mit Eisen(III)-chlorid keine Farbreaktion, sie reagierte nicht mit Diazomethan und liess sich nicht acetylieren. Auch die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach Zerewitinoff gab stets geringere als für 1 aktives H-Atom berechnete Werte. Es darf daher auf das Fehlen einer Hydroxylgruppe in „B“ geschlossen werden.

¹⁾ H. Keller und H. v. Halban, Helv. **29**, 1466 (1946); **28**, 542, 59 (1945) und dort angeführte frühere Veröffentlichungen.

Sehr uneinheitlich verliefen die katalytischen Hydrierungen von „B“. Je nach Art des Katalysators und des Lösungsmittels wurden 1 bis über 8 Mole Wasserstoff aufgenommen. Aus einem präparativen Ansatz erhielten wir als einzige krystallisierte Verbindung in sehr geringer Menge eine bei 198—200° schmelzende Substanz, deren Analysen für die Formel $C_{30}H_{28}O_4$ sprechen.

Wenn „B“ (V) in konz. Schwefelsäure gelöst und die Reaktionsmischung auf Wasser gegossen wird, so entsteht, wie wir unlängst gezeigt haben¹⁾, die 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) (Formel I) der Bruttoformel $C_{24}H_{16}O_4$ (früher als „C“ bezeichnet). In dem hiebei aus „B“ abgespaltenen C_6 -Bruchstück konnte Phenol vermutet werden. In diesem Falle wurde es aber durch die konz. Schwefelsäure sulfuriert und entzog sich dem direkten Nachweis. Das C_6 -Bruchstück konnte aber auf einem indirekten Weg als Phenol identifiziert werden. *H. Keller* und *H. v. Halban* haben gefunden, dass „B“ beim Schütteln mit Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure u. a. m.) in farblose, krystallisierte Verbindungen übergeht. In der Mutterlauge dieser Fettsäureverbindungen liess sich jetzt das gleichzeitig gebildete Phenol z. B. durch seine Farbreaktionen leicht nachweisen. Die Fettsäureverbindungen besitzen die Formel $C_{25}H_{15}O_5 \cdot R^1$ und lassen sich mit verdünnten Säuren oder Alkalien quantitativ in die erwähnte Furancarbonsäure (I) und die Fettsäure $RCOOH$ spalten. Für diese Umsetzungen ergeben sich somit die folgenden Gleichungen:



Die unter milden Bedingungen sich abspielenden Reaktionen (1) und (2) haben sich für die Strukturermittlung von „B“ (V) als entscheidend erwiesen.

Durch die Konstitution von (I) ist das Kohlenstoffskelett von „B“ (V) bestimmt, da das aus „B“ nach (1) abgespaltene Phenol nur in einer leicht hydrolysierbaren Enoläther- oder Acetalgruppe vorliegen kann. Wegen der neutralen Natur der Fettsäureverbindungen (IV) scheidet ein Phenylester aus. Bei der Ozonisation von „B“ in Chloroform konnten wir in etwa 20-proz. Ausbeute den bei 69° schmelzenden Benzoesäure-phenylester isolieren. Dieses Abbauprodukt kann nur aus einer Gruppierung $C_6H_5-C(O)-C_6H_5$ stammen, womit die Enolätherbindung des Phenols bewiesen ist.

Von den 4 Sauerstoffatomen in „B“ (V) ist dadurch eines in seiner Funktion abgeklärt. Hydroxylgruppen oder eine freie Carboxylgruppe liegen, wie erwähnt, nicht vor. Die unübersichtlich verlaufende Reaktion von „B“ mit Carbonylreagentien war für analytische

¹⁾ *Helv.* **30**, 423 (1947).

Zwecke unbrauchbar. Hingegen brachte das Studium der Fettsäureverbindungen (IV) über die restlichen Sauerstoffatome im „B“ die Aufklärung.

Die Fettsäureverbindungen (IV) besitzen, wie aus Gleichung (2) hervorgeht, die Eigenschaften eines gemischten Anhydrides aus aliphatischer Fettsäure und der Furancarbonsäure (I). Die aus „B“ (V) mit Essigsäure erhaltene Verbindung IVa (Smp. 212—214⁰) erwies sich aber, auch in den UV-Absorptionsspektren (Fig. 1) als deutlich verschieden von dem gemischten Anhydrid (II) (Smp. 124—125⁰). Das letztere entstand aus dem Silbersalz von (I) mit Acetylchlorid oder aus (I) mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure.

