

stimmen mit der empirischen Formel $C_{28}H_{12}$ und die Art ihrer Ausführung zu zeigen⁸⁾.

$C_{28}H_{14}$. Ber. C 95.67, H 4.33. $C_{28}H_{12}$. Ber. C 96.27, H 3.73.

o.1880, o.1662, o.1560, o.1649 g Sbst.: 0.6620, 0.5857, 0.5520, 0.5802 g CO_2 , 0.0670, 0.0605, 0.0567, 0.0604 g H_2O .

Gef. C 96.06, 96.14, 96.53, 95.99, H 3.99, 4.07, 4.07, 4.10.

Zusammen: 100.15, 100.21, 100.60, 100.09.

Krakau, II. Chem. Institut der Universität.

458. K. Brand und T. Sasaki: Über farblose und farbige isomere Kohlenwasserstoffe der Diphensuccinden-Reihe.

(12. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccinden-Reihe.)

(Eingegangen am 2. Oktober 1925.)

Von K. Brand und Frieda Schläger¹⁾ sind zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{18}$ beschrieben worden, das farblose 9.12-Diäthyliden-diphensuccindan und das rote bis rotbraune 9.12-Diäthyl-diphensuccindadien-9.11. Wir haben inzwischen die entsprechenden *n*-Propyl- und *i*-Propyl-Verbindungen dargestellt.

Diphensuccindandion-9.12 (V) reagiert sowohl mit *n*-Propyl-magnesiumbromid als auch mit *i*-Propyl-magnesiumbromid in normaler Weise, es entstehen 9.12-Di-*n*-propyl- und 9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindandiol-9.12 (I). Das 9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindandiol-9.12 kristallisiert mit Krystall-Methyl- und -Äthylalkohol, und zwar wahrscheinlich mit 3 Mol., die es aber zum Teil schon beim Absaugen verliert.

Beim Kochen mit Ameisensäure oder mit Alkohol und Salzsäure gibt 9.12-Di-*n*-propyl-diphensuccindandiol-9.12 zwei Mol. Wasser ab, und nebeneinander entstehen das rote 9.12-Di-*n*-propyl-diphensuccindadien-9.11 (II) und das farblose 9.12-Di-*n*-propyliden-diphensuccindan (III). Beide Kohlenwasserstoffe nehmen unter dem Einfluß von Palladium-Tierkohle 2 Mol. Wasserstoff auf und gehen in das (gleiche) 9.12-Di-*n*-propyl-diphensuccindan (IV) über. Entsprechend seiner Konstitution zerfällt 9.12-Di-*n*-propyliden-diphensuccindan (III) beim Behandeln mit Chromsäure in Diphensuccindandion-9.12 (V) und Propionaldehyd (VI).

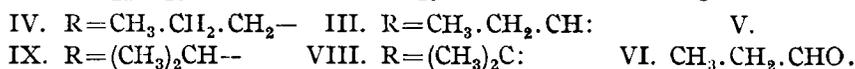
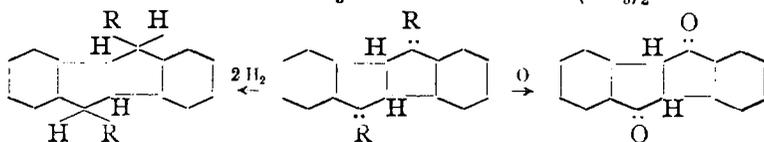
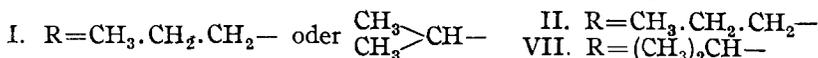
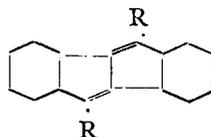
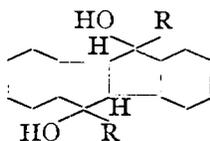
Ebenso wie 9.12-Di-*n*-propyl- verhält sich 9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindandiol-9.12; es liefert mit Ameisensäure oder mit Mineralsäuren nebeneinander rotes 9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindadien-9.11 (VII) und farbloses 9.12-Di-*i*-propyliden-diphensuccindan (VIII). Auch diese beiden Kohlenwasserstoffe nehmen unter dem Einfluß von Palladium-Tierkohle 2 Mol. Wasserstoff auf; aus VII konnte das 9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindan (IX) kristallisiert erhalten werden. 9.12-Di-*i*-propyliden-diphensuccindan (VIII) wird in Übereinstimmung mit seiner Struktur von Chromsäure zu Diphensuccindandion (V) und Aceton oxydiert.

