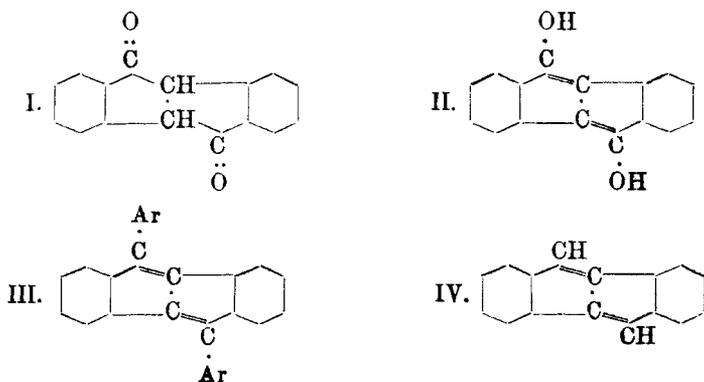


74. K. Brand und Karl Otto Müller: Über das 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-9.11 und das Diphensuccindien-10. (4. Mitteilung¹⁾ über Verbindungen der Diphensuccindien-Reihe.)

(Eingegangen am 16. Januar 1922.)

Das von Reimer²⁾ entdeckte Diphensuccindandion-9.12 (I.), dessen Struktur von Roser³⁾ aufgeklärt worden ist, löst sich in Natronlauge mit oranger Farbe. Ähnlich gefärbt sind auch die Lösungen der in festem Zustande braun aussehenden 9.12-Diaryl-diphensuccindadiene-9.11 (III.), welche von Brand⁴⁾ und von Brand gemeinsam mit H. Ludwig⁵⁾ und F. W. Hoffmann⁶⁾ beschrieben wurden. Man geht daher wohl nicht fehl, wenn man als Träger der Farbe der alkalischen Diphensuccindandion-Lösungen eine Natriumverbindung der Enolform des Diphensuccindandions, des 9.12-Dioxy-diphensuccindadiens-9.11 (II.) ansieht.



Die konstitutionelle Ursache für die Farbe der Diphensuccindadien-Abkömmlinge ist in den beiden konjugierten Doppelbindungen der zwei kondensierten Fünfringe zu suchen, die zwischen zwei Benzolkernen eingelagert sind (kondensierte Inden-Ringe)⁷⁾. Ist diese Auffassung richtig, so muß auch der einfachste Vertreter dieser Verbindungsreihe, das bisher noch nicht bekannte Diphensuccindadien-9.11 (IV.) farbig sein, und aus diesem Grunde beansprucht dieser Kohlenwasserstoff einiges Interesse.

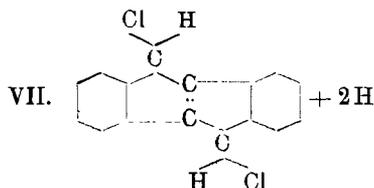
Bei Versuchen zur Gewinnung des Diphensuccindadiens-9.11, die noch nicht abgeschlossen sind und deren Beendigung wir uns zu

¹⁾ 3. Mitteilung: B. 53, 815 [1920]. ²⁾ B. 14, 1802 [1831].

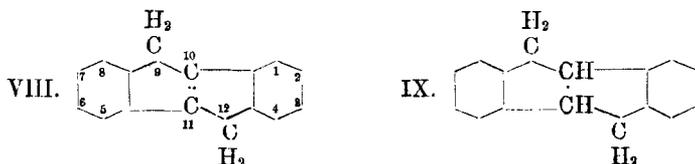
³⁾ A. 247, 153 [1888]. ⁴⁾ B. 45, 3071 [1912]. ⁵⁾ B. 53, 809 [1920].

