IV. Ueber das 1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenylpropan und seine Reduction bis zum Tetraphenylcyklopentan;

von *Harold Carpenter.*

(Aus der Dissertation Leipzig 1898.)

1. Das Diketon: *1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenylpropan.* Versetzt man eine Lösung von zwei Molekülen sorgfältig gereinigtem Desoxybenzoin in der 20fachen Menge absolutem Alkohol mit einem Molekül Formaldehyd in 40procentiger, wässriger Lösung und fügt darauf zwei Moleküle Aetzkali, in der 20fachen Menge 80procentigem Weingeist gelöst, hinzu, so tritt alsbald schwache Färbung, dann Trübung der zweckmässig durch Einstellen in Wasser kühl gehaltenen Flüssigkeit ein, und im Verlaufe von 24 Stunden finden sich Boden und Wandungen des Gefässes mit einer Kruste farbloser Krystalle bedeckt, deren Gewicht nach dem Absaugen, Auswaschen mit etwas Alkohol, Abpressen und Trocknen fast gleich demjenigen des angewendeten Desoxybenzoin's ist. Die Masse wird dann entweder aus siedendem, 90procentigem Alkohol oder zuletzt aus 85procentiger Essigsäure und noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt, worauf sie rein ist und bei 145,5—146,5° schmilzt.

Besonders schön und in beträchtlicher Grösse krystallisirt die neue Verbindung bei langsamem Verdunsten ihrer ätherischen Lösung. Nach von Herrn Henderson im hiesigen mineralogischen Institute ausgeführten Bestimmungen treten an den kräftig entwickelten, stark lichtbrechenden Krystallen von monoklinem Habitus namentlich die vier Prismenflächen, die vordere obere rechte und die linke untere hintere Achtelpyramide auf, doch finden sich meist auch noch andere Flächen mit diesen combinirt.

In Wasser, wässriger und alkoholischer Natron- und Kalilauge ist der Körper unlöslich, äusserst schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Ligroin. Die alkoholische Lösung wird

durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung leicht unter allmählichem Eintritt einer schön tiefrothen Färbung.

Die Analyse bestätigte die Vermuthung, dass die neue Verbindung das nach der Gleichung

entstehende 1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenylpropan sei.

Es lieferten

- I. 0,1023 g 0,3223 CO₂ und 0,0551 H₂O.
 II. 0,1160 g 0,3658 CO₂ „ 0,0626 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	I.	II.
C	86,14	85,92	86,00
H	5,94	5,98	6,00
O	7,92	—	—

So oft die Darstellung unter den geschilderten Vorsichtsmaassregeln wiederholt wurde, stets gab sie eine vorzügliche Ausbeute, zwischen 85 und 90 pC. an reiner Verbindung. Kleine Mengen derselben lassen sich noch aus den alkalischen Rohmutterlaugen gewinnen, wenn man diese nach dem Neutralisiren zur Trockne verdunstet und mit Wasser auszieht. Krystallisirt man den Rückstand aus heissem, absoluten Alkohol um, so erhält man noch drei bis vier Procent des reinen Diketons und aus den Mutterlaugen eine sehr geringe Menge eines Oels. Bei Verwendung von nur destillirtem, nicht aber bis zum Schmelzpunkt 55° umkrystallisirtem Desoxybenzoin jedoch wird die Ausbeute an Diketon beträchtlich — bis auf 50 pC. — herabgedrückt.

2) Das 1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenylpropan ist structurisomer mit dem von Knoevenagel und Schmidt¹⁵⁾ entdeckten Desoxybenzoinbenzylidenacetophenon,

¹⁵⁾ Diese Annalen 281, 49.

dessen Schmelzpunkt bei 189°, also 43° höher liegt.

