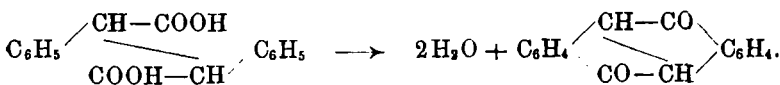


398. K. Brand: Über gefärbte Kohlenwasserstoffe der Diphensuccinden-Reihe. I.

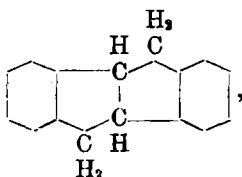
(Eingegangen am 10. Oktober 1912.)

Bei der elektrochemischen Reduktion des *asymm.* Diphenyltrichlor-äthans hatte ich einen Kohlenwasserstoff¹⁾ $C_{28}H_{22}$ erhalten. Dieser geht bei der Oxydation mit Calciumpermanganat in Pyridinlösung in einen neuen, gelbgefärbten Kohlenwasserstoff über, in dem anfangs ein Diphensuccinden-Derivat vermutet wurde. Das Studium dieses Kohlenwasserstoffs veranlaßte mich zu der folgenden Untersuchung.

Nach Reimer²⁾ gehen die beiden isomeren Diphenyl-bernsteinsäuren beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf $130-140^\circ$ unter Wasserabspaltung in die Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ über, die Reimer Dibenzyl-dicarbonid nannte. Bildungsweise und Struktur des Dibenzyl-dicarbonids wurden von Roser³⁾ ermittelt und durch folgende Formeln wiedergegeben:

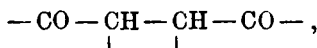


Dibenzyl-dicarbonid erwies sich also als ein Diketon, das in gewisse Beziehung zu den Ketonen der Indenreihe gebracht werden kann. Dies zum Ausdruck bringend, gab Roser der Verbindung den Namen Diphensuccindon. Die Zahl der bisher bekannten Diphensuccindon-Derivate ist gering. Außer dem Dioxim und dem Diphenylhydrazon wurde von Roser noch der dem Diketon zugrunde liegende Kohlenwasserstoff:



von Roser Diphensuccinden genannt, dargestellt.

Im Diphensuccindon findet sich die Atomgruppierung .



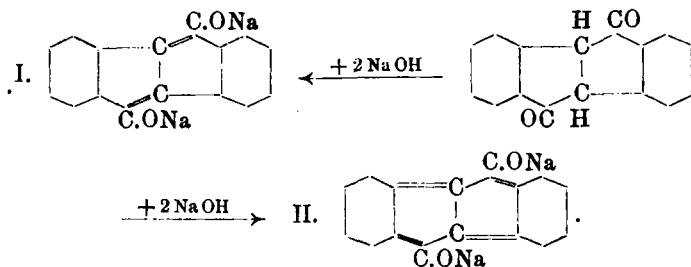
es löst sich deshalb in Natronlauge auf. Nach Roser sieht diese Lösung rot aus. Ich fand ihre Farbe orange. Die Bildung des Diphen-

¹⁾ Z. El. Ch. 1910, 669—672.

²⁾ B. 14, 1802 u. ff. [1881].

³⁾ A. 247, 153 u. ff.

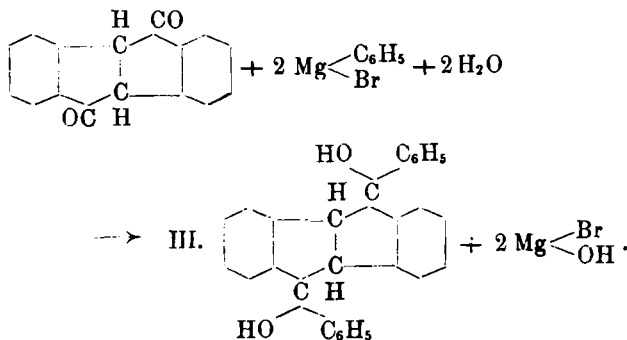
succindon-Natriums erfolgt, vorausgesetzt, daß beide Carbonylgruppen hierbei beteiligt sind, im Sinne einer der beiden folgenden Gleichungen:



In dem einen Falle (I) entsteht also ein System von zwei konjugierten Doppelbindungen innerhalb der beiden kondensierten Indenkerne, im zweiten (II) führt die Salzbildung dagegen zu einer Verbindung mit zwei *o*-chinoiden Benzolkernen. Ohne mich definitiv für eine der beiden Formeln zu entscheiden, gebe ich zurzeit der ersteren (I) den Vorzug. Beide Formeln vermögen die Farbe der alkalischen Diphensuccindon-Lösung zu erklären.