⁶⁾ B. 53, 915 [1920]. ⁷⁾ B. 54, 1993 [1921].

reits von Roser¹⁾ durch Reduktion von Diphensuccindandion-9.12 mit Jodwasserstoff erhaltene, bei 102° schmelzende Diphensuccindan (IX.) umgewandelt. Der bei der Reduktion von 9.12-Dichlor-diphen-



succindadien-9.11 (VI) erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ ist daher das bisher noch nicht bekannte Diphensuccinden-10 (VIII.), dessen

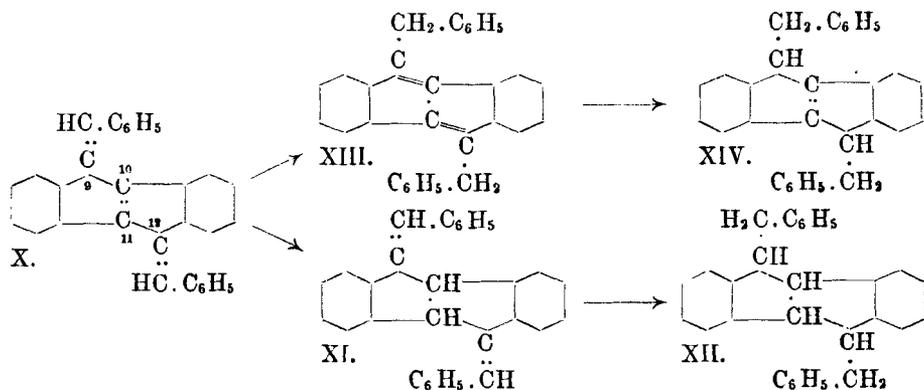


Bildung so zu erklären ist, daß sich zunächst 2 Wasserstoff-Atome an die freien Partialvalenzen der konjugierten Doppelbindung der beiden Kohlenstoff-Fünfringe, also an das 9- und 12-Kohlenstoff-Atom, anlagern, wobei das bisher noch nicht isolierte 9.12-Dichlor-diphensuccinden-10 (VII.) entsteht, welches aber seine Chlor-Atome sofort gegen Wasserstoff austauscht unter Bildung des Diphensuccindens-10 (VIII.).

Im Diphensuccinden-10 liegen zwei kondensierte Inden-Ringe vor, denen 2 Kohlenstoffatome des Kohlenstoff-Fünfringes gemeinsam sind; es sollte mithin 2 reaktionsfähige Methylengruppen (in 9- und 12-Stellung) besitzen und sich demgemäß wie Inden verhalten, mithin sich z. B. mit 2 Mol. Benzaldehyd vereinigen lassen. Es gelang tatsächlich ohne Schwierigkeiten, Diphensuccinden-10 unter dem Einfluß von Natriumalkoholat mit Benzaldehyd in das prachtvoll zinnoberröte 9.12-Dibenzyliden-diphensuccinden-10 (X.) zu verwandeln und damit seine Konstitution sicher zu stellen. 9.12-Dibenzyliden-diphensuccinden-10 nimmt unter dem Einfluß von Palladium-Tierkohle 3 Mol. Wasserstoff auf und geht in das farblose 9.12-Dibenzyl-diphensuccindan (XII.) über, das auch durch katalytische Re-

¹⁾ A. 247, 153 [1888]. Roser nannte den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ »Diphensuccinden«, sein dem heutigen Gebrauche entsprechender Name ist »Diphensuccindan«, s. B. 45, 3071 [1912]. Das wirkliche Diphensuccinden-10 wird zum ersten Male in der vorliegenden Mitteilung 4 beschrieben,

duktion von 9.12-Dibenzyliden-diphensuccindan (XI.)¹⁾ erhalten wurde.



Wir hatten erwartet, daß das Dibenzyliden-diphensuccinden-10 (X.) bei der gemäßigten Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 9.12-Dibenzyl-diphensuccindadien-9.11 (XIII.) oder 9.12-Dibenzyl-diphensuccinden-10 (XIV.) geben würde, doch erhielten wir das Dibenzyliden-diphensuccindan (XI.). Die Wasserstoff-Anlagerung war mithin an der Kohlenstoff-Doppelbindung 10 erfolgt und nicht wie sonst bei gehäuften Doppelbindungen an den Enden des Systems, also zunächst an den beiden :CH. der Benzylidengruppen und dann an dem 9- und 12-Kohlenstoffatom²⁾. Dieses abweichende Verhalten des 9.12-Dibenzyliden-diphensuccindens-10 bei der Reduktion dürfte seinen Grund darin haben, daß die Partialvalenzen an den Enden des Systems der gehäuften Doppelbindungen bereits anderweitig in Anspruch genommen sind, vielleicht durch die Kohlenstoff-Doppelbindungen der den beiden :CH.-Gruppen benachbarten Benzolringe.

