

## SYNTEZA POCHODNYCH 4'-AMINO-4''-X-o-TERFENYLU

Eugenia CZERWIŃSKA-FEJGIN i Wanda POLACZKOWA

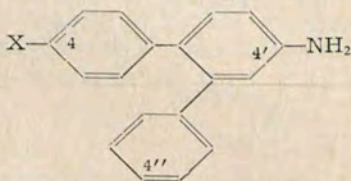
*Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa*

Otrzymano pochodne 1-(*p*-X-fenylo)-2-fenylheksanodionu-1,5 (X = NO<sub>2</sub>, Cl, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>), które cyklizowano do 3-(*p*-X-fenylo)-4-fenylcykloheksen-2-onów; ich oksymy aromatyzowano otrzymując odpowiednie pochodne 4'-N-acetyloamino-4''-X-o-terfenylu.

Проведен синтез производных 1-(*n*-X-фенил)-2-фенилгексадиона-1,5 (X = NO<sub>2</sub>, Cl, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>) и их циклизация на 3-(*n*-X-фенил)-4-фенилциклогексен-2-оны. В результате ароматизации последних соединений получены соответствующие производные 4'-N-ацетиламино-4''-X-о-терфенила.

1-(*p*-X-Phenyl)-2-phenylhexane-1,5-diones (X = NO<sub>2</sub>, Cl, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>) were prepared and cyclized to 3-(*p*-X-phenyl)-4-phenylcyclohexen-2-ones. The oximes of the latter were aromatized to the corresponding 4'-N-acetyloamino-4''-X-o-terphenyls.

Zagadnienie sprzężenia pomiędzy pierścieniami w niekoplanarnym układzie *o*-terfenylu badałyśmy poprzednio<sup>1)</sup> na podstawie ustalania wpływu podstawnika w położeniu 4 na zasadowość grupy aminowej w poz. 4' i porównania jej z zasadowością 4-amino-4'-X-dwufenylu:



Wyraźny obraz transmisji wpływu podstawników (lub jej braku) w pozycjach 4,4' dałoby też porównanie zasadowości 4'-amino-*o*-terfenylu zawierającego drugi podstawnik w poz. 4'' (a więc w pozycji niesprężonej z grupą NH<sub>2</sub>) z poprzednio uzyskanymi wynikami dla 4'-amino-4-X-*o*-terfenylu.

W ramach tak postawionego zagadnienia zajęłyśmy się syntezą pochodnych 4'-amino-4''-X-*o*-terfenylu. Syntezę prowadziłyśmy analogicznie do poprzednio opracowanej<sup>2)</sup> dla pochodnych *o*-terfenylu z podstawnikami w położeniach 4,4'.

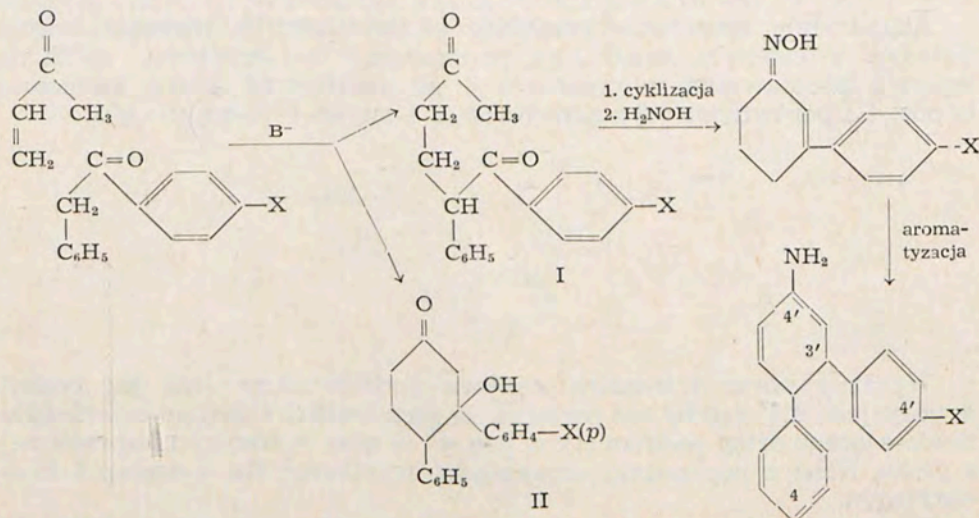
W tym celu poddawałyśmy kondensacji Michaela pochodne 4'-X-dezoksybenzoiny (X = NO<sub>2</sub>, Cl, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>) z metylowinyloketonem uzyskując pochodne 1,5-dwuketonu, które następnie cyklizowałyśmy na odpowiednie pochodne cykloheksen-2-onu. Oksymy tych ketonów podda-

