

**409. Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg:
Addition von Maleinsäure-anhydrid an Polyene. (Über konjugierte
Doppelbindungen, XIV.¹⁾).**

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidg. Techn. Hochschule Zürich
u. aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg,
Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 8. September 1930.)

Die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Diene nach O. Diels und K. Alder²⁾, die der Synthese weite Gebiete erschlossen hat, ist schon mehrfach auch zur Konstitutions-Erforschung von Naturprodukten, wie des Ergosterins³⁾ und Muscarufins⁴⁾, herangezogen worden. Die Übertragbarkeit der Reaktion auf Verbindungen mit einer größeren Zahl von konjugierten Doppelbindungen zu erproben, wie sie in den Farbstoffen der Bixin- und Carotin-Reihe vorliegen⁵⁾, schien uns in theoretischer wie praktischer Hinsicht wichtig. Unsere ersten Versuche in dieser Richtung haben ergeben, daß alle daraufhin geprüften natürlichen Polyen-Farbstoffe unter Entfärbung mit Maleinsäure-anhydrid reagieren, und sie haben zur Isolierung eines Additionsproduktes aus Bixin-methylester in Form des sehr schön krystallisierenden Natriumsalzes geführt. Bei der großen Zahl von Isomerie-Möglichkeiten, die dabei in Betracht kommen, und die vor allem durch die Lage der bevorzugten Additions-Stellen in der Polyen-Kette, sowie durch Wanderungen von Doppelbindungen verursacht werden können, war eine konstitutionelle Aufklärung vorerst noch nicht möglich. Zu ihrer Anbahnung haben wir auf die Reihe der synthetischen Diphenyl-polyene⁶⁾ zurückgegriffen, deren Verhalten gegen Maleinsäure-anhydrid wir im folgenden beschreiben⁷⁾.

Stilben, das Anfangsglied der Reihe, setzt sich beim Erhitzen in Xylol mit Maleinsäure-anhydrid sehr leicht um, obwohl nur 1 Doppelbindung vorhanden ist. Das Reaktionsprodukt, welches auf 1 Mol Stilben annähernd 1 Mol Maleinsäure-anhydrid enthält, ist amorph und hochmolekular. Es ist vermutlich kettenförmig gebaut und soll an anderer Stelle im Zusammenhang mit der Addition weiterer Äthylen-Körper näher beschrieben werden. Unter diesen gibt es auch solche, die 2 Mole Maleinsäure-anhydrid addieren, wie das *asymm.* Diphenyl-äthylen, das dabei in guter Ausbeute farblose Nadeln $C_{22}H_{16}O_6$ vom Schmp. 281° (korr., unt. Zers.) liefert.

1,4-Diphenyl-butadien nimmt 1 Mol Maleinsäure-anhydrid auf, was inzwischen auch O. Diels und K. Alder⁸⁾ beschrieben haben. Die Additionsprodukte sind jedoch je nach den Darstellungs-Bedingungen ver-

¹⁾ XIII. Mitteil.: R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **63**, 2164 [1930].

²⁾ A. **460**, 98 [1927]. ³⁾ A. Windaus, C. **1930**, I 3194.

⁴⁾ F. Kögl u. H. Erxleben, A. **479**, 11 [1930].

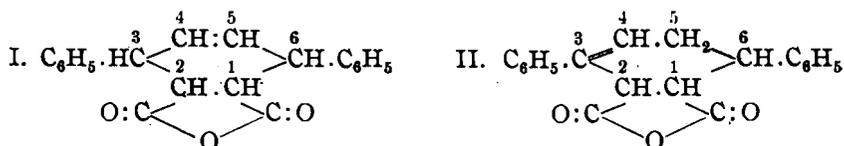
⁵⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta **11**, 427 [1928].

⁶⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta **11**, 87 [1928].

⁷⁾ Die Farbreaktionen der Diphenyl-polyene mit Maleinsäure-anhydrid sind bei R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, Helv. chim. Acta **18**, 11 [1930], beschrieben. Die dort (S. 12) geschilderten Färbungen mit Thionylchlorid haben sich nicht reproduzieren lassen. Offenbar waren sie durch geringe Verunreinigungen des Thionylchlorids verursacht. In die Reihe der Säure-chloride, die keine Farbreaktion mit den Diphenyl-polyenen geben, gehört auch das Sorbinsäure-chlorid.

⁸⁾ B. **62**, 2081 [1929].

schieden. Wird die Anlagerung in Xylol-Lösung ausgeführt, so liefert das Diphenyl-butadien schöne, farblose Rhomben, deren Schmp. in verschiedenen Versuchen wechselnd bei 198°, 200°, 203° gefunden wurde⁹⁾. Diese Präparate lassen sich ohne Änderung der analytischen Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_3$ in Fraktionen zerlegen, die sich maximal um 4° im Schmp. unterscheiden. Sie stellen vermutlich Gemische von Isomeren dar. O. Diels und K. Alder haben die Addition im Schmelzfluß vorgenommen und den Schmp. des Reaktionsproduktes bei 207° (anscheinend unkor.) gefunden¹⁰⁾. Ein Isomeres vom Schmp. 212,5—214,5° (kor.) konnten wir aus den obigen Gemischen durch Umlagerung mit Dichlor-essigsäure in Chloroform oder durch Umkrystallisieren aus Trichlor-essigsäure-anhydrid^{10a)} gewinnen. Der Schmp. dieser Substanz ging beim Umkrystallisieren aus Benzol auf 196—198° (kor.) zurück. Daß die hochschmelzende Verbindung von Diels und Alder aus dem Diphenyl-butadien durch Addition des Maleinsäure-anhydrids in 1.4-Stellung entsteht, haben diese durch Abbau zu Terphenyl bewiesen. In entsprechender Weise haben wir aus der niedrigschmelzenden Verbindung (198°, kor.) ebenfalls Terphenyl in guter Ausbeute gewinnen können. Der Abbau wurde nach Hydrolyse des Anhydrids durch Dehydrieren mit Ferricyankalium zum Kaliumsalz der 3.6-Diphenyl-phthalsäure geleitet, das schon bei der Darstellung unter Verlust von Kohlensäure teilweise in Terphenyl überging. Das übrige Kaliumsalz wurde durch Destillieren mit Natronkalk in denselben Kohlenwasserstoff verwandelt. Es ist somit erwiesen, daß auch die niedrigschmelzende Verbindung aus dem Diphenyl-butadien durch Addition des Maleinsäure-anhydrids in 1.4-Stellung entsteht. Die beobachteten Isomeren unterscheiden sich vermutlich durch die Lage der Doppelbindung etwa im Sinne der Formeln I, II und anderer. Die Schmelzpunkts-Unterschiede sind jedenfalls von gleicher Größenordnung wie bei den Anhydriden der nicht phenylierten Tetrahydro-phthalsäuren, die nach



A. von Baeyer¹¹⁾ bzw. G. Abati und A. Contaldi¹²⁾ bei 74° (Δ_1), 78—79° (Δ_2), 70° (Δ_3), 58—59° (Δ_4 *cis*) schmelzen, und bei denen wechselseitige Umlagerungen ebenfalls bekannt sind¹³⁾.