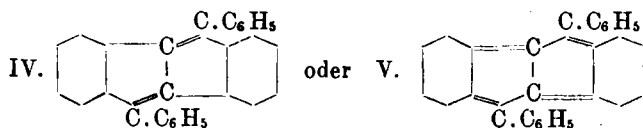
Es war nun von Interesse festzustellen, ob auch Kohlenwasserstoffe gefärbt sind, die eine dem Diphensuccindon-Natrium analoge Struktur besitzen. Die folgenden Versuche beweisen, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Läßt man auf Diphensuccindon etwas mehr als zwei Moleküle Phenyl-magnesiumbromid einwirken und zerlegt die entstandene Verbindung vorsichtig mit Wasser, so erhält man entsprechend der folgenden Gleichung ein ditertiäres 1.4-Glykol (III):



Beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren, Ameisensäure usw. verliert das 1.4-Glykol sehr leicht zwei Mol. Wasser und geht in einen

braunen Kohlenwasserstoff über, dem nur Formel IV oder V zukommen kann:



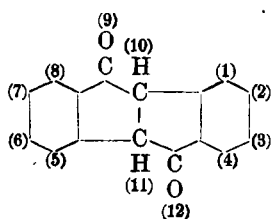
Nach den bisherigen Untersuchungen trägt die Formel IV den Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs am besten Rechnung.

Der Kohlenwasserstoff wurde aus Benzol, Essigester oder Chloroform in braunen, glänzenden Nadeln erhalten. In siedendem Chloroform und Benzol erwies er sich als monomolekular. Seine Lösungen sehen braun aus.

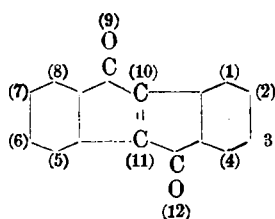
Genau so wie Phenylmagnesiumbromid reagiert auch *p*-Tolylmagnesiumbromid. Der mit dem letzteren erhaltene Kohlenwasserstoff ist äußerlich und in seinem sonstigen Verhalten dem mit Hilfe von Phenylmagnesiumbromid dargestellten sehr ähnlich.

Die Kohlenwasserstoffe gehen beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in wasserlöslichen Zustand über, werden also wahrscheinlich sulfoniert. Wolle wird von diesen Lösungen braun gefärbt.

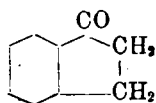
In Anlehnung an die in der Indenreihe übliche Nomenklatur dürften sich für das Reimersche Dibenzyl-dicarbonid bzw. das Rosersche Diphenylsuccindion und die sich von diesem ableitenden — zum Teil noch unbekanntenen — Verbindungen die folgenden Namen empfehlen. Die Numerierung der Kohlenstoffatome erfolgt wohl am zweckmäßigsten in ähnlicher Weise wie beim Anthracen.



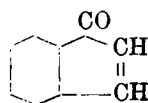
Diphenylsuccindion-dion-(9.12)
Früher: Diphenylsuccindion



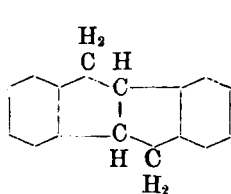
Diphenylsuccindion-dion-(9.12)



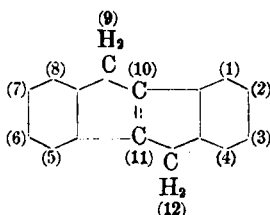
Indanon (gew. Hydrindon gen.)



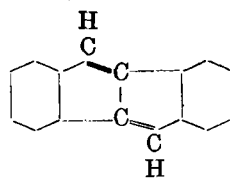
Indenon (gew. Indon gen.)



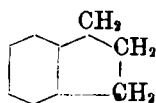
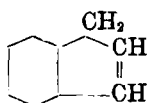
Diphensuccindan



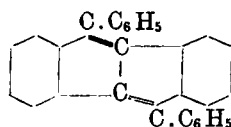
Diphensuccinden (10)



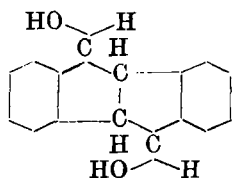
Diphensuccindadien-(9.11)

Indan
(gew. Hydrinden gen.)

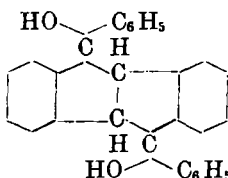
Inden



9.12-Diphenyl-diphensuccindadien-(9.11)



Diphensuccindan-diol-(9.12)



9.12-Diphenyl-diphensuccindan-diol-(9.12)

Die den Diphensuccinden-Derivaten entsprechenden Indenverbindungen sind zum Vergleich beigefügt. Wie man sieht, entspricht das Rosersche Diphensuccindon nicht dem Indenon (Indon), sondern dem Indanon (Hydrindon), das Rosersche Diphensuccinden nicht dem Inden, sondern dem Indan (Hydrinden):).

