

Über die Reaktionen des *o*-Phenylen-bis-(phenylglyoxals) und die Retrobenzilsäureumlagerung. Die Darstellung des 2, 3-Diphenyl-1, 4-dioxy-naphthalins

Von

RICHARD WEISS und KARL BLOCH

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

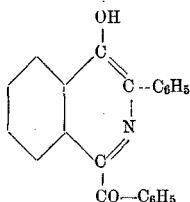
(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1933)

Vor einigen Monaten berichteten WEISS und ALBERTI¹ in dieser Zeitschrift über die Umwandlung des Dibenzalpthalans (I) in *o*-Phenylen-bis-(dibromphenylazetyl) (II), aus welchem sie weiter das *o*-Phenylen-bis-(phenylglyoxal) (V) darstellten. Bei der Bereitung größerer Mengen des Ausgangsmaterials unserer Versuchsreihe, des Dibenzalpthalans (I), zeigte es sich, daß die seinerzeit gemachten Angaben weiterer Ergänzungen bedurften, um es stets mit der gleich günstigen Ausbeute gewinnen zu können. Es gelang uns auch, durch eine geringfügige Abänderung der Arbeitsweise dieses Ziel zu erreichen. Überdies konnten wir seine Bromierung bedeutend vereinfachen und dadurch gleichzeitig die Reinheit des Tetrabromproduktes (II) derart steigern, daß wieder die Gewinnung des Tetraketons (V) eine wesentliche Verkürzung und Verbilligung erfuhr. Außer der Einwirkung von Brom untersuchten wir auch die des Chlors und Jods auf das Dibenzalpthalan. Während mit dem ersteren unter Anlagerung und Substitution das Dichlor-bis-(dichlorbenzyl)-phthalan (III) entstand, wirkte das letztere isomerisierend und lagerte das Dibenzalpthalan in das 2-Phenyl-3-benzyl-indon (IV) um. Bei der Einwirkung von Zink in Eisessiglösung entstand sowohl aus dem Tetrabromdiketon (II) wie auch aus dem Hexachlorprodukt (III) unter Reduktion und Halogenabspaltung das bisher noch nicht beschriebene 2, 3-Diphenyl-1, 4-dioxy-naphthalin (VI). Durch diese Reaktion ist somit eine neue Synthese von Naphthalinderivaten aufgefunden worden. Der Beweis seiner Konstitution ließ sich leicht durch seine Oxydation zu dem von WEISS und SCNNEN-

¹ Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 220—227, bzw. Sitz. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 648—655.

SCHEIN² dargestellten 2,3-Diphenyl- α -naphthochinon(VII) erbringen, über dessen Struktur kein Zweifel besteht. Eine analoge Veränderung erleidet das *o*-Phenylen-bis-(phenylglyoxal) (V) durch Zink in Gegenwart von Essigsäureanhydrid; es wird durch diese Reagenzien zum 2,3-Diphenyl-1,4-diazetyldioxy-naphthalin (VIII) reduziert. Durch saure Verseifung ließ sich letzteres ohne Schwierigkeit in 2,3-Diphenyl-1,4-dioxy-naphthalin (VI) überführen. Wir beabsichtigten nun, das Hydrochinon durch Zinkstaubdestillation zum 2,3-Diphenylnaphthalin zu reduzieren. Der Versuch brachte jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Durch — wahrscheinlich katalytische — Wirkung des Zinks bildete sich unter Disproportionierung des Sauerstoffes eine rotbraune Molekülverbindung (IX) aus 2,3-Diphenyl- α -naphthochinon und 2,3-Diphenyl- α -naphthol (X). Neben dieser Verbindung konnte stets in wechselnden Mengen das Auftreten von freiem 2,3-Diphenyl- α -naphthol³ festgestellt werden, das offenbar der reduzierenden Wirkung des Zinks seine Entstehung verdankte. Die Molekülverbindung ließ sich durch Alkalien leicht in ihre Komponenten zerlegen und durch Zusammenfügen äquimolekularer Mengen der Bestandteile wieder synthetisieren.