Diphensuccinden-10 (VIII.) reagiert auch mit *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin. Über diese und einige andere Umsetzungen des neuen Kohlenwasserstoffs wird später berichtet werden.

¹⁾ Dibenzyliden-diphensuccindan (XI.) wurde von Fr. Dr. Schläger auf Veranlassung von Brand hergestellt, und zwar aus dem 9.12-Dibenzyl-diphensuccindandiol-9.12 durch Wasser-Abspaltung. Es ist farblos und geht bei der Oxydation in Diphensuccindadien-9.12 und Benzoesäure über. Über die Verbindung soll später eingehend in anderem Zusammenhange berichtet werden; vergl. a. Fr. Schläger, Inaug.-Dissertat., Gießen 1921.

²⁾ s. F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, Braunschweig 1921, S. 55 ff.

Beschreibung der Versuche.

9.9, 12.12-Tetrachlor-diphensuccindan (V.).

Eine Mischung von 6 g Diphensuccindandion-9.12 und 20 g Phosphorpentachlorid wurden über freier Flamme bis zum Reaktionsbeginn vorsichtig erwärmt, worauf die Reaktion ohne äußere Wärmezufuhr zu Ende ging. Die erkaltete, rötlich gefärbte Masse wurde mit wenig heißem, vorher gut getrocknetem Benzol ausgezogen und die noch heiße Lösung filtriert. Das Filtrat schied beim Erkalten farblose Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem, trockenem Benzol bei 135° unter Zersetzung schmolzen.

$C_{16}H_{10}Cl_4$. Ber. Cl 41.8. Gef. Cl 41.3, 41.2.

9.9, 12.12-Tetrachlor-diphensuccindan zersetzt sich schon im festen Zustande sowohl beim Stehen an der Luft als auch im Exsiccator unter Abgabe von Chlorwasserstoff und Bildung von 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-9.11 in kurzer Zeit. Auch eine eingeschmolzene Probe unterlag dieser Zersetzung, und ein nicht sehr starkwandiges Präparatenrohr wurde infolge des zu groß gewordenen Chlorwasserstoff-Druckes zertrümmert. Desgleichen erfolgt Abspaltung von Chlorwasserstoff beim Lösen in Alkohol oder Kochen mit Wasser. In letzterem Falle entstehen 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-9.11 (VI.) und Diphensuccindandion-9.12 (I.) nebeneinander. Auch in Benzol gelöst geht es bei mehrtägigem Stehen und häufigem Umschütteln in 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-9.11 über.

Erhitzt man die Mischung von Diphensuccindandion und Phosphorpentachlorid längere Zeit im Ölbad auf 220°, so verkohlt ein Teil der Mischung, während gleichzeitig rote Nadeln von 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-9.11 an die kälteren Teile des Kolbens sublimieren.

9.12-Dichlor-diphensuccindadien-9.11 (VI.).

Das aus 6 g Diphensuccindandion erhaltene rohe Tetrachlor-diphensuccindan wurde mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 150–250 ccm Alkohol übergossen. Unter heftiger Wärmeentwicklung und damit verbundenem Aufkochen des Alkohols schied sich ein öliges Reaktionsprodukt ab, das nach Zusatz einer weiteren Menge Alkohol und längerem Kochen am Rückflußkühler fest wurde und schließlich unter Abscheidung von Kochsalz in Lösung ging. Die kochende alkoholische Lösung wurde filtriert und schied beim Erkalten lange, feine, seidglänzende, rotbraune Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol den Schmp. 191° zeigten. Aus verd. Alkohol fällt das Dichlor-diphensuccindadien in etwas heller, aus heißem Toluol in etwas dunkler rotbraunen Kristallen aus. Auch Eisessig ist zum Umkrystallisieren geeignet.

$C_{16}H_8Cl_2$. Ber. Cl 26.2. Gef. Cl 26.4, 26.2.
Mol.-Gew. Ber. 277. Gef. in Benzol 299.

9.12-Dichlor-diphensuccindadien-9.11 löst sich mäßig in heißem, wenig in kaltem Alkohol; von heißem und kaltem Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und Amylacetat, sowie von heißem Eisessig wird es reichlich aufgenommen.