Experimenteller Teil.

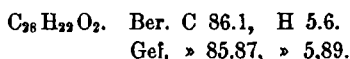
Das für die folgenden Versuche verwandte Diphensuccindan-dion (9.12) wurde nach den Angaben von Roser hergestellt.

9.12-Diphenyl-diphensuccindan-diol (9.12), s. Formel III.

Zu einer Lösung von 1.5 g Magnesium in 9 g Brombenzol und der entsprechenden Menge Äther fügt man allmählich eine heiße Lösung von 5 g Diphensuccindan-dion (9.12) in Benzol. Jeder Tropfen der Diphensuccindan-dion-Lösung erzeugt in der Phenyl-

¹⁾ Ich hatte die Namen der Diphensuccinden-Derivate in Anlehnung an die vielfach üblichen Bezeichnungen Ketoinden bzw. Indon, Ketohydrinden bzw. Hydrindon usw. gewählt. Auf Vorschlag von Hrn. Prof. Pschorr, dem ich bestens danke, wurden sie in der oben angegebenen Weise geändert.

magnesiumbromid-Lösung einen gelbroten Niederschlag, der aber sehr bald wieder verschwindet. Die Reaktionsflüssigkeit wird noch 4—5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt und nach dem Abkühlen mit Eisstückchen und Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Wäßrige und benzol-ätherische Flüssigkeit werden im Scheidetrichter getrennt und letztere nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat durch Destillation vom Äther und Benzol befreit. Es bleibt eine Krystallmasse (7 g) zurück, die nach dem Auskochen mit Alkohol aus siedendem Essigester umkrystallisiert wird. Der angewandte Essigester muß frei von Säure sein. Man erhält so das 9.12-Diphenyl-diphensuccindandiol-(9.12) in farblosen derben Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 232—234° (Bad auf 200° vorgewärmt) unter Braunfärbung schmelzen. Eine nochmals aus Benzol und eine aus Chloroform umkrystallisierte Probe zeigten denselben Schmelzpunkt. In kaltem und heißem Alkohol ist die Verbindung schwer, in heißem Essigester, Benzol und Chloroform leichter löslich. Von verdünnten Mineralsäuren, Ameisensäure usw. wird sie namentlich beim Erwärmen unter Bildung des 9.12-Diphenyl-diphensuccindadiens-(9.11) braun gefärbt. Reine Essigsäure scheint diese Umwandlung nur sehr langsam zu bewirken.



9.12-Diphenyl-diphensuccindadien-(9.11), s. Formel IV (und V).

1 g fein pulverisiertes 9.12-Diphenyl-diphensuccindandiol-(9.12) wurde in 30 ccm siedendem Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden 20 ccm Ameisensäure gefügt. Sofort färbte sich die Flüssigkeit braun und schied nach kurzer Zeit braune Krystalle ab. Manchmal trat diese Reaktion auch schon vor dem Zusatz von Ameisensäure ein. Man kocht etwa eine halbe Stunde über freier Flamme und erwärmt dann noch drei Stunden auf dem Wasserbade. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen wogen sie 0.9 g. Bei einem anderen Versuche wurden aus 2 g des obigen Glykols 1.8 g des Kohlenwasserstoffs erhalten.

Aus heißem Essigester, Benzol oder Chloroform erhält man den Kohlenwasserstoff, der in den genannten Flüssigkeiten mäßig löslich ist, in braunen, glänzenden Krystallen, die bei 259—260° schmelzen. Aus Benzol scheidet sich der Kohlenwasserstoff oftmals auch in derben, fast schwarzen Krystallen ab, die beim Zerreiben in ein braunes Pulver übergehen. Beim Reiben wird der Kohlenwasserstoff stark

elektrisch. Von Kaliumpermanganat und Chromsäure wird der Kohlenwasserstoff leicht oxydiert. Bei einem qualitativen Oxydationsversuche konnte *o*-Benzoyl-benzoesäure erhalten werden.

$C_{28}H_{18}$. Ber. C 94.9, H 5.1.
Gef. » 94,8, 94.87, » 5.6. 5.5.

Molekulargewichtsbestimmung.

Benzol: 20.4 g. Angew. Sbst.: 0.2022 g. Sdp.-Erh.: 0.08°.
» 30 » » » 0.5054 » » 0.13°.

Mol.-Gew: Ber. 354. Gef. 323, 338.

Chloroform: 26.6 g. Angew. Sbst.: 0.378 g. Sdp.-Erh.: 0.15°.
31.0 » » » 0.453 » » 0.16°.

Mol.-Gew. Ber. 354. Gef. 347, 334.

9.12-*p,p'*-Ditolyl-diphensuccindan-diol-(9.12) (analog Formel III).