Als der eine von uns beiden gemeinsam mit L. SONNENSCH³ auf das *o*-Phenylazetyldesoxybenzoin (XI) in Gegenwart von Natriumalkoholat Amylnitrit einwirken ließ, entstand eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O_2N$, für welche sowohl die Formel eines 2,3-Diphenyl-4-nitroso-1-naphthols (XII) als auch die eines 3-Phenyl-1-benzoyl-4-oxy-isochinolins

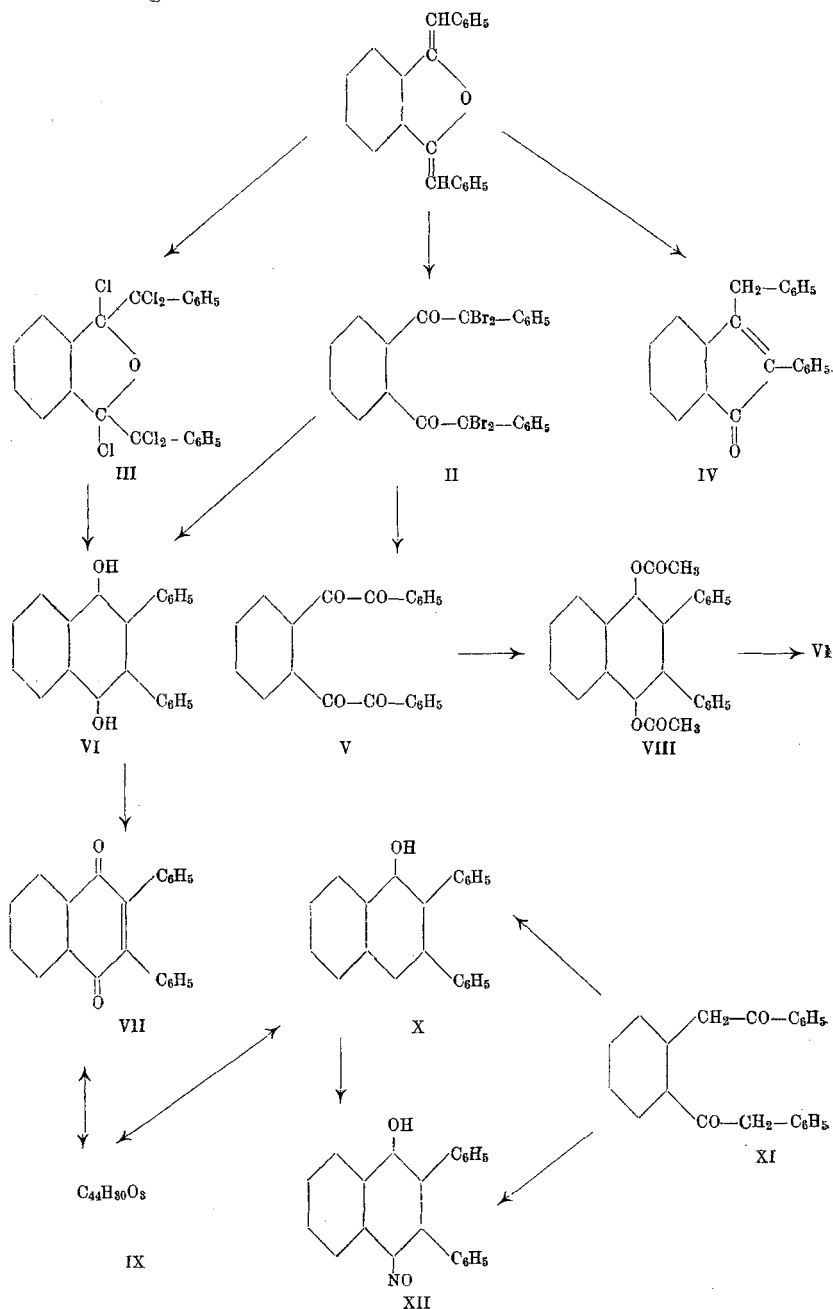


in Betracht kamen. Da Natriumalkoholat *o*-Phenylazetyldesoxybenzoin (XI) zu 2,3-Diphenyl- α -naphthol (X) kondensiert, war es möglich, daß die vorerwähnte Bildung des stickstoffhaltigen Körpers über das Naphthol als Zwischenprodukt erfolgt. Um uns von der Richtigkeit dieser Vermutung zu überzeugen, brachten wir das Naphthol mit Natriumalkoholat und Amylnitrit zur Re-

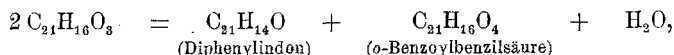
² Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1045.