Pochodne 4'-N-acetyloamino-4''-X-o-terfenylu

N-acetyloamina						
Podstawnik	Produkt kryst. z MeOH t.t.°C	Wydajność g (%)	Wzór sumaryczny	Ana		
				Obliczono		
				C	H	N
X = CH <sub>3</sub> (3,25)	221,5—224* (N-acetyloamina)	0,4 (11,6)	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> ON	83,35	6,35	4,64
X = Cl (1,9)	142—145	1,38 (54,3)	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> NClO <sub>2</sub>	72,62	4,99	3,30
X = OCH <sub>3</sub> (4,39)	193—195 (N-acetyloamina)	1,19 (25)	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	79,46	6,00	4,41
	106—109 (N,N-dwuacetylo- amina)	1,35 (25)	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	77,12	5,89	3,90

\* Oprócz monoacetyloaminy otrzymano 2,76 g (70% wyd.) mieszaniny mono i dwuacetyloaminy, która po kwaśnej  
\* Z 0,7 g monoacetyloaminy.

waliśmy z kolei aromatyzacji na odpowiednie pochodne aniliny:



W pierwszym etapie syntezy otrzymywaliśmy oprócz 1,5-dwuketonu o łańcuchu otwartym (I), keton o budowie pierścieniowej (II) — 3-hydroksy-3-(p-X-fenilo)-4-fenylcykloheksanon, powstający przez cyklizację 1,5-dwuketonu bez oderwania cząsteczki wody, tzw. „cykliczny aldol”. Budowę związków tego typu ustaliśmy poprzednio<sup>3)</sup>, obecnie potwierdziły ją widma w podczerwieni, wskazujące na obecność grupy OH (3200 cm<sup>-1</sup>) i grupy C=O (1705 cm<sup>-1</sup>).

lica

i chlorowodorki 4'-amino-4''-X-o-terfenylu

Izola			Chlorowodorek				
			Produkt krystal. z EtOH+steż. HCl t.t. °C	Wydajność g (%)	Wzór sumaryczny	Analiza, % Cl	
						Obl.	Otrzym.
Otrzymano							
C	H	N					
83,65	6,32	4,90	231—234	2,3 (83,6)	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> NCl	11,99	11,95
72,90	5,21	3,55	233—236	0,66 (55)	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N	22,10	21,94
79,80	5,96	4,31					
77,46	6,19	4,24	227—230	0,48 (70,6)**	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> NOCl	11,37	11,26

hydrolizie doprowadziła do otrzymania tego samego chlorowodorku 4'-amino-4''-metylo-o-terfenylu.

W przypadku 4'-nitrodezoksybenzoiny ów cykliczny aldol był jedynym produktem jej kondensacji z metylowinyloketonem, co wskazuje na największą łatwość przebiegu tej kondensacji w porównaniu z innymi pochodnymi 4'-X-dezoksybenzoiny, dla których cykliczny aldol stanowił tylko większą lub mniejszą domieszkę 1,5-dwuketonu.

Pozostałe etapy syntezy przebiegały analogicznie do poprzednio opisanych<sup>2)</sup>. Na wzmiankę zasługuje tylko większa łatwość oczyszczania (przez krystalizację) pochodnych 4',4''-o-terfenylu od poprzednio opisanych<sup>2)</sup> pochodnych 4,4', które z reguły wymagały oczyszczania chromatograficznego.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały wyjściowe

Metylowinyloketon cz. firmy Fluka A. G. destylowano, do reakcji używano frakcji o t.wrz. 72—75°, którą stabilizowano hydrochinonem.

4'-Metoksy- i 4'-chlorodezoksybenzoinę przygotowano analogicznie do otrzymania dezoksybenzoiny<sup>4)</sup> z chlorku fenacetylu i odpowiednio podstawionej pochodnej benzeny w reakcji Friedela i Craftsa w obecności bezw. AlCl<sub>3</sub>.

4'-Metoksydezoksybenzoinę krystalizowano dwukrotnie z metanolu (t.t. 77—79°, wyd. 81,8%).