2. *Reduction des Diketons zu Pinakon.* Nimmt man die Reduction des 1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenylpropan in eisessigsaurer Lösung mit Zinkstaub vor, so erhält man in fast theoretischer Ausbeute nur ein einziges Pinakon: das bei 138° schmelzende 1,2,3,5-Tetraphenylcyclopentan-1,2-diol,

In alkalischer Flüssigkeit dagegen entsteht neben diesem, in freilich sehr geringen Mengen, noch ein Isomeres, das sich erst zwischen 239° und 240° verflüssigt. Beide zusammen in- dessen werden der Menge nach weit übertroffen durch harz- artige Condensationsproducte von wahrscheinlich sehr hohen Molekulargewichten.

a) Zur Darstellung des ersten Körpers erhitzt man eine Lösung von einem Theil des Diketons in 60 Theilen Essig- säure am Rückflusskühler zum Sieden, trägt im Verlaufe von acht Stunden drei Theile Zinkstaub in kleinen Portionen ein und kocht noch vier Stunden lang. Dann filtrirt man schnell vom Zink ab und vermischt die noch heisse Lösung mit 150 Theilen kaltem Wasser. Dabei scheidet sich ein weisser, anscheinend amorpher Niederschlag aus, der sich leicht auf dem Saugfilter sammeln und mit Wasser waschen lässt. Nachdem er dann an der Luft getrocknet ist, wird er aus siedendem Alkohol zweimal umkrystallisirt, worauf er den nun constant bleibenden Schmelzpunkt von 138° erreicht hat. Die Ausbeute beträgt 80 pC., kann aber durch weiteres Ausziehen des Zink- schlammes und Aufarbeiten der Mutterlaugen noch höher ge- bracht werden. Ein anderes Reductionsproduct daneben auf- zufinden ist mir trotz sorgfältigen Nachsuchens nicht geglückt.

Die Verbrennung der getrockneten Substanz lieferte die erwarteten, der Formel $C_{29}H_{26}O_2$ entsprechenden Werthe.

I. 0,1322 g gaben 0,4141 CO_2 und 0,0764 H_2O .

II. 0,1490 g „ 0,4675 CO_2 „ 0,0891 H_2O .

	Berechnet für $C_{29}H_{26}O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	85,72	85,43	85,57
H	6,40	6,42	6,64
O	7,88	—	—

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde im Beckmannschen Apparate nach der Siedepunktmethode ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Benzol, für welches die Constante zu 26,7 angenommen wurde.

Bei einer Menge des Lösungsmittels von 16,882 g

ergaben gelöste Substanz	1,2665 g	1,8619 g
eine Siedepunktserhöhung von	0,493°	0,716°
also ein Molekulargewicht von	406,3	410,7

was mit dem der Formel entsprechenden (406) fast genau übereinstimmt.

Das Pinakon *1,2,3,5-Tetraphenylcyclopentan-1,2-diol* unterscheidet sich von dem Diketon durch grössere Löslichkeit in allen organischen Flüssigkeiten. Es krystallisirt in Nadeln, die manchmal eine Länge von einem Centimeter erreichen und in der Regel an der einen Seite eine gerade aufgesetzte Endfläche, an der anderen dagegen zuspitzende Flächen zeigen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz sofort mit prachtvoller Eosinfärbung und bei genügender Verdünnung unter intensiver Fluorescenzerscheinung, die bei Wasserzusatz verschwindet. Von Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung nicht gefärbt.

b) Durch Natrium, welches man in kleinen Stückchen in eine auf Wasser oder Natriumcarbonatlösung geschichtete, ätherische Diketonlösung einträgt, wird gar keine reducirende Wirkung hervorgebracht. Dagegen wirkt Natriumamalgam auf die alkoholische, stets mit Kohlensäuregas gesättigt gehaltene Lösung ein.

Man wendet dabei zweckmässig einen Theil des Diketons auf 40 Theile 90procentigen Alkohol an, bringt die Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade auf 70° und trägt von Zeit zu Zeit, während ein ununterbrochener Kohlensäurestrom eingeleitet wird, fünfprocentiges Natriumamalgam in kleinen Stücken ein, so dass nach etwa acht Stunden 20 Theile desselben verbraucht sind. Man giesst dann das breiige Reaktionsgemisch vom Quecksilber ab in 100 Theile kaltes Wasser, sammelt den abgeschiedenen, etwas grauen Niederschlag auf dem Saugfilter, wäscht mit Wasser aus und krystallisirt ihn aus siedendem, 90 procentigem Weingeist um. Beim Erkalten scheidet sich zunächst ein Körper in kleinen, farblosen, seidenglänzenden, verfilzten Nadelchen ab, der einen sehr hohen Schmelzpunkt hat, in kaltem Alkohol fast unlöslich ist und schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von neun Theilen Weingeist und einem Theil Aceton den constant bleibenden Schmelzpunkt von 239—240° erreicht. Die Substanz selbst ist in siedendem, absolutem Alkohol ausserordentlich schwer löslich, leichter in Aceton, Aether und Benzol, doch lange nicht in dem Maasse, wie das bei 138° schmelzende Pinakon, dem sie übrigens isomer ist, da Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung genau die gleichen Werthe ergaben.