Zu einer Lösung von 1.5 g Magnesium in 10.2 g *p*-Bromtoluol und der entsprechenden Menge Äther fügt man allmählich eine heiße Lösung von 4.5 g Diphensuccindan-dion-(9.12) in 150 ccm Benzol. Die Reaktionsflüssigkeit wird genau so behandelt, wie beim Diphenyl-diphensuccindan-diol angegeben wurde. Die erhaltene benzol-ätherische Lösung des Glykols wird mit Tierkohle und Natriumsulfat geschüttelt und dann durch Destillation vom Benzol und Äther befreit. Nach dem Auskochen mit Alkohol wird der Rückstand aus siedendem Essigester, der frei von Säure sein muß, umkrystallisiert. Man erhält so farblose Krystalle, die bei 248–250°, Bad auf 200° vorgewärmt, unter Braunfärbung schmelzen. Beim nochmaligen Umkrystallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Das Ditolyl-diphensuccindan-diol verhält sich genau so wie das entsprechende, vorhin beschriebene Diphenylderivat.

$C_{30}H_{26}O_2$. Ber. C 86.1, H 6.2.
Gef. » 85.9, 86.06, » 6.6, 6.2.

9.12-*p,p'*-Ditolyl-diphensuccindadien-(9.11) (analog Formel IV).

1 g Ditolyl-diphensuccindan-diol wird in 50 ccm heißem Eisessig gelöst, wobei sich die Lösung braun färbt und die Abscheidung von Krystallen beginnt. Man fügt noch 20 ccm Ameisensäure und 10 ccm Eisessig zu und kocht erst $\frac{1}{2}$ Stunde über offener Flamme. Dann erwärmt man noch 3 Stunden auf dem Wasserbade. (Die Umwandlung scheint übrigens schon früher beendet zu sein.) Man saugt ab, wäscht mit Alkohol nach und erhält so dunkelbraunrote, sammetglänzende Krystalle. Aus heißem Essigester erhält man den Kohlenwasserstoff in glänzenden, dunkelbraunen Krystallen, aus heißem Benzol scheidet er sich namentlich beim langsamen Erkalten in fast schwarzen Krystallen mit schönem Metallglanze ab. Beim Reiben

liefern letztere ein braunes (elektrisches) Pulver. Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 271—272°. Beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Äthylenbromid oder Chloroform ändert sich der Schmelzpunkt nicht. In kaltem und heißem Eisessig und Alkohol ist der Kohlenwasserstoff schwer, in heißem Essigester, Benzol und Chloroform leichter löslich. Seine Lösungen sehen braun aus.

$C_{30}H_{22}$. Ber. C 94.24, H 5.76.
Gef. » 94.1, 94.21, » 6.1, 5.84.

Molekulargewichtsbestimmung.

Chloroform: 26.3 g. Angew. Subst.: 0.181 g. Sdp.-Erh.: 0.07°.
» » 0.2895 » » 0.11°.
» » 0.3375 » » 0.12°.

Mol.-Gew. Ber. 382. Gef. 360, 366, 391.

Die mit Hilfe von rauchender Schwefelsäure hergestellte wäßrige Lösung des Ditolyl-diphensuccindadiens färbt Wolle mit brauner Farbe an. Auf ungebeizter Baumwolle wird keine echte Färbung erzeugt.

Gießen, Physik.-chem. Laboratorium der Landesuniversität.

399. K. v. Auwers: Über Cyclo-pentadien.

(Eingegangen am 12. Oktober 1912.)

Die interessante Arbeit von Stobbe und Reuß¹⁾ über die Polymerisation des Cyclo-pentadiens veranlaßt mich, schon jetzt die folgende kurze Bemerkung zu veröffentlichen, deren Inhalt ich zusammen mit anderen Beobachtungen erst später mitzuteilen gedachte.

Nach dem Erscheinen der bekannten Arbeit von Willstätter und Waser²⁾ über das Cyclo-octatetraen habe ich das Cyclo-pentadien von neuem optisch untersucht, um zu entscheiden, ob die von sämtlichen Beobachtern festgestellten spektrochemischen Depressionen dieses Körpers in der Tat lediglich durch die leichte Polymerisation der Substanz bedingt seien, wie Brühl und ebenso Eisenlohr und ich³⁾ angenommen hatten. Die neueren Beobachtungen über die Spektrochemie ungesättigter ringförmiger Gebilde ließen es nämlich als möglich erscheinen, daß das eigentümliche optische Verhalten jenes Kohlenwasserstoffs im wesentlichen eine Folge seiner besonderen

¹⁾ A. 391, 151 [1912].

²⁾ B. 44, 3423 [1911].

³⁾ B. 43, 820, 1545 [1910].