³ l. c.

aktion und konnten tatsächlich die Bildung der früher erhaltenen stickstoffhaltigen Verbindung feststellen. Auf Grund dieser neuen Erfahrung geben wir nunmehr der Nitrosonaphtholformel (XII) den Vorzug.

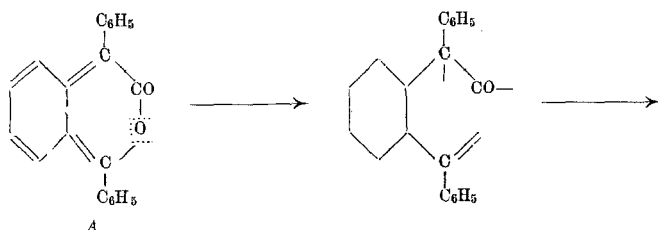


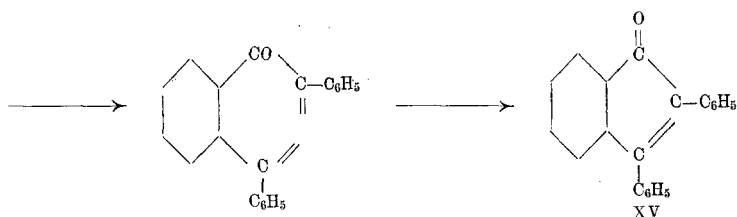
Besonders verlockend war es für uns, die Einwirkung von Alkali auf das *o*-Phenylen-bis-(phenylglyoxal) (V) zu untersuchen. Bei normalem Verlauf der Reaktion hätte aus diesem Tetraketon eine Verbindung mit zweifacher Benzilsäurefunktion entstehen müssen. Der Versuch zeigte, daß die Umlagerung zwar in der erwarteten Weise vor sich ging, jedoch nachträglich Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgte, so daß ein Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{16}O_3$ resultierte, dem wir auf Grund seiner Löslichkeit in wässrigen Alkalien und Ammoniak die Struktur einer Diphenylphthalankarbonsäure (XIII) zuordnen müssen. Er wurde durch seinen Methylester weiter charakterisiert. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese Säure brachte ein unerwartetes Ergebnis. Das Reaktionsgemenge ließ sich verhältnismäßig leicht in zwei Bestandteile zerlegen, deren einer sich als Diphenylindon (XV) erwies, während in dem anderen offenbar die bisher noch nicht bekannte *o*-Benzoylbenzilsäure (XVI a oder XVI b) vorlag. Die Umsetzung war also nach folgender Gleichung vor sich gegangen



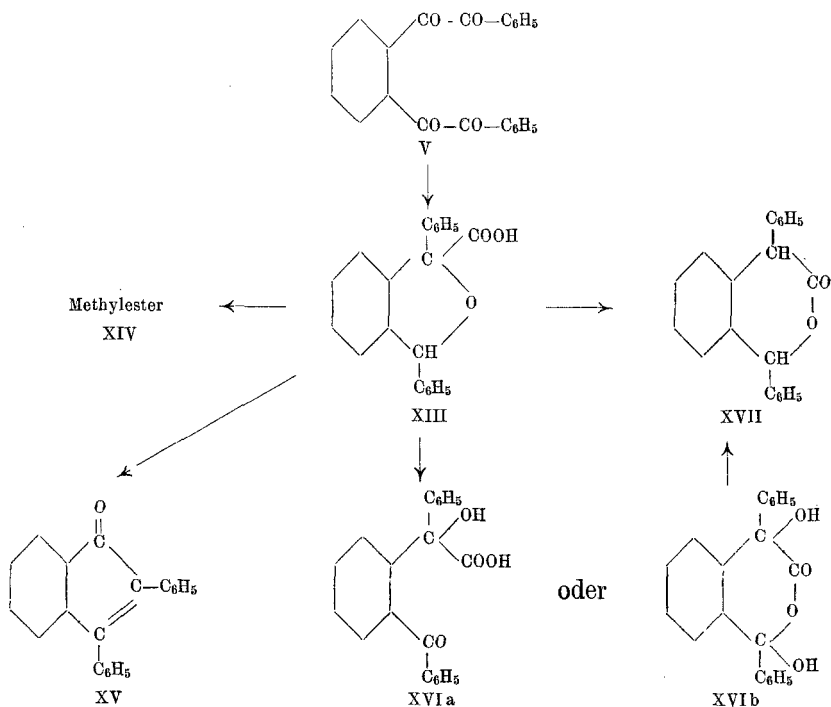
die einer teilweisen Oxydation und Reduktion des reagierenden Körpers entspricht. Es liegt nahe, den hier vor sich gehenden Prozeß mit dem von TIFFENEAU als Retropinakolinumlagerung bezeichneten in Parallele zu setzen. So wie das Pinakolin erst zum sekundären Alkohol reduziert werden muß, um in das Tetraalkyläthylen übergehen zu können,