Bereits in der letzten Mitteilung¹⁾ haben wir auf die grosse Ähnlichkeit der Absorptionsspektren der Essigsäureverbindung (IV) und des aus (I) zugänglichen Lactons (III) hingewiesen. Im Hinblick auf diese Befunde ist der Fettsäureverbindung die Struktur eines gemischten Pseudo-anhydrides (Formel IV) zuzuordnen, welches sich von der cyclischen Form der 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) ableitet. Die Formel IV enthält eine Ketal-acetat-Gruppe, die, in Übereinstimmung mit dem Experiment, nicht nur gegen Alkali, sondern auch gegenüber Säuren empfindlich ist. Das Ketal-acetat liess sich auch mit katalytisch erregtem Wasserstoff spalten, wobei das Lacton (III) entstand²⁾. Die Struktur (IV) ist dadurch für die Fettsäureverbindungen bewiesen.

Auch die beim Erhitzen der Pseudo-anhydride stattfindende Disproportionierung spricht für die Formel (IV). Darüber möchten wir am Schlusse Näheres berichten.

Wir ziehen aus dem milden Übergange „B“ (V) → (IV) (Gl. 1) den Schluss, dass der Lactonring von (IV) bereits im „B“ selbst vorhanden ist. Für diese Annahme sprechen die folgenden weiteren Versuche:

Das Pseudo-anhydrid (IVa) entstand nicht beim längeren Schütteln von (I) mit Essigsäure, unter Bedingungen also, bei denen „B“ glatt in (IVa) umgewandelt wird.

Als wir „B“ mit Natriumamalgam in feuchtem Äther oder mit Zink und Essigsäure-Pyridin reduzierten, isolierten wir in verschiedenen Versuchen mit 10—30-proz. Ausbeuten das Lacton (III) neben der äquivalenten Menge Phenol (als krystallisiertes p-Nitrobenzoat nachgewiesen). Unter analogen Versuchsbedingungen, aber ohne Reduktionsmittel, trat die Reaktion nicht ein, und es wurde kein Phenol gebildet.

Durch diese Befunde sind zwei weitere O-Atome des „B“ (V) als in einer Lactongruppierung vorliegend nachgewiesen worden. Das vierte kann nur in einer Carbonylgruppe sitzen, wie aus der Brutto-

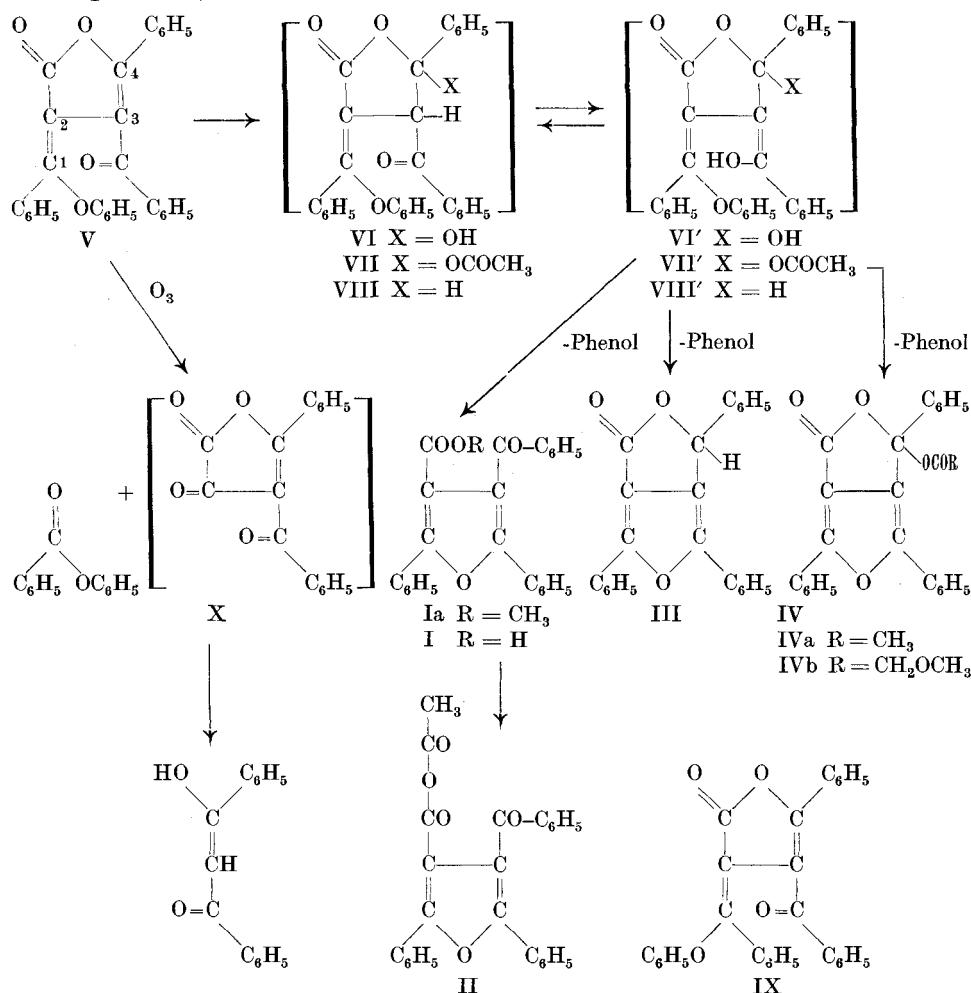
¹⁾ *Helv.* **30**, 423 (1947).

