krystallisiren aus benzolhaltigem Alkohol die charakteristischen Prismen vom Schmelzp. 233,5° lieferte. Die Ausbeute betrug 75 pC.

0,2019 g gaben 0,6730 CO₂ und 0,1005 H₂O.

0,4900 g „ 15,3 ccm Stickgas bei 19° und 766 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	90,86	90,90
H	5,48	5,53
N	3,66	3,99

Wahrscheinlich hat sich zunächst ein öliges Dioxim gebildet, das dann bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff in salzsaures Hydroxylamin, Wasser und das $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -Tetraphenylpyridin gespalten wurde.

V. Ueber einige Derivate des Benzaldiacetophenons, namentlich das 1,2,4-Triphenylcyklopentan;

von *Frank H. Newmann*.

(Aus der Dissertation Leipzig 1898.)

Das im Jahre 1896 von Kostanecki und Rossbach¹⁹⁾ dargestellte, bei 85° schmelzende *Benzaldiacetophenon* gehört ebenfalls zu den 1,5-Diketonen, deren Reduction zu einem Pinakon und darauf zu 1,2,4-Triphenylcyklopentan vorauszusehen war.

1. *Reduction zu dem Pinakon.* Erhitzt man seine Lösung in der 50fachen Menge Eisessig fünf bis sechs Stunden lang mit allmählich in grossem Ueberschusse hinzugefügtem Zinkstaub auf dem Wasserbade und filtrirt die heisse Lösung zu einem grossen Ueberschusse kalten Wassers, so scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der zur Entfernung der Essigsäure in Alkohol gelöst und abermals mit Wasser gefällt wird. Sein Gewicht ist dem des angewendeten Benzaldiacetophenons fast genau gleich. Durch viermaliges Um-

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1493.

krystallisiren aus siedendem Petroläther wurde das Reductionsproduct in asbestglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 142° erhalten. Aus den Mutterlaugen konnten noch gewisse Mengen derselben Krystalle, aber ausser etwas unverändertem, bei 85° schmelzendem Benzaldiacetophenon kein zweiter Körper isolirt werden.

Bei der Analyse gaben:

I. 0,1669 g 0,5120 CO_2 und 0,1007 H_2O .

II. 0,1616 g 0,4938 CO_2 „ 0,0989 H_2O .

Die Zusammensetzung entspricht demnach der des nach der Gleichung

erwarteten Pinakons $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$, und nicht der des möglicherweise auch gebildeten doppelt secundären Alkohols

	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2$	I.	II.
C	83,13	83,63	83,66	83,34
H	7,23	6,67	6,70	6,80
O	9,64	9,70	—	—

Es liegt demnach ein 1,2,4-Triphenylcyklopentan-1,2-diol vor. Dieses löst sich leicht in Aceton, Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem Benzol und Petroläther. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe zu einer prachtvoll gelbgrün fluorescirenden Flüssigkeit.

2. Abspaltung von Wasser aus dem Pinakon. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung des Pinakons mit etwas concentrirter Salzsäure tritt schon nach wenigen Minuten Wasserabspaltung unter Abscheidung des ungesättigten cyklischen Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{23}\text{H}_{18}$ ein²⁰⁾:

²⁰⁾ Vergl. vorstehende Mittheilung von Carpenter, 4.

der sich beim Erkalten der Lösung in gelblichen Nadeln abscheidet, dessen Schmelzpunkt bei 149° liegt und durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist nicht verändert wird.

Die Analyse ergab:

- I. 0,2003 g gaben 0,6884 CO_2 und 0,1148 H_2O .
 II. 0,2047 g „ 0,7023 CO_2 „ 0,1106 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{23}\text{H}_{15}$	I.	II.
C	93,88	93,73	93,57
H	6,12	6,37	6,00

In kaltem Alkohol ist der Körper, das *1,2,4-Triphenylcyklopentadien*, fast gar nicht, in heissem immerhin schwer löslich, während er von Aether und Schwefelkohlenstoff leicht aufgenommen wird. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit prachtvoller, gelbgrüner Fluorescenz.

Sehr bequem liess sich die Wasserabspaltung auch durch Erhitzen des Pinakons mit entwässerter Oxalsäure, bis letztere grösstentheils verdampft war, durchführen. Der gelben Masse wurde durch kalten Alkohol die unveränderte Säure entzogen und der Rückstand aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so die gleichen gelben, bei 149° scharf schmelzenden Nadeln des Triphenylcyklopentadiens, die sich in Schwefelsäure mit der beschriebenen Fluorescenz lösten, erhalten.