⁸⁾ Wie aus den angeführten Zahlen zu ersehen ist, handelt es sich um keine Mikroanalysen. Siehe die polemische Notiz von R. Pummerer, B. 58, 1806 [1925], 11. Zeile von oben.

¹⁾ B. 56, 2541 [1923].

Die Überführung der farblosen Kohlenwasserstoffe in die farbigen und umgekehrt der farbigen in die farblosen gelang bisher weder bei den *n*- noch bei den *i*-Propylverbindungen.

Wie Brand²⁾ gezeigt hat, ist für die Farbe der Kohlenwasserstoffe und der anderen Abkömmlinge der Diphensuccinden-Reihe nicht die Zahl, sondern die Lage der Doppelbindungen maßgebend. Nur solche Abkömmlinge der Diphensuccinden-Reihe sind farbig, welche ein System von zwei kondensierten Fulven-Ringen enthalten. Die Farbe der in dieser Arbeit beschriebenen 9,12-Dipropyl-diphensuccindadiene-9,11 (II und VII) steht mit dieser Regel ebenso im Einklang wie die Farblosigkeit der 9,12-Dipropyliden-diphensuccindane (III und VIII).



Beschreibung der Versuche.

9,12-Di-*n*-propyl-diphensuccindandiol-9,12 (I, $R = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$).

Zu der aus 12 g *n*-Propylbromid, 2 g Magnesium und 40 ccm Äther erhaltenen Lösung wurde tropfenweise eine Lösung von Diphensuccindandion-9,12 in über Natrium getrocknetem Benzol gegeben. Nach 2 Stdn. wurde die Flüssigkeit mit Salmiak-Lösung geschüttelt, der Äther und das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen und das als Klumpen im Kolben verbliebene unreine 9,12-Di-*n*-propyl-diphensuccindandiol-9,12 in warmem Äther aufgenommen. Beim Abkühlen der ätherischen Lösung schied sich das in kaltem Äther schwer lösliche, unveränderte Diphensuccindandion-9,12 ab, und nach dem Einengen des ätherischen Filtrats krystallisierte auch das 9,12-Di-*n*-propyl-diphensuccindandiol-9,12 aus; die Ausbeute an diesem betrug 25 %.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stellte das Glykol farblose, bei 121–122° schmelzende Tafeln dar. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

4.642 mg Stbst.: 13.926 mg CO₂, 3.282 mg H₂O.

C₂₂H₃₆O₂. Ber. C 81.99, H 8.1. Gef. C 81.84, H 7.9.

Die von dem zuerst erhaltenen Di-*n*-propyl-diphensuccindandiol abgesaugte ätherische Mutterlauge enthielt noch eine gewisse Menge dieses Glykols, sie gab beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder Ameisensäure rotes 9,12-Di-*n*-propyl-diphensuccindadien-9,11 und weißes 9,12-Di-*n*-propyliden-diphensuccindan (s. u.).

²⁾ Versammlung Dtsch. Naturf. u. Ärzte, Leipzig 1922. Z. Ang. 35, 576 [1922].

9.12-Di-*n*-propyl-diphensuccindadien-9.11 (II)
und 9.12-Di-*n*-propyliden-diphensuccindan (III).

Die Lösung von 1 g Di-*n*-propyl-diphensuccindandiol in 50 ccm Eisessig wurde nach Zusatz von 30 ccm Ameisensäure 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten der rotgelben Lösung schied sich zunächst rotes 9.12-Di-*n*-propyl-diphensuccindadien-9.11 in sternförmig vereinigten Nadeln ab. Diese wurden abgesaugt und die Mutterlauge eingengt, sie ließ nun weißes 9.12-Di-*n*-propyliden-diphensuccindan in undeutlich ausgebildeten Krystallen fallen, die ebenfalls abgesaugt wurden. Aus der Mutterlauge von diesen krystallisierte eine Mischung von rotem und farblosem Kohlenwasserstoff aus, in der ersterer vorherrschte. Die Mutterlauge von dieser Mischung gab nur roten Kohlenwasserstoff.