²⁾ Vgl. die ähnlichen Verhältnisse beim Paraldol; *E. Späth u. H. Schmid*, B. **74**, 861 (1941).

formel, der Enoläthergruppe von „B“ sowie der Konstitution seiner Abbauprodukte folgt.

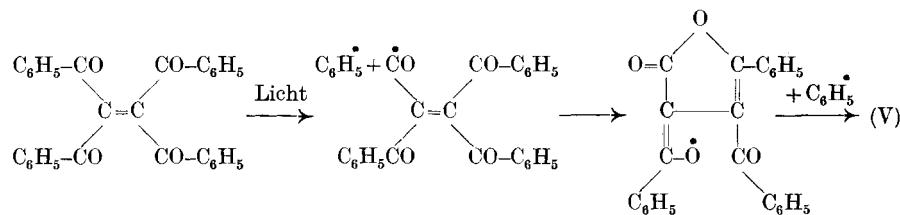
Unter Zugrundelegung der erzielten Abbaureultate ist für „B“ selbst nur mehr die Konstitution des Lactons des 1,4-Diphenyl-1-phenoxy-2-carboxy-3-benzoyl-4-oxy-butadiens (Formel V) in Betracht zu ziehen. Die Richtigkeit dieser Formel wird durch die Isolierung von α -Oxybenzal-acetophenon, neben dem Benzoësäure-phenylester, bei der Ozonisierung von „B“ bestätigt. Die Bildung dieses Abbauproduktes hat man sich durch Hydrolyse und Decarboxylierung des zunächst entstehenden Intermediärproduktes (X) vorzustellen.

Auch die intensive Farbe von „B“ findet durch die Formel V eine befriedigende Erklärung. Zum Vergleich sei die gelb gefärbte Vulpinsäure, die ähnlich gebaut ist, angeführt.



Durch die für „B“ ermittelte Strukturformel V sind wir nunmehr auch in der Lage, den Weg anzugeben, den die Umwandlung in die Furanderivate (I), (III) und (IV) nimmt. An die reaktionsfähige 3-ständige Doppelbindung erfolgt zunächst Anlagerung von Wasser (durch H⁺ katalysiert), von Fettsäuren oder Wasserstoff. Die Zwischenprodukte (VI), (VII) und (VIII) lagern sich in die tautomeren Formen (VI'), (VII') und (VIII') um, aus welchen dann durch Abspaltung von Phenol die entsprechenden Furanderivate hervorgehen. Die Spaltung des Phenoläthers wird durch die gleichzeitige Bildung des „aromatischen“ Furankernes erleichtert. Der glatte Furanringschluss macht ferner eine cis-Stellung der miteinander reagierenden Phenoläther- und Carbonylgruppe wahrscheinlich (Formel V). Bei einer trans-Stellung wäre die leichte Cyclisierung nur schwer verständlich (Formel IX).

Den Mechanismus der durch Licht bewirkten Isomerisierung des farblosen Tetrabenzoyl-äthylens in das gefärbte Photolacton (V) kann man sich an Hand dernachstehend angeführten Formelreihe vorstellen. Jedenfalls ergibt sich die tiefgreifende Veränderung des Ausgangsmaterials als Resultat der Wanderung eines Phenylrestes aus einer Benzoylgruppe an das Sauerstoffatom der zunächst liegenden Carbonylgruppe.

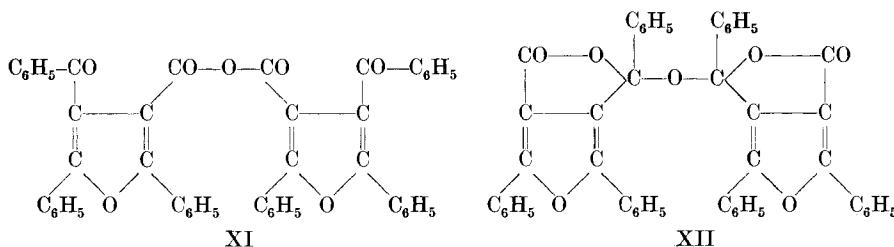


Das Essigsäure-Pseudo-anhydrid IVa wird, wie erwähnt, durch Erhitzen auf 210—220° disproportioniert, wobei sich genau 0,5 Mole Essigsäure-anhydrid und 0,5 Mole eines Anhydrides C₄₈H₃₀O₇ der 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) vom Smp. 175—176° bildet.

Das Essigsäure-anhydrid wurde durch Bestimmung seines Siedepunktes nach der Mikromethode von *Emich*¹⁾, durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und seine Überführung in Acetanilid eindeutig charakterisiert.