Einfacher erhält man das 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-9.11 folgendermaßen: Das rohe Tetrachlor-diphensuccindan wird in Benzol gelöst, und zwar nimmt man auf die aus 6 g Diphensuccindandion erhaltene Menge Tetrachlor-diphensuccindan 30 ccm Benzol und läßt diese Lösung unter häufigem Umschütteln stehen. Sie färbt sich bald tief rotbraun, und nach einigen Tagen scheiden sich feine, rotbraune Nadeln des Dichlor-diphensuccindadiens vom Schmp. 191° ab. War das benutzte Benzol trocken, so erhält man sofort ein von Diphensuccindandion freies Produkt, das nach der anderen Methode erst durch Umkrystallisieren erhalten werden kann.

Diphensuccinden-10 (VIII.).

5 g 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-9.11 wurden mit 200 ccm Alkohol und der mehrfachen Gewichtsmenge Zinkstaub unter Zusatz von einigen Tropfen Sublimat-Lösung am Rückflußkühler bis zur Entfärbung gekocht. Die noch heiß filtrierte Lösung ließ beim Erkalten ganz schwach gelbliche Blättchen fallen, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 210° schmolzen.

$C_{16}H_{12}$. Ber. C 94.1, H 5.9.
Gef. » 94.1, 94.4, » 6.0, 6.1.
Mol.-Gew. Ber. 204. Gef. in Benzol 189, 202.

Diphensuccinden-10 löst sich in heißem Alkohol und den üblichen organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht. Von konz. Schwefelsäure wird es mit grüner Farbe aufgenommen, während sich seine alkoholische Lösung auf Zusatz von konz. Schwefelsäure rot färbt. Es addiert Brom, doch scheint die Bromverbindung nicht sehr beständig zu sein, sondern sich sofort unter Abgabe von Bromwasserstoff zu verändern. Wir werden auf diese Reaktion noch zurückkommen, ebenso auf das Verhalten des Diphensuccindens-10 gegen *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin.

Die Reduktion des Dichlor-diphensuccindadiens zum Diphensuccinden gelingt auch mit Zinkstaub und Amylalkohol oder Zinkstaub und Eisessig.

Diphensuccindan (IX.).

1 g Diphensuccinden-10 wurde mit 50 ccm Alkohol, 2 ccm Wasser und etwa 0.2 g Palladium-Tierkohle¹⁾ unter zeitweisem Erwärmen mit

¹⁾ C. Mannich und E. Thiele, Ber. Dtsch. Pharmazent. Ges. 26, 36 [1916].

Wasserstoff-Gas geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgte verhältnismäßig schnell und entsprach 1 Mol. Schon während der Reduktion konnte die Abscheidung von farblosen Nadeln beobachtet werden. Die auf dem Wasserbade erwärmte Reduktionsflüssigkeit wurde von der Tierkohle abfiltriert. Beim Erkalten schied das Filtrat Diphensuccindan in farblosen Nadeln ab, die in Übereinstimmung mit den Angaben von Roser¹⁾ den Schmp. 102° zeigten.

9.12-Dibenzyliden-diphensuccinden-10 (X).

Eine Mischung von 2 g fein gepulvertem Diphensuccinden-10, 5 ccm Alkohol, 4 g Benzaldehyd und einer Lösung von 0.3 g Natrium in 5 ccm Alkohol wurde unter Wasserkühlung und Luftabschluß 24 Stdn. gut gerührt²⁾. Die Masse färbte sich hierbei erst gelb, dann rotbraun. Nachdem die Mischung noch weitere 24 Stdn. sich selbst überlassen worden war, wurde sie mit Alkohol und Wasser versetzt, aufgeköcht und abgesaugt. Zur Entfernung von unverändertem Diphensuccinden-10 und entstandenen Nebenprodukten wurde die kristalline rote Masse längere Zeit am Rückflußkühler mit Alkohol ausgeköcht. Die abfiltrierte alkoholische Lösung schied beim Erkalten braunrote Blättchen oder Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 155° schmolzen und deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist³⁾. Der in heißem Alkohol unlösliche Rückstand wurde mit kochendem Eisessig mehrmals ausgezogen und der schließlich bleibende ungelöste Rückstand mehrmals aus siedendem Amylacetat umkrystallisiert. So wurden zinnoberrote, sehr kleine Blättchen erhalten, die bei 244° schmolzen und deren Analyse auf das Dibenzyliden-diphensuccinden stimmte.