I. 0,1345 g gaben 0,4231 CO₂ und 0,0802 H₂O.

II. 0,1397 g „ 0,4387 CO₂ „ 0,0833 H₂O.

	Berechnet für C ₂₆ H ₂₆ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	85,72	85,79	85,64
H	6,40	6,62	6,62
O	7,88	—	—
In Benzol		12,5846 g	27,3969 g
gelöst gaben		0,6500 g	1,1762 g
eine Siedepunktserhöhung von		0,331°	0,285°
dennach das Molekulargewicht		416,7	402,2
statt 406.			

Eisenchlorid giebt keine Färbung. Schwefelsäure löst die Kryställchen langsam mit gelber Farbe, die erst sehr allmählich

in Eosinroth unter Hervortreten der Fluorescenz übergeht, wahrscheinlich, indem sich das hochschmelzende zunächst in das niedriger schmelzende Pinakon verwandelt.

Ohne Zweifel liegt hier ein *Allo-1,2,3,5-tetraphenylcyclopentan-1,2-diol* vor; es unterscheiden sich die beiden geometrischen Isomeren lediglich durch die andere Vertheilung der Phenyle oder Hydroxyle auf beiden Seiten der Ringebene.

Wird nach der Abscheidung des schwer löslichen Isomeren die alkoholische Lösung des Rohproductes eingedunstet, so krystallisirt das bei 138° schmelzende Pinakon heraus, das wie gewöhnlich gereinigt wird. Zuletzt folgen zähe Harze, welche zweifellos noch etwas der krystallinischen Verbindungen enthalten, da sie mit Schwefelsäure die Eosinfärbung, wenn auch bei weitem nicht so intensiv wie die Pinakone, geben. Die Menge der Harze macht gegen 70 pC., die des Pinakons vom Schmelzp. 138° etwa 30 pC., die des hochschmelzenden nur ein bis höchstens gegen fünf Procent der Producte aus. Von letzterem erhält man die höhere Ausbeute nur, wenn die Reduction, wie beschrieben, in der Wärme vorgenommen wird.

3. *Reduction des Pinakons durch Jodwasserstoff.* Die Reduction des bei 138° schmelzenden Pinakons zu dem *Tetraphenylcyclopentan*,

liess sich durch sechsständiges Erhitzen von je 3,5 g mit 8 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7 und 1,5 g rothem Phosphor auf 140—150° im zugeschmolzenen Glasrohre leicht durchführen. Beim Anschmelzen der Capillare zeigt sich nur schwacher Druck. Man spült den Inhalt mit Wasser in eine Schale, giesst die Flüssigkeit vom Rückstande ab, behandelt ihn zur Entfernung des Jods mit wässriger schwefliger Säure, löst ihn in Aether und filtrirt vom Phosphor ab. Die äthe-

rische Flüssigkeit hinterlässt ein zähes, noch bräunliches Oel, welches bei zweitägigem Stehen unter schwefliger Säure zu einer festen, farblosen Masse erstarrt. Diese kann aus lauwarmem, 90procentigem Alkohol umkrystallisirt werden und bildet dann radial verwachsene, farblose, glänzende Nadeln, deren constant bleibender Schmelzpunkt bei $80,5-81^{\circ}$ liegt.

Noch leichter erfolgt die Reduction, wenn man anderthalb Theile des Pinakons in 20 Theilen Eisessig löst und mit 4 g Jodwasserstoffsäure und 0,75 Theilen rothem Phosphor im Rohre auf $140-145^{\circ}$ erhitzt. Man erhält auf beiden Wegen etwas über 50 pC. an dem bei 81° schmelzenden Producte neben einem nicht erstarrenden Oele, das in den alkoholischen Mutterlaugen gelöst bleibt.