$R_3 \equiv C - CO - R \longrightarrow R_3 \equiv C - CHOH - R \longrightarrow R_2 = C = C = R_2$
erfolgt die Umlagerung der Diphenylphthalankarbonsäure (XIII) unter Sauerstoffabgabe zum Diphenylindon (XV). Eine derartige Umwandlung wird noch verständlicher, wenn man bedenkt, daß diese Säure unter Wasserabspaltung orthochinoide Struktur (A) annehmen kann. Ein solches Gebilde wird sich aber sicherlich durch weitere Veränderungen zu stabilisieren suchen. Den Reaktionsmechanismus veranschaulicht folgende Formelreihe:





Analog der Bezeichnung TIFFENEAUS wollen wir die von uns auf-
 gefundene Reaktion Retrobenzilsäureumlagerung nennen. Auch
 beim Destillieren ging die Diphenylphthalankarbonsäure (XIII)
 in Diphenylindon (XV) über, wobei jedoch kein Oxydations-
 produkt gefaßt werden konnte. Für die *o*-Benzoylbenzilsäure
 kommen die beiden Formeln XVI a und XVI b in Betracht. Da
 aber unser Produkt mit Diazomethan nicht reagierte und bloß
 mit alkoholischem Kali ein Salz lieferte, halten wir die tautomere
 Ringformel XVI b für die zutreffendere. Sowohl die soeben be-
 sprochene Ketonsäure (XVI b) wie auch die Diphenylphthalan-
 karbonsäure (XIII) lassen sich durch Jodwasserstoffsäure und
 Phosphor zum Diphenylhomophthalid (XVII) reduzieren, wodurch
 die für sie angenommene Struktur noch weiter gestützt wird.



Die Arbeit wird fortgesetzt.

Versuchsteil.

Darstellung von Dibenzalphthalan (I).

Eine ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid, bereitet aus 12 g Magnesium und 60 g Benzylchlorid, wurde unter Eiskühlung und mechanischer Rührung zu einer absolut-toluolischen Lösung von 75 g Benzalphthalid zutropfen gelassen. Sodann fügten wir zum Reaktionsgemisch unter fortdauerndem Kühlen und Rühren zirka 150 cm³ konzentrierte Salzsäure ziemlich rasch hinzu, hierauf etwa 200 cm³ Wasser. (Diese Art der Zersetzung erwies sich als notwendig, um das gewünschte Reaktionsprodukt fassen zu können; andernfalls entstand an Stelle des Dibenzalphthalans das 2-Phenyl-3-benzyl-indon (IV).) Die weitere Verarbeitung geschah in der von WEISS und ALBERTI⁴ angegebenen Weise, wobei die schon bekannten leichten, schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 159° erhalten wurden. Ausbeute 30 g.

Bromierung des Dibenzalphthalans.

Eine Aufschlammung von 30 g Dibenzalphthalan in kaltem Eisessig versetzten wir tropfenweise unter Eiskühlung und mechanischer Rührung mit einer Lösung von 25.5 cm³ Brom in 150 cm³ Eisessig. Hierbei trat alsbald intensive Grünfärbung auf, die nach kurzer Zeit in Dunkelbraun umschlug. Bei weiterem Zufießen des Brom-Eisessigs verschwand der Bodenkörper, wobei Aufhellung eintrat und schließlich in großer Menge farblose Kristalle ausfielen. Nach einigem Stehen wurden diese abgesaugt, mit kaltem Eisessig gewaschen und aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Zersetzungspunkt 114°. Ausbeute 60 g.

o-Phenylen-bis-(phenylglyoxal) (V).

Wir erhitzen ein Gemenge von 60 g Bromprodukt und 200 cm³ Alkohol in einem geräumigen Einschmelzrohr einen Tag lang im Wasserbad, wobei eine braunrote Lösung entstand und sich gleichzeitig eine geringe Menge eines dunklen Öles abschied. Der nach dem Erkalten in ein Becherglas gebrachte Rohrinhalt wurde zwecks Lösung des abgeschiedenen Öles erhitzt. Nach einigem Stehen schieden sich goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 137—139° ab. Ausbeute 17 g.