4'-Chlorodezoksybenzoinę destylowano pod zmn. ciśn. (t.wrz. 184—187°/8 mm Hg), a następnie krystalizowano z etanolu (t.t. 104—107°, wyd. 60,7%).

4'-Metylodezoksybenzoinę otrzymano wg<sup>5)</sup>. Surowy produkt krystalizowano z etanolu (t.t. 108—110°, wyd. 80%).

4'-Nitrodezoksybenzoinę otrzymano wg<sup>6)</sup>. Surowy produkt krystalizowano dwukrotnie z acetonu, a następnie z mieszaniny benzen—metanol (60:40 obj.), otrzymując produkt o t.t. 159—161°.

**3-Hydroksy-3-(p-nitrofenylo)-4-fenylocykloheksanon**

Do roztworu 2,41 g (0,01 mola) 4'-nitrodezyksybenzoiny w 30 cm<sup>3</sup> metanolu i 40 cm<sup>3</sup> bezw. benzenu dodano 2,23 cm<sup>3</sup> (0,24 mola) roztworu metanolanu sodu, przy czym roztwór przybrał barwę czerwono-fioletową. Następnie wkroplono w ciągu 20 min 1,4 g (0,02 mola) metylowinyloketonu (o t.wrz. 80—81°) w 10 cm<sup>3</sup> metanolu w temp. 29—30°. Następnie mieszaninę ogrzewano 5 godz. w temp. 29—30°, aż do uzyskania jasnobrunatnej barwy roztworu, po czym wylano go do wody zakwaszonej kwasem solnym. Część osadu wytrąciła się w oddzielonej warstwie benzenowej. Przesącz benzenowy połączono z ekstraktami benzenowymi warstwy wodnej; po oddestylowaniu z połączonych wyciągów rozpuszczalnika pod zm. ciśn. uzyskano dalszą ilość osadu. W sumie otrzymano po krystalizacji z benzenu 1,22 g produktu o t.t. 156—159°. Widmo w podczerwieni otrzymanego produktu wykazuje obecność grupy OH przy 3300 cm<sup>-1</sup> oraz obecność grupy karbonylowej przy 1705 cm<sup>-1</sup>.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (311,30) — Obliczono: 69,41% C, 5,49% H, 4,50% N;  
otrzymano: 69,50% C, 5,68% H, 4,75% N.

**3-(p-Nitrofenylo)-4-fenylocykloheksen-2-on**

Otrzymano przez 24-godz. ogrzewanie do wrzenia w atmosferze azotu 1 g wyżej otrzymanego dwuketonu w roztworze 50 cm<sup>3</sup> lod. kwasu octowego i 10 cm<sup>3</sup> 20%-owego kwasu siarkowego. Otrzymano 0,6 g (63,7%) surowego produktu o t.t. 137—140°. Po krystalizacji z metanolu otrzymano 0,43 g (45,6%) pochodnej cykloheksenonu o t.t. 137—140°.

2,4-Dwunitrofenylohydrazon otrzymano z 0,17 g (ok. 0,0005 mola) w.w. substancji i 0,08 g (ok. 0,0005 mola) 2,4-dwunitrofenylohydrazyny wytrącił się po 15 min ogrzewania substratów w ilości 0,2 g (wyd. prawie ilościowa). Po krystalizacji z lod. kwasu octowego t.t. produktu 236—237°.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (480,44) — Obliczono: 60,88% C, 4,04% H, 14,79% N;  
otrzymano: 60,56% C, 4,18% H, 14,71% N.

**1-(p-Metoksyfenylo)-2-fenyloheksanodion-1,5**

Do roztworu 13,68 g (0,06 mola) 4'-metoksydezyksybenzoiny w 90 cm<sup>3</sup> metanolu i 45 cm<sup>3</sup> bezw. benzenu dodano 27 cm<sup>3</sup> (0,25 mola) roztworu metanolowego KOH. Następnie wkroplono 9 g metylowinyloketonu (t.wrz. 72—75°) w 30 cm<sup>3</sup> metanolu w ciągu 1 godz. w temp. 48—50°; w miarę wkraplania barwa mieszaniny zmieniła się od prawie bezbarwnej, poprzez zielonobrunatną do brunatnej. Następnie mieszaninę ogrzewano 7 godz. w temp. 50°, po czym wylano ją do wody zakwaszonej kwasem solnym. Po oddzieleniu warstwy organicznej i trzykrotnej ekstrakcji warstwy wodnej benzenem, z roztworu benzenowego (przemitygo wodą do odczynu obojętnego i wysuszonego) oddestylowano rozpuszczalnik pod zm. ciśn. Otrzymano gęsty, żółty olej przechodzący po wymieszaniu z 15 cm<sup>3</sup> metanolu w osad w ilości 12,29 g. Po krystalizacji z eteru naftowego (t.wrz. 40—50°) otrzymano 11,1 g (wyd. 62,49%) produktu o t.t. 72—73,5°.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (296,35) — Obliczono: 77,00% C, 6,80% H,  
otrzymano: 77,17% C, 6,80% H.