⁹⁾ Beim Versuch, Malein- oder Fumarsäure-dimethylester in Xylol an Diphenyl-butadien zu addieren, konnten wir nur den unveränderten Kohlenwasserstoff isolieren.

¹⁰⁾ loc. cit. I, und zwar S. 2084. Die Reindarstellung dieses Körpers nach dem angegebenen Verfahren gelang uns nicht.

^{10a)} Dabei kann ein Gehalt an Trichlor-essigsäure wirksam gewesen sein.

¹¹⁾ A. 269, 162 [1891].

¹²⁾ Gazz. chim. Ital. 36, II 846 [1906].

¹³⁾ Die Isomerisierungen sind in dieser Gruppe meistens mit Alkali ausgeführt. Beispiele für Isomerisierungen von Äthylen-Körpern mit Phenylresten unter dem Einfluß von Säuren sind der Übergang von 1.3-Diphenyl-1-buten in 1.3-Diphenyl-2-buten mittels verd. Schwefelsäure (R. Stoermer u. H. Kootz, B. 61, 2331 [1928]) und der Übergang von 1.1-Diphenyl-2-benzyl-äthylen in 1.3-Diphenyl-hydrinden durch Einwirkung konz. Schwefelsäure unter primärer Isomerisierung des Diphenyl-benzyl-äthylens. (W. Schlenk u. E. Bergmann, A. 479, 65 [1930]).

Das Additionsprodukt aus Diphenyl-butadien und Maleinsäure-anhydrid vom Schmp. 198° (korr.) geht beim Erhitzen mit wäßriger Natronlauge in Lösung. Durch Ansäuern wird eine 3.6-Diphenyl-tetrahydro-phthalsäure erhalten, die aus verd. Alkohol in farblosen Rhomben mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisiert und beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser den hohen Schmp. des Anhydrids von Diels und Alder zeigt.

Eine zweite 3.6-Diphenyl-tetrahydro-phthalsäure haben wir durch Addition von Fumarsäure-dichlorid an 1.4-Diphenyl-butadien und anschließende Verseifung des bei 143–144° (korr.) schmelzenden 3.6-Diphenyl-tetrahydro-phthalsäure-dichlorids gewonnen. Die so erhaltene ölige Säure verwandelt sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff in Äther in schöne Krystalle, die bei 230–231° (korr.) schmelzen. Die Säure enthält der Darstellung gemäß die beiden Carboxyle offenbar in *trans*-Stellung. Durch Destillation mit Natronkalk konnte sie ebenfalls zu Terphenyl abgebaut werden. Die aufgefundene *cis-trans*-Isomerie läßt sich, die gleichartige Lage der Doppelbindung in beiden Säuren vorausgesetzt¹⁴⁾, nur erklären, wenn die Doppelbindung in 4.5-Stellung (I) oder in 3.4-Stellung (II) liegt. Eine *cis-trans*-Isomerie, beruhend auf verschiedener Stellung der beiden Carboxyle zueinander, kommt nämlich für die 3.6-Diphenyl-tetrahydro-phthalsäuren, in denen die Doppelbindung zwischen 2 und 3 oder zwischen 1 und 2 liegt, nicht in Betracht.

Die Addition von Fumarsäure-dichlorid an Diene dürfte in manchen Fällen¹⁵⁾ die Gewinnung von cyclischen *trans*-Dicarbonsäuren gestatten, wenn die Synthese von O. Diels und K. Alder die entsprechenden *cis*-Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride liefert. Der Anwendbarkeit des Fumarsäure-dichlorids sind jedoch durch seine polymerisierende Wirkung Grenzen gezogen. Butadien polymerisiert sich, auch wenn man das Fumarsäure-dichlorid durch Kohlensäure-schnee-Aceton ausfriert und durch langsames Auftauen mit dem verflüssigten Kohlenwasserstoff in Reaktion bringt, unter starker Selbsterwärmung zu einer gummi-artigen Masse.

Das niedrig-schmelzende Anhydrid der 3.6-Diphenyl-*cis*-tetrahydro-phthalsäure zerfällt beim Destillieren unter 12–15 mm Druck sehr weitgehend in Diphenyl-butadien und Maleinsäure-anhydrid. Die Reaktion, die zu seiner Bildung führt, ist also umkehrbar, wie dies für Dien-Additionsprodukte mehrfach beschrieben wurde¹⁶⁾.

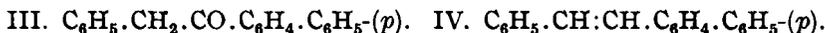
1.6-Diphenyl-hexatrien haben O. Diels und K. Alder durch Verschmelzen mit Maleinsäure-anhydrid zur Reaktion gebracht und ein Additionsprodukt $C_{22}H_{18}O_3$ vom Schmp. 194° (anscheinend unkor.) erhalten. Diese Angaben stehen mit unseren Beobachtungen in Übereinstimmung, denen zufolge der Schmp. bei 199.5–200° (korr.) liegt. Daß auch hier die Addition in 1.4-Stellung sich abspielt, haben Diels und Alder angenommen auf Grund der Beobachtung, daß die Anlagerung eines zweiten Moleküls Maleinsäure-anhydrid nicht gelingt, wie es bei Addition des ersten Moleküls in 1.6-Stellung denkbar wäre. Die Richtigkeit dieser Annahme, welche die genannten Autoren durch den Verlauf der Oxydation bestätigen zu können hoffen, er-

¹⁴⁾ Ob diese Voraussetzung zutrifft, ist noch unbewiesen.