Kocht man eine Lösung von 1 g 9.12-Di-*n*-propyl-diphensuccindandiol-9.12 in 20 ccm Alkohol mit 5 Tropfen konz. Salzsäure, so erhält man ebenfalls ein Gemisch beider Kohlenwasserstoffe, und zwar das farblose Dipropyliden-diphensuccindan in etwas größerer Menge als mit Ameisensäure. Welcher der beiden Kohlenwasserstoffe sich zuerst abscheidet, hängt von noch nicht aufgeklärten Zufälligkeiten ab.

Beide Kohlenwasserstoffe wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. So wurde das 9.12-Di-*n*-propyl-diphensuccindadien-9.11 in seideglänzenden, roten Nadelchen vom Schmp. 135—136°, das 9.12-Di-*n*-propyliden-diphensuccindan in seideglänzenden, farblosen Nadelchen vom Schmp. 157—158° erhalten.

Dipropyl-diphensuccindadien, rot.

3.813 mg Sbst.: 12.910 mg CO₂, 2.580 mg H₂O.

C₂₂H₂₂. Ber. C 92.3, H 7.7. Gef. C 92.4, H 7.6.

Dipropyliden-diphensuccindan, farblos.

4.985 mg Sbst.: 16.830 mg CO₂, 3.345 mg H₂O.

C₂₂H₂₂. Ber. C 92.3, H 7.7. Gef. C 92.1, H 7.6.

Einige Zentrigramm 9.12-Di-*n*-propyliden-diphensuccindan wurden in einem kleinen, mit Kühler versehenen Destillierkölbchen mit Chromsäure-Schwefelsäure erhitzt. Im Destillat konnte der abgespaltene Propionaldehyd mit Nitroprussidnatrium und Piperidin³⁾, sowie mit Hilfe der Skatol-Reaktion von E. Fischer⁴⁾ nachgewiesen werden. Im Kolben blieb Diphensuccindandion zurück, das an seinem Schmelzpunkt und an seinem Verhalten gegen alkoholisches Alkali (orange Farbe) erkannt wurde.

9.12-Di-*n*-propyl-diphensuccindan (IV).

a) Die Lösung von 0.5 g Di-*n*-propyl-diphensuccindadien in 100 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser nahm in Gegenwart von 0.2 g Palladium-Tierkohle beim Schütteln die 2 Mol. entsprechende Menge Wasserstoff auf. Aus dem vom größten Teile des Alkohols auf dem Wasserbade befreiten Filtrate krystallisierte das 9.12-Di-*n*-propyl-diphensuccindan in farblosen Nadelchen aus, die bei 98—99° schmolzen und ihren Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht mehr änderten.

³⁾ Lewin, B. **32**, 3389 [1899].

⁴⁾ B. **22**, 104 [1889].

4.543 mg Subst.: 15.14 mg CO₂, 3.78 mg H₂O.

C₂₂H₂₆. Ber. C 91.0, H 9.0. Gef. C 90.9, H 9.3.

b) 0.25 g Di-*n*-propyliden-diphensuccindan wurden in 100 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 0.2 g Palladium-Tierkohle mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurde die 2 Mol. entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen. Die Flüssigkeit lieferte beim Aufarbeiten ebenfalls das 9.12-Di-*n*-propyl-diphensuccindan in farblosen Nadelchen vom Schmp. 98—99°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem oben (a) erhaltenen Präparate lag ebenfalls bei 98—99°.

9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindandiol-9.12 (I, R = (CH₃)₂CH).

Zu der aus 12 g *i*-Propylbromid, 2 g Magnesium und 40 ccm Äther erhaltenen Lösung wurde eine Lösung von 5 g Diphensuccindandion in trockenem Benzol gegeben. Nach 2 Stdn. wurde die Mischung mit Salmiak-Lösung geschüttelt und Äther und Benzol mit Wasserdampf abgetrieben. Das unreine Di-*i*-propyl-diphensuccindandiol blieb in Klumpen im Kolben zurück. Diese Klumpen wurden von der Flüssigkeit getrennt, mit Alkohol übergossen und auf dem Wasserbad erwärmt. Das Glykol ging in Lösung, während etwa noch unverändertes Diphensuccindandion ungelöst blieb. Von diesem wurde abfiltriert und das Filtrat etwas eingengt; es ließ nach einiger Zeit das Diol fallen. Das Di-*i*-propyl-diphensuccindandiol wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Prismen erhalten, welche an der Luft sehr schnell ihren Krystall-Alkohol verlieren und zu einem zwischen 132° und 133° schmelzenden Pulver zerfallen. Das Diol löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht und krystallisiert auch mit Krystall-Methylalkohol. Die Bestimmung des Krystall-Alkohols wurde durch die geringe Beständigkeit der Krystall-Alkohol haltenden Krystalle, die schon beim Absaugen einen Teil des Alkohols abgeben, erschwert. Die erhaltenen Werte stimmen auf 3 Mol. Krystall-Methyl- und -Äthylalkohol am besten.