$C_{30}H_{20}$. Ber. C 94.7, H 5.3.

Gef. » 94.6, 94.6, » 5.2, 5.3.

Mol.-Gew.: Ber. 380. Gef. in Benzol 349, 373.

¹⁾ A. 247, 153 [1888].

²⁾ Wir hielten uns im wesentlichen an die von J. Thiele für die Kondensation von Benzaldehyd mit Inden gegebene Vorschrift: B. 33, 3395 [1900].

³⁾ Wahrscheinlich handelt es sich hier um das 9-Benzyliden-diphensuccinden-10, welches aus je 1 Mol. Benzaldehyd und Diphensuccinden-10 entstanden ist.

9-Benzyliden-diphensuccinden-10:

$C_{23}H_{16}$. Ber. C 94.5, H 5.5.

Gef. » 94.0, » 5.9.

Anm. bei der Korrektur: Inzwischen wurde festgestellt, daß die bei 155° schmelzende Verbindung sich mit einem Mol Benzaldehyd zum 9.12-Dibenzyliden-diphensuccinden-10(X) vereinigt.

9.12-Dibenzyliden-diphensuccinden-10 löst sich schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol und Toluol, mäßig in kaltem, etwas mehr in heißem Amylacetat. Von Chromsäure wird die Verbindung sofort oxydiert. Die entstehenden Oxydationsprodukte sollen noch näher untersucht werden.

9.12-Dibenzyl-diphensuccindan (XII.).

1 g 9.12-Dibenzyliden-diphensuccinden-10 wurde mit 40 ccm Eisessig, 20 ccm Alkohol und 0.2 g Palladium-Tierkohle 24 Stdn. mit Wasserstoff unter zeitweisem Erwärmen geschüttelt. Es wurde eine 3 Mol. entsprechende Wasserstoff-Menge aufgenommen. Die entstandene farblose Lösung wurde erhitzt und filtriert. Das erhaltene Filtrat schied farblose Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol der Schmp. 141° zeigten.

$C_{30}H_{26}$. Ber. C 93.2, H 6.8.

Gef. » 93.2, » 6.9.

Die gleiche Verbindung entstand, als das 9.12-Dibenzyliden-diphensuccindan¹⁾ in derselben Weise, wie eben beschrieben wurde, mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Tierkohle geschüttelt wurde. Die Wasserstoff-Aufnahme entsprach hier aber nur 2 Mol. Wasserstoff. Das so gewonnene Dibenzyl-diphensuccindan schmolz ebenfalls bei 141°, eine Mischprobe mit dem aus 9.12-Dibenzyliden-diphensuccinden-10 erhaltenen Dibenzyl-diphensuccindan zeigte denselben Schmelzpunkt.

9.12-Dibenzyliden-diphensuccindan (XI.)¹⁾.

0.5 g 9.12-Dibenzyliden-diphensuccinden-10 wurden mit 150 ccm Eisessig am Rückflußkühler unter Zusatz von Zinkstaub so lange gekocht, bis eine farblose Lösung entstanden war. Nach 5 Stdn. war die Reduktion beendet und die Lösung wurde von dem Zinkstaub abfiltriert. Aus dem erhaltene Filtrat schied sich neben Zinkacetat eine weißgelbliche Substanz aus, die nach dem Absaugen und nach Entfernung des Zinkacetats zunächst aus kochendem Eisessig und dann aus heißem Amylacetat umkrystallisiert, in feinen farblosen Nadeln vom Schmp. 255° erhalten wurde. Eine Mischprobe mit dem schon vorher von Fr. Dr. Fr. Schläger dargestellten Dibenzyliden-diphensuccindan schmolz ebenfalls scharf bei 255°.

Gießen, Chemisches Laboratorium der Landes-Universität.

¹⁾ vergl. a. Fr. Schläger, Inaug.-Dissertat., Gießen 1921.