¹⁵⁾ vergl. in dieser Abhandlung die Versuche mit 1.8-Diphenyl-octatetraen.

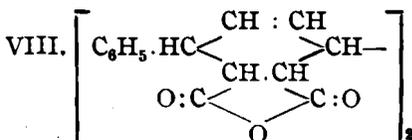
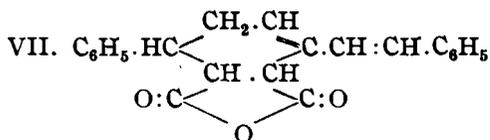
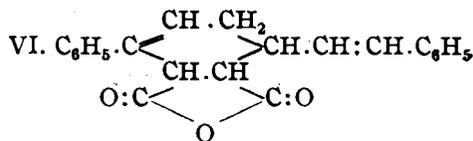
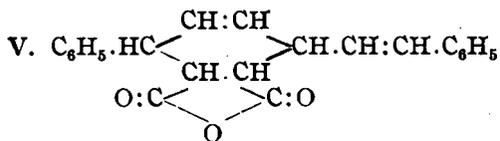
¹⁶⁾ O. Diels u. K. Alder, B. **62**, 555, 2351 [1929]; H. Staudinger, A. **467**, 73 [1928]; F. Bergel u. E. Widmann, A. **467**, 90 [1928].

gab sich bei gleichzeitiger Decarboxylierung und Dehydrierung durch Destillation mit wasser-freiem Bariumhydroxyd und Selen, wobei ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ erhalten wurde, der bei $221-222^{\circ}$ (korr.) schmilzt. Dieser Kohlenwasserstoff ist identisch mit demjenigen, den wir aus dem bekannten *p*-Biphenyl-yl-benzyl-keton (III) durch Zinkstaub-Destillation im Wasserstoff-Strom erhalten haben¹⁷⁾. Er stellt somit das 1-Phenyl-2-biphenyl-yl-äthylen (IV) dar.



Nimmt man die Addition von 1.6-Diphenyl-hexatrien an Maleinsäure-anhydrid in siedendem Xylol vor, so wird ebenfalls 1 Mol Anhydrid aufgenommen. Das Reaktionsprodukt ist aber mit dem im Schmelzfluß erhaltenen 3-Phenyl-6-styryl-tetrahydro-phthalsäure-anhydrid (V) nicht identisch. Es schmilzt schon bei $192-193^{\circ}$ (korr.). Dieses Produkt erhält man auch, wenn man das Isomere vom Schmp. $199.5-200^{\circ}$ (korr.) der Destillation im Vakuum unterwirft. Es ist bemerkenswert, daß dabei im Gegensatz zum Verhalten des aus Diphenyl-butadien gewonnenen Additionsproduktes kein Zerfall in Kohlenwasserstoff und Maleinsäure-anhydrid eintritt. Das niedrig schmelzende Isomere ist offenbar auch ein 3-Phenyl-6-styryl-tetrahydro-phthalsäure-anhydrid, denn es liefert beim Abbau mit Ozon reichlich Benzoesäure, und die durch Hydrolyse daraus gewonnene Säure läßt sich durch Dehydrieren mit Ferricyankalium und anschließende Decarboxylierung, sowie durch direkte Destillation mit Natronkalk¹⁸⁾ in das beschriebene 1-Phenyl-2-biphenyl-yl-äthylen (IV) verwandeln.

Die beiden 3-Phenyl-6-styryl-tetrahydro-phthalsäure-anhydride sind vermutlich Isomere, die sich durch die Lage der Doppelbindung im Cyclohexen-Ring etwa im Sinne der Formeln V, VI, VII oder anderer unterscheiden.



Das Anhydrid vom Schmp. $192-193.5^{\circ}$ (korr.) liefert bei der Hydrolyse eine 3-Phenyl-6-styryl-tetrahydro-phthalsäure, die bei $190-191^{\circ}$ (korr.) unter Anhydrierung schmilzt.

1.8-Diphenyl-octatetraen nimmt, wie wir gefunden haben, 2 Mole Maleinsäure-anhydrid auf, wenn man das Gemisch beider Substanzen vor-

¹⁷⁾ Ein Homologes dieses Ketons, das Benzyl-terphenyl-yl-keton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ (Fußnote 49) haben wir aus Terphenyl und Phenyl-essigsäure-chlorid erhalten.

¹⁸⁾ Über Decarboxylierung hydro-aromatischer Säuren unter spontaner Dehydrierung vgl. Houben-Weyl, 3. Aufl., Bd. 3, S. 956 [1930].

sichtig zum Schmelzen erhitzt. Das dabei entstehende 6.6'-Bis-[3-phenyl-cyclohexen-1.2-dicarbonensäure-anhydrid] (VIII)¹⁹⁾ krystallisiert aus Nitro-benzol in farblosen Prismen vom Schmp. 275⁰ (korr., unt. Zers.). Auch hier erhielten wir eine isomere, bei 264⁰ (korr.) schmelzende Verbindung, als die Addition in siedendem Xylol ausgeführt wurde. Die niedrigschmelzende Verbindung entsteht dabei nicht allein, sondern neben der hochschmelzenden, die auf Grund ihrer geringeren Löslichkeit in siedendem Essigsäure-anhydrid abgetrennt und aus Nitro-benzol in reinem Zustande gewonnen werden kann. Beim Umkrystallisieren aus Dichlor-essigsäure-anhydrid stieg der Schmp. von 264⁰ auf 292⁰ (korr., unt. Zers., schöne prismatische Nadeln) und fiel bei darauffolgender Krystallisation aus Essigsäure-anhydrid oder aus *o*-Dichlor-benzol wieder auf den ursprünglichen Wert. Diese Isomerie-Erscheinungen sind vermutlich ebenfalls durch die Verschiebbarkeit der Doppelbindung in den partiell hydrierten Benzol-Kernen bedingt.