**3-(p-Metoksyfenylo)-4-fenylocykloheksen-2-on**

Roztwór 11,1 g wyżej otrzymanego dwuketonu w 405 cm<sup>3</sup> lod. kwasu octowego i 101 cm<sup>3</sup> 20%-owego kwasu siarkowego ogrzewano do wrzenia w atmosferze azotu 31 godz., a następnie wylano do wody i produkt reakcji ekstrahowano benzenem. Po zubożeniu i osuszeniu ekstraktu benzenowego oraz po oddestylowaniu benzenu pod zm. ciśn. pozostał gęsty olej, który po dodaniu metanolu zestał się. Otrzymano 9,15 g surowego produktu o t.t. 107—112°; po krystalizacji z 30 cm<sup>3</sup> metanolu otrzymano 7,89 g (wyd. 75,5%) o t.t. 111—113°.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (278,33) — Obliczono: 81,98% C, 6,51% H;  
otrzymano: 81,87% C, 6,16% H.

**1-(p-Chlorofenilo)-2-fenylheksanodion-1,5**

Do roztworu 9,2 g (0,04 mola) 4'-chlorodezoksybenzoiny w 80 cm<sup>3</sup> metanolu i 80 cm<sup>3</sup> bezw. benzenu dodano 18 cm<sup>3</sup> (0,25 mola) metanolowego roztworu KOH. Następnie wkropiono 6 g metylowinyloketonu (t.wrz. 72—75°) w 30 cm<sup>3</sup> metanolu w ciągu 1 godz. 15 min w temp. 49—50°; w miarę wkraplania barwa roztworu zmieniała się od jasnożółtej poprzez zielonobrunatną do ciemnobrunatnej. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę ogrzewano 7 godz. w temp. 50° i pozostawiono na noc w temp. pok. Następnego dnia wylano ją do wody zakwaszonej kwasem solnym. Oddzielono warstwę benzenu, z której wytrącił się osad w ilości 3,1 g (II, wyd. 28,3<sup>0/0</sup>). Przesącz benzenowy połączono z ekstraktami benzenowymi warstwy wodnej; po oddestylowaniu rozpuszczalnika pod zm. ciśn. pozostaje gęsty olej, z którego wyodrębniono jeszcze 0,3 g osadu. Pozostały olej destylowano pod zm. ciśn. otrzymując 6,75 g (wyd. 56,2<sup>0/0</sup>) żółtego oleju o t.wrz. 240—245°/10 mm Hg.

Po dwukrotnej krystalizacji z etanolu substancji stałej (I) otrzymano 2,6 g (wyd. 21,7<sup>0/0</sup>) bezbarwnego osadu o t.t. 188—191°.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>2</sub> (300,75) — Obliczono: 71,88<sup>0/0</sup> C, 5,69<sup>0/0</sup> H, 11,79<sup>0/0</sup> Cl;  
otrzymano: 71,89<sup>0/0</sup> C, 5,90<sup>0/0</sup> H, 11,59<sup>0/0</sup> Cl.

Widmo w podczerwieni wykazuje obecność pasma grupy OH (3300 cm<sup>-1</sup>) oraz grupy CO (1705 cm<sup>-1</sup>).

Otrzymany olej (I) zidentyfikowano w postaci dwusemikarbazonu, który otrzymano z 0,4 g (0,0012 mola) oleju i 0,4 g (0,0024 mola) chlorowodoru semikarbazyny w 15 cm<sup>3</sup> etanolu i 0,168 g octanu sodu w 5 cm<sup>3</sup> wody. Po zmieszaniu substratów i pozostawieniu ich na 5 dni w temp. pokojowej wytrącił się osad w ilości 0,45 g (wyd. 85<sup>0/0</sup>) o t.t. 214—216°.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl (416,91) — Obliczono: 20,17<sup>0/0</sup> N;  
otrzymano: 19,99<sup>0/0</sup> N.