Vermischt man die Schwefelkohlenstofflösungen von einem Molekül Triphenylcyklopentadien und zwei Molekülen Brom mit einander, so tritt selbst in der Kälte sofort lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein, indem sich die Flüssigkeit in kurzer Zeit hellgelb färbt. Beim Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine gelbe, bromhaltige Krystallmasse, die aus heissem Alkohol in ebenso gefärbten, in Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 157° leicht constant wird.

- I. 0,1155 g gaben 0,2581 CO_2 und 0,0397 H_2O .
 II. 0,1160 g „ nach Carius 0,0958 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{23}H_{16}Br_2$	I.	II.
C	61,06	60,94	—
H	3,54	3,82	—
Br	35,40	—	35,14

Die Verbindung ist daher ein *dibromsubstituirtes*, und zwar wahrscheinlich das *3,5-Dibrom-1,2,4-triphenylcyklopentadien*,

3. *Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Pinakon und den ungesättigten Kohlenwasserstoff.* Bei Temperaturen bis 150° wird das Pinakon durch Jodwasserstoffsäure nur unter Wasserabspaltung in das Triphenylcyklopentadien vom Schmelzp. 149° übergeführt, welches jedoch bei höheren Temperaturen zu *1,2,4-Triphenylcyklopentan* reducirt wird,

Letzteres wird demnach gleich gut aus dem Pinakon wie aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff gewonnen, wenn man diese Verbindungen im Einschmelzrohre mit etwa dem gleichen Gewicht rothen Phosphors und der acht- bis zehnfachen Menge destillirter Jodwasserstoffsäure 12 Stunden lang auf 160 — 170° erhitzt. Wird der erkaltete Röhreninhalt mit Wasser und darauf bis zur völligen Entfärbung mit wässriger Schwefligsäure versetzt, so scheidet sich ein Oel ab. Die ätherische Lösung desselben hinterlässt nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz beim Abdunsten im trocknen Luftstrome wieder ein fast farbloses Oel. Dasselbe besass, als es bis zur Gewichtsconstanz im Exsiccator gehalten worden war, bereits sehr annähernd die Formel des *Triphenylcyklopentans*, denn es gaben:

0,1545 g 0,5208 CO₂ und 0,1085 H₂O.

	Berechnet für C ₂₃ H ₂₂	Gefunden
C	92,62	91,93
H	7,38	7,80

Es destillirt bei vermindertem Luftdruck unverändert und wurde durch zweimaliges Rectificiren bei 50 mm Druck als sehr hell gelbliches Oel vom Siedep. 285° erhalten. Beim Analysiren dieses Oeles gaben:

I. 0,1258 g 0,4259 CO₂ und 0,0818 H₂O.

II. 0,1071 g 0,3627 CO₂ „ 0,0724 H₂O.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	92,62	92,33	92,36
H	7,38	7,23	7,51

Von heissem Alkohol wird die Verbindung gelöst, beim Erkalten wieder ölförmig und fast vollständig abgeschieden. Von Aether, Petroläther und Benzol wird sie leicht aufgenommen. Nach mehrwöchigem Stehen beginnt sie zarte, radial gruppirte Nadelchen abzuscheiden, deren Menge langsam zunimmt, indessen selbst nach Monaten nur einen sehr geringen Betrag ausmacht.

Es scheint, als ob der krystallinische Antheil eines der beiden möglichen geometrisch Isomeren wäre. Die Entscheidung über diese Frage wird nur durch Herstellung grosser Mengen gelöst werden können.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldiacetophenon.
In ähnlicher Weise wie das Diphenyldibenzoylpropan Carpenter's²¹⁾ wird auch das Benzaldiacetophenon durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in ein Pyridinderivat, das α, α', γ -Triphenylpyridin übergeführt:

²¹⁾ Siehe vorhergehende Mittheilung.

Auch von freiem Hydroxylamin wird das Diketon in alkalischer Lösung verwandelt. Anders wie bei den Carpenter'schen Versuchen, bei denen nur ein öliges Oximderivat erhalten wurde, lassen sich von dem Benzaldiacetophenon jedoch ein Mono- und ein Dioxim isoliren, welche durch Salzsäure ebenfalls in den Pyridinkörper übergeführt werden.

Schon bei sechsstündigem Kochen der alkoholischen Lösung des Benzaldiacetophenons mit *Hydroxylaminchlorhydrat* am Rückflusskühler, schneller noch beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 150° findet die Umsetzung statt. Es scheiden sich grosse, anfangs röthlich gefärbte, durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol aber leicht farblos und rein werdende Prismen ab, welche scharf bei $137,5^{\circ}$ schmelzen. Sie stellen das α, α', γ -*Triphenylpyridin* dar. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

- I. 0,3364 g gaben 14,10 ccm Stickgas bei 17° und 771 mm Druck.
 II. 0,3142 g „ 13,10 ccm Stickgas bei $17,5^{\circ}$ und 757,5 mm Druck.
 III. 0,2322 g „ 0,7635 CO_2 und 0,1142 H_2O .