Das niedrigschmelzende Additionsprodukt, hydrolysiert und mit Ferricyankalium dehydriert, lieferte bei der Destillation mit Natronkalk Quaterphenyl (IX). Dieses wurde durch den Misch-Schmp. 313–314⁰ (korr.)



mit einem von Hrn. O. Gerngroß freundlichst überlassenen und mit einem nach R. Kuhn²⁰⁾ aus *p*, *p'*-Dijod-biphenyl gewonnenen Präparat identifiziert. Beim Versuch, den Abbau durch direkte Destillation mit Natronkalk auszuführen, wurde ein farbloser Kohlenwasserstoff gewonnen, der konstant bei 281–282⁰ (korr.) schmilzt und dessen Konstitutions-Aufklärung noch aussteht. Seine Elementaranalyse stimmt auf C₂₄H₁₈ (Quaterphenyl) und nicht etwa auf ein hydriertes Quaterphenyl, wie es sich der Darstellung gemäß bilden könnte.

Das in Xylol-Lösung dargestellte Additionsprodukt aus Diphenyl-octatetraen und Maleinsäure-anhydrid (Gemisch der beiden Isomeren) zerfällt bei der Destillation im Vakuum sehr weitgehend wieder in die beiden Komponenten (Analogie zum Additionsprodukt aus 1.4-Diphenyl-butadien, Gegensatz zum Additionsprodukt aus 1.6-Diphenyl-hexatrien).

Aus dem Additionsprodukt vom Schmp. 264⁰ (korr.) ist durch Hydrolyse mit starker Natronlauge eine 6.6'-Bis-[3-phenyl-cyclohexen-1.2-dicarbonensäure] erhältlich, die beim Ansäuern amorph ausfällt. In kalter Ameisensäure löst sich diese Substanz sehr leicht und fällt nach kurzer Zeit schön krystallisiert aus. Diese Erscheinung, die vermutlich mit einer Isomerisierung, einer Verschiebung von Doppelbindungen unter dem Einfluß der starken Säure zusammenhängt, beobachteten wir auch, als die Lösung der amorphen Säure in Äther mit wenigen Tropfen Ameisensäure versetzt und erwärmt wurde. Aus verd. Alkohol krystallisiert die durch Isomerisierung gewonnene 6.6'-Bis-[3-phenyl-cyclohexen-1.2-dicarbonensäure] mit 2 Molekülen H₂O, die im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100⁰ entweichen. Beim Lösen der Säure in Dichlor-essigsäure, 1¹/₂-stdg. Erwärmen auf 140⁰ und Ausfällen mit Äther erhielten wir das oben erwähnte hochschmelzende Anhydrid (Schmp. 290⁰, korr., unt. Zers.). Einmal aus Eisessig umkrystallisiert, sank der Schmp. wieder auf 265.5⁰ (korr., unt. Zers.).

¹⁹⁾ Die Lage der Doppelbindungen in VIII ist willkürlich für den Fall gezeichnet, daß nachträglich keine Verschiebung erfolgt.

²⁰⁾ A. 475, 131 [1929].

Wir haben uns bemüht, 1.8-Diphenyl-octatetraen mit nur 1 Mol Maleinsäure-anhydrid zur Reaktion zu bringen, haben dabei aber stets das Diadditionsprodukt neben unverändertem Kohlenwasserstoff erhalten. Wie es der Erwartung entspricht, ist also das Monoadditionsprodukt, in dem die durchgehende Konjugation unterbrochen ist, erheblich reaktionsfähiger als das Diphenyl-octatetraen.

Gegen Fumarsäure-dichlorid verhält sich das Diphenyl-octatetraen wie gegen Maleinsäure-anhydrid. Man erhält ein farbloses Additionsprodukt (Schmp. 231.5—232.5°, korr.), dessen Analyse mit der erwarteten Zusammensetzung eines vierfachen Säure-chlorids übereinstimmt.

1.10-Diphenyl-decapentaen addiert in siedendem Xylol vorzugsweise 2 Mole Maleinsäure-anhydrid. Man erhält nebeneinander zwei isomere kristallisierte Reaktionsprodukte der Formel $C_{30}H_{24}O_6$, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus Essigsäure-anhydrid trennen lassen. Die leichter lösliche Substanz, die in größerer Menge entsteht, schmilzt bei 235.5°, die schwerer lösliche bei 255.5° (beide korr., unt. Zers.). Drittens entsteht noch eine amorphe Substanz, die der Elementaranalyse nach aus 1 Mol Diphenyl-decapentaen und 3 Molen Maleinsäure-anhydrid entstanden ist. Sie zersetzt sich erst bei 276.5° (korr.). Es ist zu vermuten, daß bei ihrer Bildung die der Addition entgangene Doppelbindung des Diadditionsproduktes nach Art der Doppelbindung im Stilben mit Maleinsäure-anhydrid weiter reagiert.

Das bei 235.5° schmelzende Produkt entsteht anscheinend durch Anlagerung an das Pentaen in 1.4- und 7.10-Stellung, so daß die mittelständige der 5 Doppelbindungen erhalten bleibt. Durch Dehydrieren und Decarboxylieren gelangt man nämlich zu einer bei 302—303° schmelzenden Substanz, die nach Schmp. und Misch-Schmp. mit einem Kohlenwasserstoff übereinstimmt, den wir durch Dehydrieren von Di-*p*-biphenyl-äthan²¹⁾ erhalten haben. Wir vermuten, daß Di-*p*-biphenyl-äthylen (X) vorliegt. Die nähere Untersuchung und der Abbau zu *p*-Phenyl-benzoesäure stehen aber noch aus.



Beim Erhitzen der Additionsprodukte aus Diphenyl-decapentaen und 2 Molen Maleinsäure-anhydrid im Vakuum (15 mm) wird der fünffach ungesättigte Kohlenwasserstoff teilweise zurückgebildet, der an seiner Farbe und Krystallform, sowie an der charakteristischen Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure unschwer zu erkennen ist.