⁴ Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 224, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1931, S. 652.

Dichlor-bis-(dichlorbenzyl)-phthalan (III).

In eine Aufschlammung von 1 g Dibenzalphthalan in kaltem Eisessig leiteten wir unter Kühlung trockenes Chlor ein. Das Gemenge färbte sich zunächst hell-, dann dunkelgrün, schließlich entstand eine braune Lösung, die in reichlicher Menge farblose Kristalle abschied. Diese wurden abgesaugt und aus Eisessig umgelöst, wobei sich Drusen farbloser Prismen bildeten, die bei 242—248° schmolzen.

0.1410 g Substanz gaben 0.2686 g CO₂ und 0.0377 g H₂O

0.1134 g „ „ 0.1916 g AgCl.

Ber. für C₂₂H₁₄OCl₆: C 52.09, H 2.78, Cl 41.97 %.

Gef.: C 52.17, H 2.99, Cl 41.80 %.

Umlagerung des Dibenzalphthalans zum
2-Phenyl-3-benzyl-indon (IV).

0.7 g resublimiertes Jod wurden in 120 cm³ Eisessig mit 3.9 g Dibenzalphthalan vermischt und das Gemenge unter häufigem Umschütteln stehengelassen, wobei vollständige Auflösung des Bodenkörpers eintrat. Nach Zufügen von Wasser und etwas schwefliger Säure filtrierten wir die ausgeschiedene organische Substanz ab und kristallisierten sie aus Eisessig um. Die orangegelben Kristalle schmolzen bei 130—133°. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem 2-Phenyl-3-benzyl-indon ergab keine Depression.

0.1178 g Substanz gaben 0.3826 g CO₂ und 0.0523 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₆O: C 89.15, H 5.45 %.

Gef.: C 88.58, H 4.97 %.

Überführung des Tetrabromproduktes in das
2,3-Diphenyl-1,4-dioxynaphthalin (VI).

In eine Lösung von 6.5 g Tetrabromprodukt in 170 cm³ Eisessig wurden in kleinen Portionen 2.5 g Zinkspäne eingetragen. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen der Lösung verdampften wir den Großteil des Lösungsmittels im Vakuum auf dem Wasserbade und gossen den Rückstand in Wasser. Beim Umkristallisieren der ausgeschiedenen Substanz aus Eisessig erhielten wir farblose dünne Blättchen, die bei 220° weich wurden und sich zwischen 236—243° verflüssigten.

0.1255 g Substanz gaben 0.3857 g CO₂ und 0.0599 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₆O₂: C 84.58, H 5.16 %.

Gef.: C 83.82, H 5.34 %.

Bei längerem Erhitzen des Hydrochinons in Eisessig unter Luftzutritt zeigte es sich, daß es zum Teil in das 2,3-Diphenyl-1,4-naphthochinon (VII) überging, was schon an der Verfärbung der Lösung zu sehen war. Wurde nach dem Erkalten der Lösung das abgeschiedene Hydrochinon abfiltriert und die Mutterlauge mit Wasser verdünnt, so ergaben sich gelbe Flocken, die, nach dem Absaugen und Trocknen aus Eisessig umkristallisiert, die derben Kristalle des 2,3-Diphenyl-1,4-naphthochinons vom Schmelzpunkt 136—139° lieferten.

In der gleichen Weise behandelt ging auch das Dichlor-bis-(dichlorbenzyl)-phthalan in das 2,3-Diphenyl-1,4-dioxy-naphthalin über.

Oxydation des 2,3-Diphenyl-1,4-dioxy-naphthalins zum 2,3-Diphenyl- α -naphthochinon (VII).

1 g 2,3-Diphenyl-1,4-dioxy-naphthalin wurde in Eisessiglösung mit 0.3 g Natriumbichromat (gelöst in wenig Wasser und Eisessig) versetzt und 12 Stunden stehengelassen. Die braune Lösung schied beim Eingießen in Wasser gelbe Flocken ab, die aus Eisessig in derben gelben Kristallen ausfielen. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit reinem 2,3-Diphenyl-1,4-naphthochinon lagen bei 136—139°.

2,3-Diphenyl-1,4-diazetyldioxy-naphthalin (VIII).