Dass es sich bei der neutralen C₄₈-Verbindung um ein Anhydrid handelt, ging aus der quantitativen Verseifung zu 2 Molen (I) hervor. Es stellte sich nun die Frage, ob dieses Anhydrid die normale Form (XI) oder die Pseudoform (XII) besitzt. Auf Grund der folgenden Beobachtungen und spektrographischen Untersuchungen muss ihm die Konstitution (XI) zukommen.

¹⁾ *F. Emich*, Mikrochem. Praktikum, Verl. J. F. Bergmann, München.



Das C_{48} -Anhydrid zeigt unter der Quarzlampe, wie auch das normale Anhydrid (II) keine Fluoreszenz, zum Unterschied von Verbindungen mit einem Lactonring, wie dem Lacton (III) und den Pseudo-anhydriden (IV), die intensiv blauviolettfarben fluoreszieren.

Beim Erhitzen mit Methanol auf 120° ging das C_{48} -Anhydrid in guter Ausbeute zu etwa gleichen Teilen in die Säure (I) und ihren Methylester (Ia) über. Dieses Ergebnis liess sich auch spektrographisch verifizieren: Bei längerem Erwärmen der alkoholischen Lösung der C_{48} -Substanz auf 70° fand man ein Absorptionsspektrum, das mit der berechneten Kurve einer gleich konzentrierten Lösung aus der Carbonsäure (I) und ihres Äthylesters übereinstimmt (Fig. 2). Für die Struktur des echten Anhydrides (XI) spricht ferner die Ähnlichkeit der Absorptionskurven des C_{48} -Anhydrides und des echten Anhydrides (II) (Fig. 1).

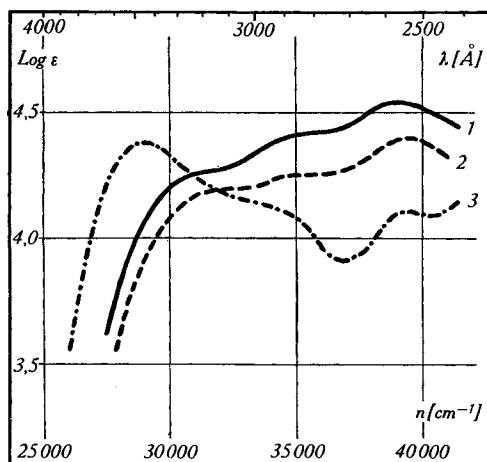


Fig 1.

1. normales Anhydrid der 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) (XI) in Alkohol.
2. normales gemischtes Anhydrid der 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) und Essigsäure, (II) in Alkohol.
3. gemischtes Pseudo-anhydrid der 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure (4) und Essigsäure, (IVa) in Alkohol.

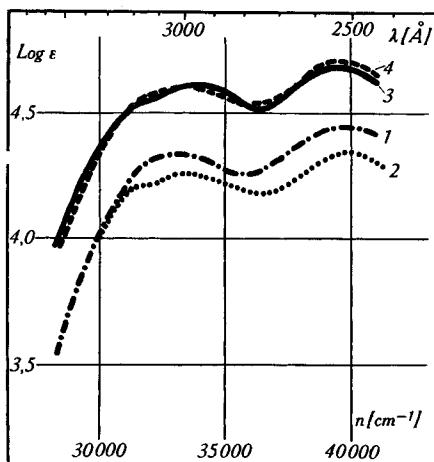


Fig 2.

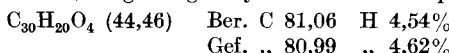
1. 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) (I) in Alkohol.
2. Äthylester der 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) in Alkohol.
3. normales Anhydrid der 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) (XI) in Alkohol auf 70° erwärmt.
4. Kurven 1 und 2 addiert.

Es ist interessant, dass auch andere Pseudo-anhydride diese Disproportionierung zeigen. Sie geht um so leichter vor sich, je stärker sauer die Komponente RCOOH in den Pseudo-anhydriden ist. Das Pseudo-anhydrid mit Chloressigsäure konnte überhaupt noch nicht erhalten werden, dasjenige mit Methoxyessigsäure (IVb) zerfällt schon langsam bei Raumtemperatur. Im Schmelzpunktapparat erhitzt, tritt die Abspaltung von Methoxyessigsäure fast vollständig ein, und man findet gleich den Schmelzpunkt des normalen Anhydrides der 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) (XI). Dagegen weisen die Pseudo-anhydride aus (I) mit Propionsäure und mit Buttersäure eine grössere thermische Beständigkeit auf.

Experimenteller Teil.

Chromatographie von B (V).