1.12-Diphenyl-dodekahexaen reagiert mit Maleinsäure-anhydrid in siedendem Tetralin recht glatt unter Entfärbung. Das Reaktionsprodukt ist schwer löslich, selbst in siedendem Essigsäure-anhydrid, Dioxan, Nitrobenzol und Benzoesäure-äthylester, woraus es beim Erkalten in kleinen prismatischen Nadeln krystallisiert. In der Hauptsache scheint Addition von 3 Molen Maleinsäure-anhydrid stattzufinden. Die nähere Untersuchung wurde durch die Ungunst der Löslichkeits-Verhältnisse sehr erschwert. Durch gleichzeitiges Dehydrieren und Decarboxylieren gelangten wir zu einem Kohlenwasserstoff, der aus siedendem Chinolin und Dichlor-benzol in farblosen rhombischen Blättchen erhalten werden konnte. In der elementaren

²¹⁾ G. Wittig u. M. Leo, B. **63**, 943 [1930]. Hrn. G. Wittig sprechen wir für die Überlassung des Präparats unsern aufrichtigen Dank aus.

Zusammensetzung (gef. C 94.30, H 5.70) stimmt er mit Quinquiphenyl (XI) (ber. C 94.19, H 5.81), dessen Bildung erwartet werden könnte, überein.



Er beginnt aber schon bei 326° (unkorr.) zu schmelzen und dürfte teilweise nicht linearen Bau besitzen. Er ist offenbar dem bei 281° schmelzenden Kohlenwasserstoff an die Seite zu stellen, der beim direkten Abbau des Octatetraen-Diadditionsproduktes erhalten wurde, und der von Quaterphenyl verschieden ist.

1.14-Diphenyl-tetradekaheptaen verhält sich gegen Maleinsäureanhydrid ähnlich dem Hexaen. Das farblose, schwer lösliche Additionsprodukt liegt noch nicht in einheitlicher Form vor.

In der folgenden Tabelle werden die Schmelzpunkte der untersuchten Kohlenwasserstoffe mit denen der daraus gewonnenen Additionsprodukte verglichen, wobei nur die hochschmelzenden Isomeren berücksichtigt sind. Man erkennt, daß die aus Trien und Pentaen entstandenen Additionsprodukte, in denen jeweils eine der ursprünglichen Doppelbindungen erhalten ist, nahezu gleichen Schmp. wie das Ausgangsmaterial besitzen, während beim Butadien und Tetraen unter Beteiligung aller vorhandenen Doppelbindungen der Schmp. bei der Addition um etwa 60° ansteigt.

	Kohlenwasserstoff	Schmp.	Schmp. des Addit.-Prod.	Schmp. d. Addit.-Prod. — Schmp. d. Kohlenwasserstoffs
1.4-Diphenyl-butadien	2	152°	214°	+ 62°
1.6-Diphenyl-hexatrien	3	200°	200°	± 0°
1.8-Diphenyl-octatetraen	4	232°	290°	+ 58°
1.10-Diphenyl-decapentaen	5	253°	254°	+ 1°

Zusammenfassend ergibt sich, daß auch bei einer größeren Zahl konjugierter Doppelbindungen diese paarweise 1 Mol Maleinsäureanhydrid unter Bildung von Kohlenstoff-Sechsringen addieren. In diesem Verhalten gleichen die untersuchten Kohlenwasserstoffe durchaus den von O. Diels und K. Alder geprüften Dienen. Eine Addition unter ausschließlicher Beteiligung der endständigen Methin-Gruppen, wie sie bei der Einwirkung von Natrium- und Aluminium-amalgam hervortritt²²⁾ und beim Octatetraen zu einem 10-gliedrigen, beim Decapentaen zu einem 12-gliedrigen Ringe führen könnte, ließ sich in keinem Fall nachweisen. Das Reaktionsbild wird ausschließlich vom großen Bestreben zur Bildung von 6-Ringen beherrscht.

Die reagierenden Dien-Gruppen liegen bei den Diphenylpolyenen an den Enden der Ketten. Sehr deutlich ist dies beim Diphenyl-octatetraen zu erkennen, das schon mit 1 Mol Maleinsäureanhydrid sofort unter Bildung des Diadditionsproduktes reagiert. Wären im Tetraen die beiden mittleren Doppelbindungen bevorzugt oder auch nur von vergleichbarer Reaktionsfähigkeit, so wäre weder die glatte Bildung der Diadditionsprodukte noch deren Abbau zu Quaterphenyl verständlich. Für das Diphenyl-decapentaen ist ein gleichartiges Additionsverhalten wahrscheinlich. Es ist somit möglich, das Verhalten der Diphenylpolyene gegen Ma-

²²⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 123 [1928].

leinsäure-anhydrid auf die nämliche Ursache zurückzuführen, die auch ihr Verhalten gegen naszierenden Wasserstoff bei der Bildung der Dibenzyl-polyene²²⁾ beherrscht, nämlich auf die bevorzugte Reaktionsfähigkeit der endständigen *Methin-Gruppen* in Nachbarschaft der Phenylreste (XII).



Nach dem Theorem J. Thieles²³⁾ sind in einem System konjugierter Doppelbindungen die 1.4-ständigen Kohlenstoffatome durch gesteigertes Additionsvermögen ausgezeichnet, und nach R. Kuhn und A. Winterstein findet unter gleichartigen Bedingungen beim Trien 1.6-Addition, beim Tetraen 1.8-Addition und beim Pentaen 1.10-Addition von Wasserstoff statt. Unsere Untersuchung führt zu dem Satz, daß in Polyen-Ketten auch bevorzugte *Dien-Gruppen* vorhanden sind, die gleichfalls an den Enden der Methin-Kette liegen. Im Sinne von XII kann diese Erfahrung aus den Vorstellungen von J. Thiele abgeleitet werden.

Daß keine höhergliedrigen Kohlenstoffringe (1.6-, 1.8-Addition) beobachtet wurden, ist sowohl aus räumlichen Gründen²⁴⁾ wegen der Entfernung der endständigen Methin-Gruppen wie aus der energetischen Bevorzugung des 6-Ringes verständlich.

Die Addition des Maleinsäure-anhydrids beginnt mit der Bildung von Molekülverbindungen, die an ihrer Farbe (Stilben: gelb, Diphenylbutadien: orange-gelb, Diphenylhexatrien: orangebraun, Diphenyloctatetraen: braun, Diphenyldecapentaen: braunrot, Diphenyldodekahexaen: dunkel braunrot) erkenntlich sind²⁵⁾.