Zu einer wiedererkalteten Lösung von 3 g *o*-Phenylen-bis(phenylglyoxal) in 11.4 cm³ Essigsäureanhydrid gaben wir unter Kühlung 3.8 cm³ Eisessig und 1.8 cm³ konzentrierte Schwefelsäure, hierauf unter Vermeidung zu starker Erwärmung 2.28 g Zinkstaub in kleinen Portionen. Nach halbstündigem Stehen, wobei keine Veränderung der roten Lösungsfarbe zu sehen war, erhitzen wir das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Die Lösung färbte sich dunkler und über dem Zinkstaub erschien eine weiße Substanz. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids über Nacht stehengelassen, dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde erschöpfend mit Äther extrahiert, wobei sich schon bei der Konzentrierung der siedenden Lösung schöne farblose Nadeln abschieden. Die nach dem Ver-

treiben des Lösungsmittels verbleibenden Kristalle lösten wir aus Eisessig um. Farblose derbe Prismen vom Schmelzpunkt $200-202^{\circ}$

0.1372 g Substanz gaben 0.3941 g CO_2 und 0.0614 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4$: C 78.75, H 5.08%.

Gef.: C 78.34, H 5.01%.

$\frac{1}{2}$ g des azetylierten Produktes erhitzen wir mit 20 cm^3 verdünnter Salzsäure im Einschmelzrohr 1 Tag auf 150° . Nach dem Eingießen in Wasser wurde die abgeschiedene amorphe farblose Substanz abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Blättchen, die bei 220° weich wurden und sich bei $236-243^{\circ}$ verflüssigten. Eine Mischung mit dem aus dem Tetrabromprodukt erhaltenen Naphthohydrochinon schmolz bei derselben Temperatur.

Destillation des 2,3-Diphenyl-1,4-dioxy-naphthalins mit Zinkstaub.

Beim Erhitzen eines innigen Gemenges von 2 g Diphenyldioxynaphthalin und überschüssigem Zinkstaub im Glasrohr unter Durchleiten von Wasserstoff schied sich in der Vorlage ein weißer Körper ab, während im Rohr ein zähes rotes Öl zurückblieb. Die in Benzol aufgenommenen organischen Substanzen wurden nach dem Vertreiben des Lösungsmittels aus Alkohol umgelöst. Beim Erkalten fiel ein rotbrauner Körper in Blättchen aus, der, mehrfach aus Alkohol gereinigt, bei $133-136^{\circ}$ schmolz.

0.1183 g Substanz gaben 0.3750 g CO_2 und 0.0511 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_3$: C 87.09, H 4.98%.

Gef.: C 86.45, H 4.83%.

Bei geringem Einengen der Mutterlauge erhielten wir die farblose Komponente des Zinkstaubdestillationsproduktes in Form von derben Kristallen vom Schmelzpunkt $128-130^{\circ}$. Der Mischschmelzpunkt mit reinem 2,3-Diphenyl- α -naphthol (X) zeigte keine Depression.

3.498 mg Substanz gaben 11.419 mg CO_2 und 1.684 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}$: C 89.15, H 5.45%.

Gef.: C 89.03, H 5.39%.

Zerlegung der Molekülverbindung $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_3$.

0.1 g der Verbindung wurden mit alkoholischem Kali einige Minuten gekocht. Der abfiltrierte unlösliche Anteil ergab, aus Eisessig umkristallisiert, gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 136 bis 139° , die sich mit dem 2,3-Diphenyl- α -naphthochinon (VII) als identisch erwiesen.

Das alkalische Filtrat schied beim Ansäuern gelbliche amorphe Flocken ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, in allen Eigenschaften mit dem 2, 3-Diphenyl- α -naphthol übereinstimmten.

Molekülverbindung $C_{44}H_{30}O_3$ (IX).

Äquimolare Mengen von 2, 3-Diphenyl- α -naphthol und 2, 3-Diphenyl- α -naphthochinon erhitzen wir in Eisessiglösung einige Minuten zum Sieden. Beim Erkalten kristallisierte die Molekülverbindung in rotbraunen Blättchen vom Schmelzpunkt 133—136°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem rotbraunen Körper, der bei der Zinkstaubdestillation des 2, 3-Diphenyl-1, 4-dioxy-naphthalins erhalten wurde, zeigte die Identität beider Verbindungen an.

2, 3-Diphenyl-4-nitroso-1-naphthol (XII).