0.3032 g Subst. gaben 0.0689 g CH₃OH ab.

C₂₂H₂₆O₂ + 3 CH₃.OH. Ber. 0.0696 g CH₃OH = 23%. Gef. 22.7%.

0.2388 g Subst. gaben 0.0663 g C₂H₅OH ab.

C₂₂H₂₆O₂ + 3 C₂H₅.OH. Ber. 0.0716 g C₂H₅OH = 30%. Gef. 27.8%.

4.48 mg Subst.: 13.45 mg CO₂, 3.203 mg H₂O.

C₂₂H₂₆O₂. Ber. C 82.0, H 8.1. Gef. C 81.9, H 8.0.

9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindadien-9.11 (VII)
und 9.12-Di-*i*-propyliden-diphensuccindan (VIII).

Die Lösung von 1 g 9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindandiol-9.12 in 50 ccm Eisessig wurde mit 30 ccm Ameisensäure 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Aus der braunroten Lösung schieden sich beim Erkalten das braunrote Di-*i*-propyl-diphensuccindadien und das farblose Di-*i*-propyliden-diphensuccindan je nach den Umständen entweder nach- oder aber nebeneinander ab. Die Trennung des Gemisches beider Kohlenwasserstoffe konnte durch fraktionierte Krystallisation aus Äthylalkohol erreicht werden. Im allgemeinen ist die Ausbeute an Di-*i*-propyl-diphensuccindadien größer als an Di-*i*-propyliden-diphensuccindan. Nimmt man die Wasser-Abspaltung aus dem Di-*i*-propyl-diphensuccindandiol mit Salzsäure in alkoholischer Lösung vor, so wird etwas mehr an dem farblosen Di-*i*-propyliden-diphen-

succindan erhalten als beim Arbeiten mit Ameisensäure. 9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindadien-9.11 krystallisiert in roten bis braunroten, satt farbigen, manchmal recht großen und gut ausgebildeten rhombischen Krystallen, welche bei 178—179° schmelzen. 9.12-Di-*i*-propyliden-diphen-succindan wurde in farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 189° erhalten.

Di-*i*-propyl-diphensuccindadien, rot.

3.050 mg Sbst.: 10.309 mg CO₂, 2.055 mg H₂O.

C₂₂H₂₂. Ber. C 92.3, H 7.7. Gef. C 92.2, H 7.5.

Di-*i*-propyliden-diphensuccindan, farblos.

4.461 mg Sbst.: 15.075 mg CO₂, 3.042 mg H₂O.

C₂₂H₂₂. Ber. C 92.3, H 7.7. Gef. C 92.2, H 7.6.

Beim Kochen von 9.12-Di-*i*-propyliden-diphensuccindan mit Chromsäure-Schwefelsäure in einem kleinen Destillationskölbchen blieb im Kolben Diphensuccindandion von den bekannten Eigenschaften (s. o.) zurück, während Aceton überdestillierte. Das Aceton wurde mit Hilfe der Nitroprussidnatrium- und der Jodoform-Probe erkannt, sowie als Dibenzal-aceton charakterisiert.

9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindan (IX).

a) 0.2 g 9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindadien-9.11 wurden in 60 ccm und 4 ccm Wasser nach Zusatz von 0.2 g Palladium-Tierkohle mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme entsprach 2 Molekülen. Die nach dem Abdestillieren des Alkohols aus der filtrierten Flüssigkeit erhaltenen Nadelchen schmolzen bei 80—81°.

4.57 mg Sbst.: 15.21 mg CO₂, 3.753 mg H₂O.

C₂₂H₂₆. Ber. C 91.0, H 9.0. Gef. C 90.8, H 9.2

b) 0.14 g 9.12-Di-*i*-propyliden-diphensuccindan nahmen bei derselben Behandlung ebenfalls eine 2 Mol. entsprechende Menge Wasserstoff auf, doch konnte das erhaltene ölige Reduktionsprodukt bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Gießen, Chem. Laborat. d. Universität.