Die krystallinische Masse ist das gesuchte *Tetraphenylcyklopentan*. Bei der Analyse gaben

I. 0,1829 g 0,6234 CO_2 und 0,1145 H_2O .

II. 0,1737 g 0,5927 CO_2 „ 0,1086 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$	Gefunden	
		I.	II.
C	93,05	92,96	93,06
H	6,95	6,96	6,95

Eine siedendheiss gesättigte alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten das Tetraphenylcyklopentan in der Regel zunächst als farbloses Oel ab, das dann erst nach längerem Stehen fest und krystallinisch wird. Von den übrigen organischen Lösungsmitteln wird die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht, von concentrirter Schwefelsäure nicht gelöst.

Als das bei $239-240^{\circ}$ schmelzende Pinakon bei Abwesenheit von Eisessig genau in gleicher Weise mit Jodwasserstoff und Phosphor reducirt wurde, resultirten dieselben, bei $80,5^{\circ}$ bis 81° schmelzenden Nadeln, bei Anwendung der eisessigsauren Lösung jedoch nur eine geringe Menge eines farblosen Oels, das in keiner Weise zum Erstarren zu bringen war. Wird Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 angewendet, so wird bei 160° das Pinakon vollständig zerstört.

4. *Abspaltung von Wasser aus dem Pinakon vom Schmelzpunkt 138°.* Bei kürzerem, drei- bis vierstündigem Erhitzen des Pinakons mit Jodwasserstoffsäure wurde nicht der beschriebene Kohlenwasserstoff, sondern ein selbst in siedendem Alkohol sehr schwer löslicher, nach öfterem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol bei 177° schmelzender Körper erhalten, der in glänzenden Nadeln krystallisirt, welche unter dem Mikroskop als sechseitige Prismen erkannt werden.

Die gleiche Umwandlung erleidet das Pinakon, wenn seine Lösung in 75 Theilen Alkohol mit etwa 45 Theilen Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 etwa anderthalb Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Schon während des Siedens scheiden sich die Nadeln ab, die erst röthlich gefärbt sind, nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol-Benzol aber farblos in den charakterischen Formen und vom Schmelzp. 177° erhalten werden. Die Ausbeuten belaufen sich auf 25 pC. Aus der alkoholischen Lösung lässt sich etwa die Hälfte des Pinakons unverändert wieder gewinnen. Ein sehr langes Erhitzen mit der Salzsäure ist nicht rathsam, da dadurch zwar allmählich alles Pinakon umgewandelt, die Ausbeute an dem neuen Producte jedoch nicht wesentlich gesteigert wird.

In wenigen Minuten und mit quantitativ sehr gutem Erfolge lässt sich die gleiche Reaction durchführen, wenn man geschmolzene Oxalsäure auf das Pinakon einwirken lässt. Es ist dies das von Emil Fischer¹⁶⁾ zur Umwandlung der Pseudoharnsäure in Harnsäure angewendete Verfahren.

Zu 100 g in einem Glaskolben im Oelbade geschmolzener Oxalsäure wurden, als die Temperatur derselben 138° erreicht hatte, 2 g des Pinakons gefügt und dann unter öfterem Umschütteln das Erhitzen über freier Flamme fortgesetzt, bis — nach etwa vier Minuten — klare Lösung des Pinakons erfolgt war. Der Schmelzfluss war dann orangegelb geworden. Es

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2473.

wurde nun die Oxalsäure schnell unter Zersetzung verdampft, bis der Rückstand eben fest geworden war. Nach dem Erkalten wurde der gelben Masse die noch unveränderte Oxalsäure durch Weingeist entzogen und der weisse Rückstand aus siedendem Alkohol-Benzol umkrystallisirt. Die Ausbeute an den charakteristischen, scharf bei 177° schmelzenden Nadeln betrug jetzt stets mehr als 70 pC. vom Gewichte des angewendeten Pinakons.