Zu einer aus 3 cm^3 absolutem Alkohol und 0.15 g Natrium bereiteten Lösung von Natriumäthylat fügten wir 0.75 g 2, 3-Diphenyl- α -naphthol und 0.7 g Amylnitrit und ließen das Gemenge 24 Stunden stehen, wobei sich ein rotbrauner Kristallbrei bildete. Nach dem Absaugen schlug seine Farbe beim Waschen mit Äther in Grün um. Die Lösung in Alkohol schied auf Zusatz von Wasser und Salzsäure gelbe Flocken ab, die, aus Xylol umkristallisiert, bei 193° unter Zersetzung schmolzen.

3.914 mg Substanz gaben 11.628 mg CO_2 und 1.669 mg H_2O
4.022 mg „ „ 0.149 cm^3 N bei 751 mm und 21°.

Ber. für $C_{22}H_{16}O_2N$: C 81.20, H 4.65, N 4.31 %.

Gef.: C 81.03, H 4.77, N 4.25 %.

Diphenylphthalankarbonsäure (XIII).

Eine nahezu gesättigte Lösung von 17 g *o*-Phenylen-bis-(phenylglyoxal) in heißem Alkohol wurde mit einer Lösung von 34 g Kaliumhydroxyd in 340 cm^3 Alkohol vereinigt und 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Dabei verstärkte sich die bereits anfangs zutage tretende Braunfärbung; nach einiger Zeit war eine geringe Abscheidung eines festen dunkelbraunen Körpers (*a*) zu bemerken. Sein Filtrat versetzten wir mit zirka $\frac{1}{2}$ l Wasser, wobei neuerdings eine geringe braune Abscheidung (*b*) erfolgte; davon wurde wieder abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert. Die geringe Menge an brauner Substanz (*c*), die dabei ausflockte, entfernten wir gleichfalls durch Absaugen. Die nunmehr resultierende klare Lösung engten wir auf dem Wasserbade soweit ein, bis der Alkohol größtenteils vertrieben war; dabei fiel ein farbloses Pro-

dukt aus, das nach dem Trocknen aus Alkohol oder Eisessig in farblosen flachen Nadeln kristallisierte. Schmelzpunkt 200 bis 202° unter Rotfärbung. Ausbeute 6 g.

0·1273 g Substanz gaben 0·3706 g CO₂ und 0·0594 g H₂O.

Ber. für C₂₁H₁₆O₃: C 79·71, H 5·10%.

Gef.: C 79·40, H 5·22%.

Die oben erwähnte Abscheidung *a* gab an Äther einen gelben Körper ab, der sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als unverändertes *o*-Phenylen-bis-(phenylglyoxal) erwies.

Die Fällungen *b* und *c* behandelten wir mit kaltem Benzol; der Rückstand ergab, aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert, Diphenylphthalankarbonsäure.

Diphenylphthalankarbonsäuremethylester (XIV).

In eine absolut-ätherische Lösung von 1 g Säure wurde Diazomethan (bereitet aus 3 g Nitrosomethylurethan) eingeleitet. Nach 12stündigem Stehen wurde die gelbe Lösung zur Vervollständigung der Reaktion 1 Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Den nach dem Abdunsten des Äthers verbleibenden Rückstand lösten wir zuerst aus absolutem Methylalkohol, dann aus Xylol mehrmals um. Die farblosen derben Prismen zeigten den Schmelzpunkt 197°. Ein Mischschmelzpunkt mit Diphenylphthalankarbonsäure lag um 26° tiefer.

3·070 mg Substanz gaben 9·035 mg CO₂ und 1·530 mg H₂O

5·271 mg „ „ 3·515 mg AgJ.

Molekulargewichtsbestimmung nach PIRSCH:

0·925 mg Substanz in 10·490 mg Pinendibromid Depr. 22·0°.

Ber. für C₂₂H₁₈O₃: C 79·97, H 5·50, OCH₃ 9·40%; M 330.

Gef.: C 80·26, H 5·58, OCH₃ 8·81%; M 324.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diphenylphthalankarbonsäure.

3 g reine Säure erhitzen wir mit 100 cm³ Essigsäureanhydrid 5 Stunden zum Sieden und destillierten das Lösungsmittel auf dem Wasserbad im Vakuum zur Gänze ab. Der rote Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert.