0,247 g B in 500 cm³ Petroläther-Benzol-Gemisch (500:2) wurden auf 500 g getrocknetes Calciumsulfat in 38 cm hoher Säule gegossen und das Chromatogramm mit 2 Liter Petroläther-Benzolmischungen, im Verhältnis 100:1 bis 1:1, entwickelt. Die elutierte innere Partie der einheitlichen gelben Zone ergab aus Benzol und dann aus Essigester umkristallisiert 0,133 g orange Kräställchen vom Smp. 153°.



Einwirkung von Diazomethan auf B (V).

Auf 400 mg B (V) in 4 cm³ Dioxan liess man einen 10fachen Überschuss von Diazomethan in 10 cm³ Äther 24 Stunden lang bei 10° einwirken. Durch Eindampfen im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstandes aus Essigester erhielt man das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. Smp. und Mischsmp. 153°.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf B (V) in Pyridin.

Eine Lösung von 323 mg B (V) in 1,5 cm³ absolutem Pyridin und 1 cm³ frisch über geschmolzenem Natriumacetat destilliertem Essigsäure-anhydrid wurde 24 Stunden bei 37° gehalten. Ein Teil der Substanz krystallisierte nach einiger Zeit unverändert wieder aus. Der Rest konnte nach weitgehendem Eindampfen im Vakuum mit Eiswasser ausgefällt werden. Smp. und Mischsmp. mit dem Ausgangsmaterial 153°.

Katalytische Reduktion von B (V).

Mikrohydrierungen: Je 13 mg B wurden mit den folgenden Katalysatoren und Lösungsmitteln hydriert:

Katalysator	Lösungsmittel	Aufnahme von H ₂
12 mg PtO ₂	4 cm ³ Eisessig	> 8 Mole, ohne Stufe
12 mg Pd-Moor	4 cm ³ Eisessig	3 Mole, ohne Stufe
12 mg Pd-Moor	4 cm ³ Äthanol	4 Mole, schwache Stufe bei 2 Molen
12 mg Pd(0,7%) auf CaCO ₃	4 cm ³ Äthanol	0,7 Mole, ohne Stufe

Präparative Hydrierung.

2,43 g B wurden mit 500 mg Pd-Moor in 320 cm³ absolutem Alkohol bei 14—15° mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 3 Stunden hat man bei einer Aufnahme von 310 cm³ Wasserstoff (2,1 Mole) die Hydrierung unterbrochen.

Die filtrierte gelbe, nach Phenol riechende Lösung, ergab nach weitgehendem Einengen im Vakuum eine geringe Menge Krystalle, die, mehrmals aus Aceton und Alkohol umkrystallisiert, in Form farbloser Blättchen vom Smp. 198—200° anfiel. Die Substanz war im Hochvakuum nicht destillierbar und zeigte im UV. violette Fluoreszenz.



Die eingedampfte ursprüngliche Mutterlauge hinterliess einen ölichen, nicht krystallisierbaren Rückstand, aus dem auch durch ein Durchlaufchromatogramm keine krystallisierten Verbindungen erhalten werden konnten.

Reduktion von B (V) mit naszierendem Wasserstoff.

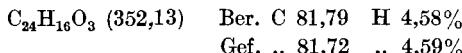
a) Mit Zink und Essigsäure-Pyridin: Zu einer Lösung von 200 mg B (V) in 3 cm³ Pyridin wurden 0,50 g mit Salzsäure aktiviertem, trockenem Zinkstaub und 2 Tropfen eines Gemisches von äquivalenten Mengen Eisessig und Pyridin gegeben. Das 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmte und dann 15 Minuten zum Sieden erhitzte Reaktionsgemisch färbte sich braunrot. Nach dem Erkalten goss man auf Wasser, nutschte die Fällung ab und krystallisierte sie unter Zusatz von Tierkohle aus Aceton um. Man erhielt 67 mg prismatische Krystalle. Nach Hochvakuumsublimation im Kugelrohr bei 180—200° (Luftbadtemp.) und 0,03 mm Druck schmolz die Substanz bei 232—233°. Nach dem Mischsmp. von 232—233° und ihren übrigen Eigenschaften ist sie identisch mit dem Lacton der 2,5-Diphenyl-3-hydroxybenzyl-furancarbonsäure(4) (III).

In einem Blindversuch wurde das obige Gemisch aus Pyridin, Zinkstaub und Pyridinacetat, aber ohne B, einige Minuten zum Sieden erhitzt. Die vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung hat man nun mit 200 mg B versetzt und wie beim Hauptversuch erhitzt. Bei der Aufarbeitung der in der Farbe unverändert gebliebenen Lösung konnte jedoch kein Lacton isoliert werden. Das Ausgangsmaterial war hiebei allerdings in unbekannter Weise verändert worden.

b) Mit Natriumamalgam: 1 g fein zerriebenes B wurde in 80 cm³ mit Wasser gesättigtem Äther suspendiert und mit 44 g 2-proz. Natriumamalgam versetzt. Unter öfterem Umschütteln verschwand nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur alles B und die schwach hellgrüne Lösung zeigte unter der Quarzlampe violette Fluoreszenz. Der abgegossene Äther wurde 3mal mit kalter 2-n. Natronlauge ausgeschüttelt, getrocknet

und eingedampft. Der geringe Rückstand ergab bei der Hochvakuumdestillation eine Hauptfraktion bei 200—230° (Luftbadtemp.) und 0,02 mm Druck, als gelbes Öl, das nicht weiter untersucht wurde.