Da nach R. Kuhn und A. Winterstein²⁶⁾ bei den Derivaten der Diphenyl-polyene Additionsverbindungen mit Pikrinsäure, Styphninsäure und Trinitrobenzol nur dann isolierbar sind, wenn die Doppelbindungen in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Phenylresten erhalten geblieben sind, ist es wahrscheinlich, daß auch dem Maleinsäure-anhydrid gegenüber diese Stellen des Moleküls primär in Reaktion treten. Die unter vollständiger Entfärbung verlaufende Bildung der 6-gliedrigen Kohlenstoffringe stellt die zweite Reaktionsstufe dar, in der sich die primären Addukte stabilisieren. Die unter 1.4-Addition entstehenden Produkte können sich dann noch weiter stabilisieren, indem sich die dabei auftretenden 2.3-ständigen Doppelbindungen in Konjugation zu Phenylresten oder anderen Doppelbindungen begeben.

²²⁾ A. 306, 198 [1899].

²⁴⁾ Nach der kristallographischen Analyse (J. Hengstenberg u. R. Kuhn, Ztschr. Kristallogr. 75, im Druck [1930]) liegen die Doppelbindungen der Diphenyl-polyene in *trans*-Stellung. Formel XII gibt auf Grund dieser Untersuchung die wahrscheinlichste Lage der Doppelbindungen im Diphenyl-decapentaen an.

²⁵⁾ R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, Helv. chim. Acta 13, 9 [1930]. Dort weitere Farbreaktionen mit Chinonen, Säure-anhydriden und Säure-chloriden.

²⁶⁾ Helv. chim. Acta 11, 144 [1928].

Beschreibung der Versuche²⁷⁾.

Die Diphenyl-polyene wurden nach R. Kuhn und A. Winterstein²⁸⁾ dargestellt. Die dabei stattfindenden Nebenreaktionen finden durch die inzwischen erschienenen Untersuchungen von O. Diels und K. Alder eine einfache Erklärung, indem die zur Synthese dienenden ungesättigten Aldehyde untereinander, sowie mit anderen Reaktions-Komponenten in der mannigfaltigsten Art Dien-Synthesen eingehen können.

3.6-Diphenyl-tetrahydro-phthalsäure-anhydrid (3.6-Diphenyl-cyclohexen-1.2-dicarbonsäure-anhydrid) (I, II).

A. Addition in Xylol: Man löst 10.3 g Diphenyl-butadien und 4.6 g Maleinsäure-anhydrid in 50 g Xylol unter Erwärmen und kocht die anfänglich gelbe Lösung 7 Stdn. unter Rückfluß. Beim Erkalten der farblos gewordenen Lösung fallen reichlich Krystalle aus, die mit etwas Xylol und Alkohol gewaschen und aus Chloroform, am besten im Extraktionsapparat, umkrystallisiert werden. Man erhält schöne, farblose Rhomben, die zwischen gekreuzten Nicols graue Interferenzfarbe zeigen. Aus Eisessig oder Essigsäure-anhydrid erscheinen derbe, unscharf umränderte Prismen. Die Substanz ist löslich in heißem Essigester, fast unlöslich in heißem Tetrachlorkohlenstoff. Kochende $n/_{10}$ -NaOH löst nicht, wohl aber heiße $n/_{2}$ -NaOH. Brom in Eisessig wird nur sehr langsam entfärbt. Schmp.²⁹⁾ 200—201⁰³⁰⁾ (korr., nach vorherigem Sintern). Bei fraktioniertem Umkrystallisieren aus Benzol erhielten wir Kopf-Fractionen, die bei 198—199.5⁰ (korr.) bzw. bei 202—203⁰ (korr.) schmolzen. Ausbeute: 11.5 g, d. i. 77% d. Th., bei Addition in Benzol im Bombenrohr bei 100⁰ (7-stdg. Erhitzungsdauer) nur 51%.

4.358, 4.460³¹⁾, 4.513 mg Subst.: 12.655, 12.94, 13.11 mg CO₂, 2.02, 2.05, 2.23 mg H₂O.
C₂₀H₁₆O₅. Ber. C 78.94, H 5.26. Gef. C 79.17, 79.13, 79.18, H 5.19, 5.15, 5.53.

Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinmohr (0.1 g) in Eisessig nahm das Anhydrid (0.5 g) die für 1 Mol berechnete Menge Wasserstoff (40 ccm, 20⁰, 716 mm) auf.

B. Addition im Schmelzfluß: 1. 0.8 g Diphenyl-butadien und 2 g Maleinsäure-anhydrid wurden verrieben und über freier Flamme vorsichtig zusammengeschmolzen. Die orangebraune Schmelze erhitzen wir noch einige Minuten lang, wobei die Farbe rasch aufhellte. Nach dem Erkalten wurde zur Entfernung von überschüssigem Maleinsäure-anhydrid mit Benzol ausgekocht. Ausbeute: 0.6 g. Aus Chloroform krystallisierten große, schöne Rhomben. Schmp. 193—194⁰ (korr.).

2. Addition nach O. Diels und K. Alder³²⁾: Additionsprodukt einmal aus Benzol und einmal aus Chloroform im Extraktionsapparat umkrystallisiert. Schöne Rhomben vom Schmp. 201.5—202⁰ (korr.).

²⁷⁾ Einige der Versuche wurden von den HHrn. G. Escribano-Ortega u. F. Soler ausgeführt: Diplomarbeiten W.-S. 1928/29, Techn. Hochschule Zürich. An den Versuchen mit Methyl-bixin hat sich Hr. E. Forbat beteiligt.

²⁸⁾ Helv. chim. Acta 11, 87 [1928].

²⁹⁾ Sämtliche Schmelzpunkte im Berl.-Cu-Block.

³⁰⁾ Bei anderen Ansätzen erhielten wir auch 1—2⁰ tiefer schmelzende Produkte.

³¹⁾ Über Paraffin im Vakuum getrocknet.

³²⁾ B. 62, 2081 [1929].

In einem weiteren Versuche wurde das durch Verschmelzen gewonnene Produkt aus Benzol im Extraktionsapparat fraktioniert umkrystallisiert, wobei wir zwei annähernd gleichgroße Fraktionen erhielten.

1. Fraktion: Schmp. 196—198° (korr.). Beim Umkrystallisieren dieses Präparates aus warmem Trichlor-essigsäure-anhydrid stieg der Schmp. auf 208.5—211.5° (korr.) und sank bei nochmaliger Krystallisation aus siedendem Benzol auf 205—207.5° (korr.).