Zawartość procentowa azotu wskazuje na obecność w substancji olejistej (I) dwóch grup CO.

**3-(p-Chlorofenilo)-4-fenylcykloheksen-2-on**

Otrzymano w analogiczny sposób jak w przypadku pochodnej metoksylowej, z tą różnicą, że czas ogrzewania wyniósł 25 godz.

Zarówno z substancji I jak i II otrzymano po cyklizacji ten sam keton z wyd. 67,4<sup>0/0</sup> (z 3 g dwuketonu otrzymano po dwukrotnej krystalizacji z metanolu 1,9 g ketonu cyklicznego) o t.t. 125—127°.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ClO (282,75) — Obliczono: 76,42<sup>0/0</sup> C, 5,31<sup>0/0</sup> H, 12,53<sup>0/0</sup> Cl;  
otrzymano: 76,17<sup>0/0</sup> C, 5,33<sup>0/0</sup> H, 12,25<sup>0/0</sup> Cl.

2,4-Dwunitrofenylhydrazon otrzymany z 0,2 g (0,0007 mola) ketonu cyklicznego i z 0,014 g (0,0007 mola) 2,4-dwunitrofenylhydrAZYNY wytrącił się po 15 min ogrzewania substratów w ilości 0,28 g (wyd. 87,5<sup>0/0</sup>) w postaci pomarańczowych kryształów o t.t. 222—223°.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl (461,872) — Obliczono: 12,13<sup>0/0</sup> N;  
otrzymano: 12,39<sup>0/0</sup> N.

**1-(p-Metylofenilo)-2-fenylheksanodion-1,5**

16,8 g (0,08 mola) 4'-metylodezoksybenzoiny w roztworze 120 cm<sup>3</sup> metanolu i 60 cm<sup>3</sup> bezw. benzenu kondensowano analogicznie jak w poprzednim przypadku, z tą różnicą, że roztwór metylowinyloketonu wkraplano w temp. 40° (zmiana barwy z jasnożółtej do oliwkowobrunatnej) i mieszaninę następnie ogrzewano 7 godz. w temp. 40—41°. Po zwykłej przeróbce do otrzymanego olejowego produktu dodano metanolu; po ochłodzeniu otrzymano 15,40 g surowego produktu. Osad krystalizowano dwukrotnie z eteru naftowego (t.wrz. 40—50°) otrzymując 11,35 g (wyd. 50<sup>0/0</sup>) produktu I o t.t. 65—67°, łatwo rozpuszczalnego w eterze naftowym oraz 0,85 g (wyd. 3,9<sup>0/0</sup>) produktu II, trudno rozpuszczalnego w eterze naftowym o t.t. 205—206,5°.

Analiza substancji I (t.t. 65—67°):

Dla wzoru C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (280,35) — Obliczono: 81,41<sup>0/0</sup> C, 7,19<sup>0/0</sup> H;  
otrzymano: 81,70<sup>0/0</sup> C, 7,13<sup>0/0</sup> H.

Analiza substancji II (t.t. 205—206,5°):

otrzymano: 81,71% C, 7,25% H.

Widmo w podczerwieni substancji II wykazuje obecność grupy OH (ok. 3200 cm<sup>-1</sup>) oraz grupy CO (ok. 1720 cm<sup>-1</sup>).

### 3-(p-Metylofenylo)-4-fenylocykloheksen-2-on

Otrzymano z 3,6 g dwuketonu (substancja I) analogicznie jak w przypadku pochodnej metoksylowej, z tą różnicą, że czas ogrzewania wynosił 63 godz., produkt w ilości 2,26 g (wyd. 67,4%) o t.t. 86—89°. Po dwukrotnej krystalizacji z metanolu t.t. produktu 91—93°.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O (262,33) — Obliczono: 86,98% C, 6,91% H;  
otrzymano: 87,90% C, 6,96% H.

2,4-Dwunitrofenylohydrazon otrzymany z 0,25 g (0,009 mola) w.w. substancji i z 0,18 g (0,009 mola) 2,4-dwunitrofenylohydrazyny wytrącił się po 15 min ogrzewania substratów w ilości 0,35 g (wyd. prawie ilościowa) w postaci czerwonych kryształów o t.t. 219—221°.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (442,26) — Obliczono: 67,85% C, 5,01% H, 12,64% N;  
otrzymano: 67,82% C, 5,26% H, 12,35% N.