Die alkalischen Waschwässer lieferten nach dem Abdestillieren des Äthers und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure einen flockigen Niederschlag, der abgetrennt und im Hochvakuum destilliert wurde. Die Hauptmenge ging unter einem Druck von 0,02 mm bei 150—230° (Luftbadtemp.) als Öl über, welches mit Krystallen durchsetzt war. Diese Fraktion wurde mit Methanol ausgekocht und nach dem Abkühlen die unlöslichen Anteile abgetrennt (103 mg). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan-Methanol und Aceton erhielt man bei 232° schmelzende Krystalle, die sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Lacton (III) erwiesen.



Das saure Filtrat wurde alkalisch gemacht, weitgehend eingeengt, mit Schwefelsäure wieder angesäuert und mit Äther extrahiert. Aus dem Abdampfrückstand des Äthers konnte das bei der Reduktion abgespaltene Phenol als p-Nitrobenzoësäure-ester vom Smp. 132° isoliert werden (55 mg). Der Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Vergleichsprobe vom Smp. 132° lag bei derselben Temperatur.

In einem Blindversuch wurden 100 mg B mit 20 cm³ Äther und 20 cm³ 2-n. Natronlauge 12 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Danach konnte nur unverändertes B zurückgewonnen werden.

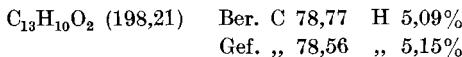
Ozonisierung von B (V).

In eine auf —20° gekühlte Lösung von 2,45 g B in etwa 10 cm³ absolutem Chloroform wurden innerhalb 3 Stunden 36 Liter eines Ozon-Sauerstoffgemisches (= 4,8 molare Menge Ozon) durchgeleitet. Die gelblichgrüne Lösung hinterliess beim Eindampfen im Vakuum bei 25° Badtemperatur das Ozonid als schwach hellgelben, festen Schaum. Nach Zugabe von 50 cm³ Wasser erhielt man am Rückflusskühler 25 Minuten zum Sieden. Die entstandene ölige Schicht wurde nach dem Abkühlen in Äther aufgenommen. Nach dem Waschen mit Soda-Hydrogencarbonatlösung und mit Wasser hinterliess die getrocknete Ätherlösung beim Eindampfen ein braunes Öl. Durch Hochvakuumdestillation im Kugelrohr liess sich das Öl in 2 Fraktionen zerlegen:

Frakt. a: 100—130° (Luftbadtemp.), 0,02 mm Druck. Farbloses Öl, teilweise fest werdend, Geruch nach Phenol.

Frakt. b: 130—220° (Luftbadtemp.), 0,02 mm Druck. Hellbraunes Öl, fest werdend.

Fraktion a löste man in Äther und befreite von Phenol durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Eindampfen erhielt man 204 mg aromatisch riechenden Rückstand, der aus Äthanol umkristallisiert farblose Nadeln vom Smp. 69° ergab. Der Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure-phenylester lag bei 69°.



Fraktion b wurde nochmals im Kugelrohr destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 130—150° (Luftbadtemp.) unter 0,02 mm Druck als gelbliches, fest werdendes Öl über (253 mg). Die Substanz fiel nach Umkristallisieren aus Äther-Petroläther in hornartig aussehenden, platten Nadeln an. Ihre wässrig-alkoholische Lösung zeigte mit Eisen(III)-chlorid eine rotbraune Farbreaktion. Smp. 76—77°. Die Mischung mit α -Oxybenzal-acetophenon schmolz bei der gleichen Temperatur.



Einwirkung von Eisessig
auf 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure (4) (I).

120 mg der im Titel genannten Carbonsäure (I) wurden mit 2 cm³ reinem Eisessig 3 Tage lang bei Zimmertemperatur geschüttelt und dann der Niederschlag abgenutscht. Die Behandlung ist analog wie bei der Darstellung des Pseudo-anhydrides (IVa) aus B (V). Der nach dem Abdampfen der Essigsäure im Vakuum anfallende Rückstand wurde zusammen mit dem abgenutschten Niederschlag aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Man erhielt platte Nadeln vom Smp. 142°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial zeigte keine Erniedrigung.

Thermische Zersetzung des Pseudo-anhydrides aus 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure (4) und Essigsäure (IVa).