2. Fraktion: Schmp. 192—193° (korr.). Die 2. Fraktion wurde nochmals aus Chloroform im Extraktionsapparat umkrystallisiert. Große, schöne Rhomben. 3 Stdn. über P_2O_5 im Vakuum bei 56° getrocknet. Schmp. 197—198° (korr.).

4.519 mg Sbst.: 13.16 mg CO_2 , 2.09 mg H_2O .

$C_{20}H_{16}O_3$. Ber. C 78.94, H 5.26. Gef. C 79.42, H 5.17.

Der zu hohe Kohlenstoff- und zu tiefe Wasserstoff-Gehalt der beiden Präparate deutet auf Beimengung einer Verbindung hin, die sich durch Kondensation von Maleinsäure-anhydrid mit Diphenyl-butadien unter Austritt von Wasser gebildet haben könnte³³⁾ ($C_{20}H_{16}O_3 - 1H_2O = C_{20}H_{14}O_2$; ber. C 84.0, H 4.90). Möglicherweise wurden die Schmelzen zu stark erhitzt. Eine Festlegung der Reaktions-Temperatur (etwa Xylol- oder Toluol-Bad) wäre erwünscht.

Vakuum-Destillation: Die 2. Fraktion destillierten wir im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe. Das übergehende Öl erstarrte bald zu Krystallen, die, auf Ton abgepreßt³⁴⁾ und aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert, bei 145.5° (korr.) schmolzen. Nach nochmaliger Krystallisation aus Methyl-Äthylalkohol lag der Schmp. bei 152—153.5° (korr.), der Misch-Schmp. mit Diphenyl-butadien bei 151—153.5° (korr.).

C. Darstellung des Isomeren vom Schmp. 212.5—214.5° (korr.).

a) Es wurde 1 g der Krystalle vom Schmp. 192—193° in 5 ccm Trichlor-essigsäure-anhydrid in der Wärme gelöst und 1 Stde. im siedenden Xylol-Bad erhitzt. Die Krystalle, die schon während des Erwärmens, vollständig nach dem Erkalten ausfielen, zeigten größtenteils die Formen schrägwinkliger Parallelogramme. Mit Äther gewaschen und 3 Stdn. im Vakuum bei 130° getrocknet, lag der Schmp. bei 212.5—214.5° (korr.).

4.426, 4.565 mg Sbst.: 12.85, 13.26 mg CO_2 , 1.94, 1.97 mg H_2O .

$C_{20}H_{16}O_3$. Ber. C 78.94, H 5.26. Gef. C 79.18, 79.22, H 4.90, 4.83.

Beim Umkrystallisieren aus Benzol (im Extraktionsapparat) sank der Schmp. wieder auf 196—198° (korr., nach starkem Sintern).

b) 0.5 g des durch Addition in Xylol erhaltenen Produktes vom Schmp. 200—201° wurden mit 25 ccm Chloroform und 1.25 g Dichlor-essigsäure

³³⁾ Die Fähigkeit des Brücken-Sauerstoffs des Maleinsäure-anhydrids, mit Kern-Wasserstoffatomen aromatischer Verbindungen unter Wasser-Austritt zu reagieren, zeigt die Synthese des Naphthazarins aus Maleinsäure-anhydrid und Hydrochinon (siehe O. Dimroth u. H. Roos, A. 456, 178 [1927]) und die des Chinizarins aus Maleinsäure-anhydrid und 1.4-Dioxy-naphthalin (K. Zahn u. P. Ochwat, A. 462, 72 [1928]). Siehe auch das Französ. Pat. 636065 der I.-G. Farbenindustrie zur Herstellung cyclischer Ketone, C. 1928, I 2751.

³⁴⁾ Die vom Ton aufgesogene Substanz reagiert nach Befeuchten mit Wasser sauer gegen Lackmus.

1 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten schieden sich prächtige, große, durchsichtige Rhomben aus, die filtriert und mit Chloroform gewaschen wurden. Schmp. 214—215 $^{\circ}$ (korr., nach vorhergehendem Sintern). Zur Analyse wurde über Paraffin und Natronkalk im Vakuum getrocknet.

4.674, 4.493 mg Subst.: 13.61, 13.10 mg CO $_2$, 2.115, 1.985 mg H $_2$ O.

C $_{20}$ H $_{16}$ O $_3$. Ber. C 78.94, H 5.26. Gef. C 79.42, 79.51, H 5.06, 4.95.

Aus Benzol krystallisierten langgestreckte, sechseckige Blättchen, die bei 203,5—204,5 $^{\circ}$ schmolzen.

3.6-Diphenyl-tetrahydro-phthalsäure (3.6-Diphenyl-cyclohexen-1.2-dicarbonsäure).

Das Anhydrid kocht man mit 0,5-n. Natronlauge, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure fällt die Säure schleimig aus, verwandelt sich jedoch nach kurzem Kochen unter Rühren in eine feste, bröckelige Masse. Aus verd. Alkohol krystallisiert sie dann in schönen Rhomben. Sie löst sich leicht in warmem Alkohol, in Eisessig oder Essigsäure-anhydrid schon in der Kälte, garnicht in Wasser, glatt in kalter 2-n. Natriumcarbonat-Lösung. Das Bariumsalz ist schwer löslich. Zur Bestimmung des Schmelzpunkts wurde die an der Luft getrocknete Säure in den auf 180 $^{\circ}$ vorgewärmten Kupfer-Block gebracht. Bei langsamer Temperatursteigerung gab sie bei 194 $^{\circ}$ (korr.) unter Erweichen Wasser ab und schmolz bei 209—211 $^{\circ}$ (korr.).

4.899 mg Subst. (luft-trocken): 12.625 mg CO $_2$, 2.69 mg H $_2$ O.

C $_{20}$ H $_{18}$ O $_4$ + 1H $_2$ O. Ber. C 70.55, H 5.93. Gef. C 70.29, H 6.14.

5.111 mg Subst. (bei 135 $^{\circ}$ 5 Stdn. im Vak. über P $_2$ O $_5$ getrocknet): 13.950 mg CO $_2$, 2.56 mg H $_2$ O.