Oksymy opisanych dwuaryloheksenów: 0,005 mola otrzymanego ketonu cyklicznego w 50 cm<sup>3</sup> etanolu, 1,05 g (0,015 mola) NH<sub>2</sub>OH.HCl w 5 cm<sup>3</sup> wody i 1,23 g (0,15 mola) bezw. octanu sodu pozostawiono w temp. pok. Po 24 godz. zagęszczano roztwór do ok. 1/3 objętości i wytrącano wodą bezpostaciowy osad, który po kilkakrotnym przemyciu wodą i wysuszeniu używano w stanie surowym do dalszej reakcji. Wydajność surowego produktu prawie ilościowa.

### 4'-N-Acetyloamino-4''-X-o-terfenyl

Do roztworu 0,015 mola oksymu 3-(p-X-fenylo)-4-fenylocykloheksen-2-onu w 12,6 cm<sup>3</sup> świeżo przedestylowanego bezwodnika octowego dodawano 2,1 cm<sup>3</sup> pirydyny i 1,62 cm<sup>3</sup> chlorku acetylu. Roztwór zabezpieczony przed dostępem wilgoci ogrzewano 1 godz. do łagodnego wrzenia. Po wyłaniu mieszaniny do wody i zhydrolizowaniu bezwodnika octowego wytrącał się osad, który odsączano i dokładnie przemycano wodą. Surową acetyloaminę krystalizowano dwukrotnie z metanolu.

Chlorowodorki 4'-amino-4''-X-o-terfenylu otrzymano przez ogrzewanie do wrzenia odpowiedniej acetyloaminy w roztworze etanolu i stęż. HCl (4:1 obj.); po ochłodzeniu wytrącał się osad chlorowodorku, który krystalizowano z mieszaniny etanolu i stęż. HCl.

Otrzymano 10.VII.1968.

### LITERATURA CYTOWANA

1. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **40**, 429 (1966); *ibid.*, **41**, 1759 (1967).
2. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **40**, 421 (1966).
3. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **40**, 615 (1966).
4. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. II, New York 1959, str. 156.
5. Newman M. S., Geartner R., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 269 (1950).
6. Kröhnke F., *Ber.*, **83**, 43 (1950); Kröhnke F., Meyer-Delius M., *ibid.*, **84**, 416 (1951); Kröhnke F., Vogt I., *Ann.*, **589**, 26 (1954).

## 4'-AMINO-4''-X-o-TERPHENYL DERIVATIVES

by E. CZERWIŃSKA-FEJGIN and W. POLACZKOWA

*Department of Organic Chemistry, Polytechnical University, Warszawa*

In order to get more information about conjugation of rings in *o*-terphenyl system we have synthesized derivatives of 4'-amino-4''-X-*o*-terphenyl (with both substituents in the non-conjugated positions) with the view of comparing their basicity with that of 4'-amino-4-X-*o*-terphenyls.

Michael condensation of 4'-X-deoxybenzoins ( $X = \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3$ ) with methylvinylketone in presence of KOH ethanolic solution has led to 1-(*p*-X-phenyl)-2-phenylhexane-1,5-diones (m.p. 156–159°C, b.p. 240–245°C/10 mm Hg, m.p. 72–73°C, 65–67°C, respectively). By condensation of 4'-nitrodeoxybenzoin we have obtained isomeric cyclic aldol II (3-hydroxy-3-(*p*-nitrophenyl)-4-phenylcyclohexanone) only. 1-(*p*-X-phenyl)-2-phenylhexane-1,5-diones have been cyclized in acetic acid and 20% sulphuric acid to 3-(*p*-X-phenyl)-4-phenylcyclohexen-2-ones (m.p.'s 137–140°C, 125–127°C, 111–113°C, 91–93°C, respectively). The oximes of the latter have been aromatized to corresponding aromatic acylamines [ $X = \text{CH}_3$ , m.p. 221,5–224°C;  $X = \text{Cl}$ , m.p. 142–145°C;  $X = \text{OCH}_3$ , m.p. 193–195°C (diacetylamine), and 106–109°C (monoacetylamine)] by heating with acetic anhydride, acetyl chloride, and pyridine.