Die Verbindung ist aus dem Pinakon durch Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden:

I. 0,1763 g gaben 0,6090 CO₂ und 0,0995 H₂O.

II. 0,1348 g „ 0,4652 CO₂ „ 0,0731 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₂₉ H ₂₂	I.	II.
C	94,05	94,21	94,12
H	5,95	6,27	6,03

Der neue Körper ist ohne Zweifel das *Tetraphenylcyclopentadiën*,

Er ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Aceton, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heissem Ligroïn und Eisessig, am leichtesten in Benzol. Von concentrirter Schwefelsäure wird er gelöst und zwar unter allmählichem Eintritte der gleichen prachtvollen Eosinfärbung, wie sie die Pinakone zeigen.

Wässrige Kaliumpermanganatlösung ist ohne Einwirkung auf die Benzollösung der Verbindung. Dagegen wird diese beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor im geschlossenen Rohre auf 140—150° in das *Tetraphenylcyclopentan* verwandelt,

welches zunächst als ein mit der Zeit erstarrendes Oel, beim Umkrystallisiren aber in radial verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 80,5—81° gewonnen wird. 1 g des ungesättigten Kohlenwasserstoffes lieferten so 0,61 g reines Tetraphenylcyclopentan.

Versetzt man eine Lösung von 1,15 g des Tetraphenylcyclopentadiëns in 60 g Schwefelkohlenstoff nach und nach mit einer ebensolchen Lösung von 1 g (zwei Molekülen) Brom, so tritt zunächst keine Entfärbung ein. Nach etwa einer Viertelstunde macht sich die Entwicklung vom Bromwasserstoff bemerkbar. Nach dreistündigem Stehen wurde der Schwefelkohlenstoff im trocknen Luftstrome möglichst abgedunstet und das braune Oel im Vacuum über Natronkalk stehen gelassen, bis aller Bromwasserstoff entfernt war. Der zähflüssige Rückstand schied auf Zusatz von absolutem Alkohol 0,9 g eines hellgelben Pulvers ab, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol in rothen Täfelchen vom Schmelzpunkt 151,5—152° im Gewichte von 0,7 g gewonnen wurde.

Bei einer zweiten Operation, die genau in beschriebener Weise verlief, resultirten 1,5 g derselben Täfelchen.

Die Substanz ist bromhaltig und nach der Formel $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ zusammengesetzt.

I. 0,2415 g gaben beim Verbrennen mit vorgelegtem Silberdrahtnetz 0,5850 CO_2 und 0,0930 H_2O .

II. 0,1905 g gaben nach der Carius'schen Methode 0,1330 AgBr.

III. 0,1687 g „ ebenso 0,1190 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{Br}_2$	I.	II.	III.
C	65,90	66,06	—	—
H	3,82	4,18	—	—
Br	30,28	—	29,70	30,01

Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Eisessig lösen das Dibromür schon in der Kälte

leicht, Aethyl- und Methylalkohol dagegen sehr schwer. Alkoholische Kalilösung wirkt augenscheinlich nicht darauf ein, denn aus 1,5 g, in 250 g Alkohol gelöst, wurden nach dreitägigem Stehen mit alkoholischem Kali 1,2 g des Dibromürs von unveränderten Eigenschaften zurückgewonnen.

Da das Tetraphenylcyclopentadien auch geringe Spuren von Brom nie ganz und nur unter Bromwasserstoffentwicklung entfärbt, so wird die bromhaltige Verbindung als ein directes Bromsubstitutionsproduct

anzusprechen sein.

Wäre es zunächst unter Addition von Brom unter vorübergehender Bildung eines Tetrabromürs und darauf folgender Abspaltung von Bromwasserstoff entstanden:

so müsste es die Gruppe C:C:C enthalten, die in einer cyclischen Verbindung kaum vorstellbar ist.

5. Einwirkung von Hydroxylamin auf

1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenylpropan. $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$ -Tetraphenylpyridin.

Knoevenagel hat aus 1,5-Diketonen, die von dem Carbonyl aus gerechnet an sechster Stelle weder Methyl noch Methen enthalten, mehrere Pyridinderivate gewonnen; so aus dem Benzamaron das bei 240° schmelzende Pentaphenylpyridin¹⁷⁾,

aus dem Desoxybenzoinbenzylidenacetophenon das $\alpha,\alpha',\beta,\gamma$ -Tetraphenylpyridin¹⁸⁾,

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 443.