Die Zersetzung haben wir in einem Kölbchen, an das ein Gaseinleitungsrohrchen und ein längeres Ableitungsrohr angeschmolzen waren, ausgeführt. Das letztere tauchte in ein bekanntes Volumen eiskalter 0,1-n. Natronlauge ein. Während des Versuches wurde ein langsamer, mit alkalischer Pyrogallollösung gewaschener Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet.

Zur Zersetzung erhitzte man nun das Kölbchen mit der eingewogenen Substanzmenge (etwa 0,5 g) langsam in einem Ölbad auf 210—220° und hielt dann eine halbe Stunde bei dieser Temperatur. Das abgespaltene Essigsäure-anhydrid destillierte hiebei in die Vorlage. Um es restlos überzutreiben, hat man nach dem Abkühlen der Apparatur 2 cm³ frisch ausgekochtes Wasser zugefügt und wieder vorsichtig auf 220° aufgeheizt. Beim Versuch 1 haben wir diese Nachbehandlung einmal, beim Versuch 2 dreimal mit je 2 cm³ Wasser ausgeführt. In der Vorlage bestimmten wir das überdestillierte Essigsäure-anhydrid titrimetrisch als Essigsäure.

Einwage an Pseudo-anhydrid	Verbrauchte 0,1-n. Natronlauge	Hieraus gef. Molekulargewicht für das Pseudo-anhydrid
Versuch 1 0,5326 g	13,00 cm ³	410
Versuch 2 0,4707 g	11,40 cm ³	413
Berechnetes Mol.gew. für C ₂₅ H ₁₆ O ₅ ·CH ₃		410,15

Gleichzeitig haben wir in zwei Versuchen die Menge des abgespaltenen Essigsäure-anhydrides auch durch den Gewichtsverlust, den das Pseudo-anhydrid während der thermischen Zersetzung erlitt, bestimmt:

Einwage an Pseudo-anhydrid	Gefundene Gewichtsabnahme	Berechnete Gewichtsabnahme, wenn pro Mol Pseudo-anhydrid $\frac{1}{2}$ Mol Essigsäure-anhydrid abgespalten wird
0,4707 g	0,0579 g	0,0583 g
0,5520 g	0,0690 g	0,0687 g

Um sicher zu sein, dass es sich bei dem flüchtigen Produkt aus dem Pseudo-anhydrid um Essigsäure-anhydrid und nicht um Essigsäure handelt, haben wir das Destillat in einem auf —80° gekühlten U-Rohr aufgefangen. Das Destillat stellte eine stechend riechende Flüssigkeit dar und war in kaltem Wasser unlöslich. Als Siedepunkt, nach dem Mikroverfahren von *Emich* im Kapillarröhrchen bestimmt, fanden wir (in 2 Versuchen)

136,5°, während nach dem gleichen Verfahren in Parallelversuchen für Essigsäure-anhydrid der Sdp. 137° und für Essigsäure 115° gefunden wurde.

Beim Verkochen des Destillates mit Anilin entstand ferner in guter Ausbeute das Acetanilid (Smp. und Mischsmp.).

Die nicht flüchtigen Rückstände der thermischen Zersetzung des Pseudo-anhydrides wurden vereinigt und bis zur Konstanz des Schmelzpunktes aus Aceton-Alkohol und Benzol-Petroläther umkristallisiert. Man erhielt farblose Krystalle von Smp. 175–176°, die das normale Anhydrid der 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) (XI) darstellen.

$C_{48}H_{36}O_7$ (718,72)	Ber. C 80,21	H 4,21%
	Gef. ,, 80,47	,, 4,21%

Katalytische Hydrierung des Pseudo-anhydrides (IVa).

0,251 g des Pseudo-anhydrides in 45 cm³ Eisessig wurden mit 0,055 g Palladium-Norit bei 40–60° während 6 Stunden hydriert. Die Aufnahme betrug 12,5 cm³ Wasserstoff (15°, 720 mm Druck).

Die filtrierte, bei 40° im Vakuum eingedampfte Lösung ergab einen ölichen, gelben Rückstand. Durch mehrfache Destillation im Kugelrohr, wobei die Hauptmenge bei 210° (Luftbadtemp.) unter 0,03 mm Druck überging, und Umkristallisieren aus Aceton, konnten 62 mg (= 29% der Theorie) farblose, im Ultraviolet intensiv blauviolet fluoreszierende Krystalle isoliert werden, die sich als identisch mit dem Lacton der 2,5-Diphenyl-3-hydroxybenzyl-furancarbonsäure(4) (III) erwiesen. (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt.)