In einem Falle schied sich aus dieser Lösung nach längerem Stehen ausschließlich ein rotes Produkt ab, das, abgesaugt, getrocknet und aus Eisessig mehrmals umkristallisiert, sich als Diphenylindon vom Schmelzpunkt 151° erwies.

0·1190 g Substanz gaben 0·3888 g CO₂ und 0·0554 g H₂O.

Ber. für C₂₁H₁₄O: C 89·33, H 5·00 %.

Gef.: C 89·11, H 5·21 %.

Die alkoholische Mutterlauge wurde weiter längere Zeit stehengelassen; dabei (schneller beim Anreiben) fiel ein Gemenge von roter und gelber Substanz aus. Aus dessen Lösung in heißem Ligroin resultierte beim Erkalten nur ein gelblicher Körper, der bei öfterem Umlösen aus Eisessig farblose derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 176° (unter Gasentwicklung) lieferte. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt Grünfärbung auf.

3·844 mg Substanz gaben 10·680 mg CO₂ und 1·775 mg H₂O.

Ber. für C₂₁H₁₆O₄: C 75·87, H 4·85 %.

Gef.: C 75·77, H 5·17 %.

Das Produkt war in wässriger Kalilauge auch beim Erhitzen unlöslich, ziemlich leicht dagegen in heißer alkoholischer. Diese Lösung veränderte sich nicht bei Zusatz von Wasser, Salzsäure verursachte eine dichte flockige Fällung.

In einem anderen Falle schied sich aus der alkoholischen Lösung des Einwirkungsproduktes von Essigsäureanhydrid auf Diphenylphthalankarbonsäure beim Erkalten ausschließlich ein gelbes Produkt ab, das, wie oben angegeben, weiter gereinigt wurde. Schmelzpunkt 176°.

Die Mutterlauge davon lieferte bei längerem Stehen (oder Anreiben) wieder ein gelb-rotes Gemenge, dessen Lösung in heißem Ligroin diesmal jedoch ausschließlich das rote Diphenylindon auskristallisieren ließ.

Beim Erhitzen der Diphenylphthalankarbonsäure XIII im Vakuum ging bei 18 mm Hg von 265—275° ein rotes Öl über, das aus Alkohol rote Kristalle lieferte, die bei 149—150° schmolzen und mit reinem Diphenylindon gemengt sich bei der gleichen Temperatur verflüssigten. Aus dem Destillationsrückstand ließ sich keine kristallisierte Substanz gewinnen.

Diphenylhomophthalid (XVII).

Auf 1·5 g Diphenylphthalankarbonsäure, gelöst in 10 cm³ Eisessig, wurden 0·6 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1·7) und 0·6 g roter Phosphor 1 Stunde bei Siedehitze einwirken gelassen. Nach dem Abfiltrieren des Phosphors verdünnten wir die Lösung mit Wasser, wobei ein amorpher Niederschlag ausfiel. Dieser lieferte, abgesaugt und getrocknet, beim Umkristallisieren

aus Alkohol oder Eisessig farblose Prismen vom Schmelzpunkt 166°. Ausbeute 0·7 g.

0·1216 g Substanz gaben 0·3743 g CO₂ und 0·0552 g H₂O.

Ber. für C₂₁H₁₆O₂: C 83·96, H 5·37%.

Gef.: C 83·95, H 5·08%.

Die Substanz war in wässriger Lauge beim Erwärmen löslich; beim Zusatz von Salzsäure resultierte wieder das Diphenylhomophthalid.

Reduktion der *o*-Benzoylbenzilsäure zum Diphenylhomophthalid.

Unter den gleichen Bedingungen, wie sie bei der Reduktion der Diphenylphthalankarbonsäure zur Anwendung gelangten, wurden 0·5 g *o*-Benzoylbenzilsäure, gelöst in 7 cm³ Eisessig, der Reduktion durch 0·6 g Jodwasserstoffsäure ($d = 1·7$) und 0·6 g roten Phosphor unterworfen. Bei der gleichen Aufarbeitung erhielten wir durch Zusatz von Wasser ein farbloses amorphes Produkt, das nach dem Absaugen und Trocknen aus Alkohol oder Eisessig in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 166° kristallisierte.

3·498 mg Substanz gaben 10·802 mg CO₂ und 1·649 mg H₂O.

Ber. für C₂₁H₁₆O₂: C 83·96, H 5·37%.

Gef.: C 84·22, H 5·28%.