¹⁸⁾ Diese Annalen **281**, 51.

für welches er den Schmelzp. 179° fand.

Wie vorauszusehen liess sich das 1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenylpropan durch die gleiche Reaction in das letzterem Pyridinkörper structurisomere $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$ -Tetraphenylpyridin überführen:

Zu diesem Zwecke wurden drei Theile des symmetrischen Diketons mit einem Theil salzsauren Hydroxylamin in 20 Theilen 90 procentigem Alkohol gelöst und im geschlossenen Rohre vier Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten waren im Rohrinhalte prachtvolle, mehrere Centimeter lange Prismen ausgeschieden, die direct bei 232—233° schmolzen und nach einmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von neun Theilen Alkohol und einem Theil Benzol den sich nachher nicht weiter ändernden Schmelzp. 233,5° angenommen hatten. Die Ausbeute betrug etwas mehr als 50 pC., konnte aber durch Erhitzen der Ingredienzien während sechs Stunden auf 165° bis 170° bis auf nahezu 90 pC. gesteigert werden.

Die Analyse, welche wegen der ausserordentlichen Schwerverbrennlichkeit der letzten stickstoffhaltigen Kohlenrückstände nur mit einem innigen Gemenge der Substanz und Kupferoxyd durchgeführt werden konnte, gab die erwarteten Werthe.

- I. 0,1968 g gaben 0,6571 CO₂ und 0,0962 H₂O.
 II. 0,1587 g „ 0,5293 CO₂ „ 0,0780 H₂O.
 III. 0,5161 g „ 18 cem Stickgas bei 25° und 747 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₀ H ₂₁ N	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	90,86	91,06	90,96	—
H	5,48	5,43	5,46	—
N	3,66	—	—	3,82

Auch bei sechsstündigem Kochen der alkoholischen Lösung des Diketons mit zwei Molekülen salzsaurer Hydroxylaminlösung war der Pyridinkörper entstanden und konnte in 56 procentiger Ausbeute isolirt werden.

I. 0,1428 g gaben 0,4747 CO₂ und 0,0732 H₂O.

II. 0,3585 g „ 12,95 ccm Stickgas bei 28° und 758,5 mm Druck.

Das ist C = 90,66 pC.; H = 5,69 pC. und N = 3,95 pC.

Das $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -Tetraphenylpyridin schmilzt 54,5° höher als sein von Knoevenagel dargestelltes Structurisomeres und nur 6,5° niedriger als das Pentaphenylpyridin. Auch in heissem Alkohol löst es sich schwer, sehr schwer in siedendem Aether, Ligroin und Eisessig, leichter in kochendem Aceton und Benzol, noch leichter in kaltem Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Von Salzsäure wird es auch in der Wärme nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure leicht unter bläulicher Fluorescenz aufgenommen.

In sonst neutraler Lösung reagiren bei gewöhnlicher Temperatur das Diketon und freies Hydroxylamin auch bei langem Stehen nicht mit einander, wohl aber bei Gegenwart von freiem Aetznatron.

So gaben 3 g des Diketons (ein Molekül) mit 2 g (vier Moleküle) salzsaurem Hydroxylamin in 300 g Alkohol gelöst mit 3,4 g Aetznatron (12 Moleküle) bei dreistündigem Digeriren auf dem Wasserbade nach genauem Neutralisiren mit Salzsäure bei Zusatz von einem Liter Wasser einen öligen Niederschlag, der in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen der Lösung über entwässertem Glaubersalz durch Verdunsten als stickstoffhaltiges Oel hinterblieb, welches in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen war. Beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure spaltete es Hydroxylamin ab und verwandelte sich in festes Tetraphenylpyridin vom Schmelzp. 232,5°. In trockenem Benzol gelöst, schied es beim Einleiten von Salzsäure unter Trübung Tropfen einer wässrigen Flüssigkeit ab. Die klarfiltrirte Benzollösung hinterliess nach dem Verdampfen eine feste, bei 231—232° schmelzende Masse, die nach dem Um-

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 voraus-
zusehen 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.