$C_{24}H_{16}O_3$ (352,13)	Ber. C 81,79	H 4,58%
	Gef. ,, 81,35	,, 4,73%

Normales gemischtes Essigsäure-2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furan-carbon-säure(4)-Anhydrid (II).

a) 1,5 g 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) (I), gelöst in 10 cm³ frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid, wurden mit 15 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die braunrote Lösung schied bald einen hellen Niederschlag aus. Man liess einige Stunden stehen, nutzte ab und krystallisierte aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther um. Die feinen, gelblichen Nadelchen besitzen den Smp. 124–125°.

b) 500 mg 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) gelöst in ca. 20 cm³ Alkohol wurden mit 2-n. Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit verdünnter Essigsäure bis zur knappen Entfärbung von Phenolphthalein versetzt. Nach Zugabe von 268 mg Silbernitrat in 3 cm³ Wasser nutzte man nach 1-stündigem Stehen ab, wusch mit Wasser nach und erhielt 680 mg des Silbersalzes der Carbonsäure (I) als weisses, amorphes Pulver.

Zu dem in wenig Chloroform gelösten Silbersalz wurden 1,1 Mol Acetylchlorid, gelöst in Chloroform, unter Röhren zugetropft und nach 1 Stunde vom Silberchlorid abfiltriert. Nach Eindampfen des Filtrates im Vakuum und nach nochmaligem Eindampfen mit etwas Benzol erstarrte der ölige Rückstand beim Anreiben mit Petroläther zu einer krümeligen Masse von 300 mg. Die Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther ergab $\frac{2}{3}$ der Substanz als krümelig-kristalline Masse, $\frac{1}{3}$ als lange, farblose Nadeln, die durch Auslese getrennt wurden. Die Nadeln erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Ausgangsmaterial. Die krümelige Masse lieferte aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther schwach gelbliche Nadelchen vom Smp. 124–126°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Produkt aus a) zeigte keine Erniedrigung.

$C_{26}H_{18}O_5$ (410,41)	Ber. C 76,08	H 4,42%
	Gef. ,, 76,30	,, 4,50%

Verseifung des
2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4)-anhydrides (XI).

a) 157 mg des Anhydrides (XI) hat man mit 2 cm³ 10-proz. alkoholischer Kalilauge kurz gekocht. Die mit 5 cm³ Wasser verdünnte und mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Lösung schied eine weisse Fällung aus. Nach dem Eindampfen auf die Hälfte des Volumens und dem Sättigen mit Ammoniumsulfat wurde abgenutscht und gut mit Wasser nachgewaschen. Der getrocknete Rückstand (157 mg = 97,5% der Theorie) erwies sich als 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) (I) vom Smp. 153—154⁰ (höherschmelzende dimorphe Form) und zeigte im Gemisch mit dieser keine Erniedrigung.

b) 113 mg des Anhydrides (XI) wurden im Bombenrohr mit 10 cm³ absolutem Methanol 10 Stunden auf 120⁰ erhitzt. Aus der eingeengten Lösung krystallisierten 50 mg farblose Nadelchen vom Smp. 140—141⁰, die im Gemisch mit dem Methylester der 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4), Smp. 141⁰, keine Schmelzpunktserniedrigung aufwiesen.

Die eingedampfte Mutterlauge ergab 58 mg festen Rückstand. Aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkrystallisiert, lieferte dieser lange, farblose Nadeln (Smp. 143⁰), die im Gemisch mit 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) ohne Erniedrigung schmolzen.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn *W. Manser*, mikroanalytisches Laboratorium der *E. T. H.*, ausgeführt.

Physikalisch-Chemisches und Chemisches Institut
der Universität Zürich.

**147. N-Methyl-dihydro- und N-Methyl-tetrahydro-derivate
des p-, m- und o-Phenanthrolins**

von **P. Karrer, A. Pletscher und W. Manz.**

(9. VI. 47.)

Quartäre Salze von Pyridinderivaten lassen sich, wie wir früher in mehreren Arbeiten zeigten¹⁾ oft durch Natriumdithionit zu o-Dihydroverbindungen reduzieren. Dadurch werden partiell hydrierte Basen zugänglich, für die bisher keine andere Darstellungsmöglichkeit besteht. Die Reaktion ist indessen nicht bei quartären Salzen aller Pyridinabkömmlinge durchführbar, sondern ihr Anwendungsbereich wird durch konstitutionelle Momente bestimmt.

Wir haben diese Reduktionsmethode nun auch auf quartäre Salze von Verbindungen mit 2 Stickstoff haltigen Ringen ausgedehnt und berichten nachfolgend über einige dieser Ergebnisse.

p-Phenanthrolin-jodmethylenat (I) lässt sich durch Na₂S₂O₄ zum N-Methyl-o-dihydro-p-phenanthrolin (II) reduzieren, einer gut krystallisierten Verbindung von Smp. 118⁰, die Silbernitratlösung stark reduziert. Durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff und Platin wird sie weiter zum N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin (III) redu-

¹⁾ Helv. **19**, 811, 1028 (1936); **20**, 55, 72, 418, 622 (1937); **21**, 223 (1938); **29**, 1152 (1946).