Berechnet für		Gefunden		
	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}$	I.	II.	III.
C	89,90	—	—	89,67
H	5,54	—	—	5,46
N	4,56	4,94	4,83	

Die Verbindung löst sich kaum in kaltem Alkohol, reichlich in heisser Salzsäure, aus der sie sich beim Erkalten unverändert, also nicht mit Chlorwasserstoff verbunden, wieder abscheidet. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie zu blau fluorescirender Flüssigkeit aufgenommen.

Mit freiem *Hydroxylamin* liefert das Benzaldiacetophenon ein Mono- und ein Dioxim, die — meist neben einander gebildet — durch Benzol getrennt werden können.

Wendet man auf ein Molekül des Diketons nur ein Molekül salzsaures Hydroxylamin und die entsprechende Menge Soda an, so vollendet sich die Umsetzung bei etwa fünfstündigem

Erhitzen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade. Der sodann durch Eingiessen in Wasser entstandene Niederschlag wird aus wenig warmem Benzol in feinen, farblosen, bei 144° schmelzenden Nadeln erhalten, die etwa die Hälfte des Gewichtes ausmachen, während die andere Hälfte grösstentheils aus unverändertem Diketon besteht.

Erwärmt man dagegen ein Molekül des letzteren mit zwei Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Soda, so ist das durch Wasser gefällte Product zum grössten Theile selbst in siedendem Benzol schwer löslich. Es scheiden sich dann aus demselben ebenfalls Nadeln ab, die nach wiederholtem Umkrystallisiren scharf bei $163,5^{\circ}$ schmelzen, während sich aus der Mutterlauge die Nadeln vom Schmelzpunkt 144° isoliren lassen. Bei Anwendung von vier Molekülen Hydroxylamin endlich erhält man fast nur die Verbindung vom Schmelzp. $163,5^{\circ}$.

Die bei 144° schmelzenden Nadeln sind das *Monoxim* des *Benzaldiacetophenons*,

denn sie lieferten bei der Analyse auf diese Formel führende Werthe.

I. 0,1251 g gaben 0,3676 CO_2 und 0,0701 H_2O .

II. 0,1423 g „ 0,4185 CO_2 „ 0,0799 H_2O .

III. 0,1834 g „ 7,1 cem Stickgas bei 16° und 751,5 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	80,47	80,14	80,20	—
H	6,12	6,22	6,24	—
N	4,08	—	—	4,46

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol und in Aceton. Durch Kochen mit wässriger Salzsäure wird sie in Hydroxylamin und Benzaldiacetophenon

gespalten. Sättigt man ihre durch Eis und Kochsalz gekühlte Benzollösung mit Chlorwasserstoffgas, so bildet sich unter Wasserabspaltung das oben beschriebene *Triphenylpyridin*,

Dasselbe bleibt beim Verdampfen des Benzols als Oel zurück, welches mit Alkohol übergossen krystallinisch erstarrt und aus letzterem in den bei 137,5° schmelzenden Nadeln erhalten wird.

I. 0,1548 g gaben 0,5095 CO₂ und 0,0780 H₂O.

II. 0,3315 g „ 13,5 ccm Stickgas bei 16° und 754,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₂₃ H ₁₇ N	I.	II.
C	89,90	89,76	—
H	5,54	5,59	—
N	4,56	—	4,71

Das zweite, bei 163,5° schmelzende, selbst in siedendem Benzol und in Alkohol schwer lösliche, in Aether unlösliche Product ist das *Dioxim des Benzaldiacetphenons*,

I. 0,1112 g gaben 0,3147 CO₂ und 0,0638 H₂O.

II. 0,1105 g „ 0,3129 CO₂ „ 0,0629 H₂O.

III. 0,2495 g „ 17,70 ccm Stickgas bei 22° und 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₂	I.	II.	III.
C	77,10	77,18	77,22	—
H	6,14	6,37	6,32	—
N	7,82	—	—	7,99

Ueber die Reductionsproducte des Benzamarons werde ich in Kürze Genaueres berichten können. Dieses wird zunächst zu dem Pinakon

reducirt, welches in zwei Isomeren zu entstehen scheint, von denen das schwer lösliche Hauptproduct bei 241—242° schmilzt. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird es in farblose, blattartige Krystalle verwandelt, die bei 145° schmelzen und einer Substanz angehören, die bei der Verbrennung Werthe lieferten, welche annähernd der Formel des Pentaphenylcyklopentans, $C_{35}H_{30}$, entsprechen. J. Ws.

(Geschlossen am 21. September 1898.)