C $_{20}$ H $_{18}$ O $_4$. Ber. C 74.53, H 5.59. Gef. C 74.59, H 5.62.

Mit Phenol-phthalein und $n/_{10}$ -NaOH ließ sich das Äquivalentgewicht nicht bestimmen, da die zweite Dissoziationskonstante anscheinend besonders schwach ist. Dagegen gelang die Titration mit $n/_{1}$ -NaOH und Nitramin als Indicator, wobei 0.7210 g wasser-freie Säure 4.37 statt ber. 4.48 ccm verbrauchten.

Oxydation der 3.6-Diphenyl-tetrahydro-phthalsäure mit Kaliumferricyanid.

Die Säure wurde mit 5 Tln. rotem Blutlaugensalz und 75 Tln. 2-n. Soda-Lösung auf dem Wasserbade 3—6 Stdn. erwärmt. Bereits nach kurzer Zeit fielen schöne, feine Nadeln aus. Diese wurden der Reihe nach mit wenig Kaliumcarbonat-Lösung, Kaliumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug etwa ein Drittel der angewandten Säure.

Terphenyl. Das Kaliumsalz wurde: 1. Mit wenig Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten fiel eine geringe Menge schöner Rhomben vom Schmp. 209 $^{\circ}$ (korr.) aus. 2. Aus Eisessig oder Ameisensäure umkrystallisiert, wobei wir ein Gemisch von Rhomben und feinen, filzigen Nadeln erhielten. Dieses Gemisch lieferte aus Essigsäure-anhydrid glänzende Rhomben, die vielfach zu Zwillingen vereinigt waren. Schmp. 211,5—212,5 $^{\circ}$ (korr.), Misch-Schmp. mit Terphenyl (210 $^{\circ}$, korr.) 211,5—212 $^{\circ}$ (korr.). 3. Mit der 2-4-fachen Menge Natronkalk trocken destilliert. Das Sublimat (0.25 g aus 1 g Säure), aus Benzol-Alkohol (2 : 1) umkrystallisiert, lieferte ebenfalls Terphenyl. Schmp. 206 $^{\circ}$ (unkorr.), Misch-Schmp. mit Terphenyl (Schmp. 208 $^{\circ}$, uncorr.) 208 $^{\circ}$ (unkorr.).

3-Phenyl-6-styryl-tetrahydro-phthalsäure-anhydrid (V, VI, VII).

A. Darstellung durch Zusammenschmelzen der Komponenten: Wie bei O. Diels und K. Alder³⁶⁾ angegeben. Aus Benzol umkrystallisiert: sehr feine, bei raschem Auskrystallisieren zu Büscheln vereinigte Nadeln, die scharf bei 199.5—200° (korr.) schmelzen und bei längerem Erwärmen in 2-n. NaOH vollständig löslich sind.

4.383, 4.226 mg Sbst. (im Vakuum über Paraffin getrocknet)³⁷⁾: 12.84, 12.41 mg CO₂, 2.015, 2.025 mg H₂O.

C₂₂H₁₈O₃. Ber. C 79.95, H 5.49. Gef. C 79.89, 80.08, H 5.15, 5.35.

Werden die Krystalle im Vakuum über freier Flamme vorsichtig destilliert, so erstarrt das Destillat vollkommen zu harten Krystallen, die, aus Essigester umkrystallisiert, bei 190—192° (korr.) schmelzen. Nochmals aus Benzol umkrystallisiert, steigt der Schmp. nurmehr auf 191—192.5° (korr.). Feine Nadeln, in kochender 2-n. NaOH löslich. Aus der Lösung fällt Mineralsäure die Säure aus.

B. Darstellung in Xylol: 11.6 g Diphenyl-hexatrien werden mit 4.9 g Maleinsäure-anhydrid in 50 g Xylol 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die orangerote Färbung der Lösung wird bald heller. Nach dem Erkalten wird abgenutscht und mit wenig Xylol und Alkohol gewaschen. Ausbeute: 54—72% d. Th. Auch hier liefert die Addition in Benzol bei 100° weit schlechtere Ausbeuten. Aus Alkohol, Benzol, Essigester oder Chloroform (im Extraktionsapparat) umkrystallisiert, stellt die Substanz feine, verfilzte Nadeln (Auslösungsschiefe = 13°) vom Schmp. 192—193.5° (korr.) dar.

4.667 mg Sbst. (2-mal aus Benzol umkrystallisiert und im Vakuum über Paraffin getrocknet³⁸⁾): 13.69 mg CO₂, 2.23 mg H₂O. — 0.0058, 0.00179 g Sbst. in 0.0726, 0.0245 g Campher: Δ = 9°, 8°.

C₂₂H₁₈O₃. Ber. C 79.95, H 5.49, Mol.-Gew. 330.2. Gef. C 80.00, H 5.32, Mol.-Gew. 365, 356.5.

Das Anhydrid ist unlöslich in 2-n. Na₂CO₃-Lösung, löslich in kochender n/10-NaOH, mäßig löslich in warmem Eisessig oder Essigsäure-anhydrid. Das Bariumsalz ist schwer löslich. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz unter Gelbfärbung. Sie reagiert mit Brom in Eisessig nur ganz langsam. Hydrierungsversuche zeigten, daß mit Platinmohr in Alkohol 1 Mol, in Eisessig-Lösung 2 Mole Wasserstoff aufgenommen werden. In alkalischer Lösung gelang die Hydrierung mit Platinmohr nicht.

Ozonisierung: 0.5 g Substanz wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und über Nacht ozonisiert. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wurde mit Wasser gewaschen, unter Rückfluß aufgeköcht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat roch unangenehm phenolisch³⁹⁾. Es wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert: die ätherische Lösung hinterließ nur einen Tropfen einer Flüssigkeit, die keine Benzaldehyd-Reaktion⁴¹⁾ und keine Farbreaktion

³⁶⁾ B. 62, 2081 [1929].

³⁷⁾ Bei 3-stdg. Trocknen der Substanz im Vakuum bei 100° fielen die C-Werte um 0.7% zu hoch aus.

³⁸⁾ Auch hier ergab die Analyse der 4 Stdn. bei 100° über P₂O₅ getrockneten Substanz um 0.8% zu hohe Kohlenstoff-Werte.

³⁹⁾ Bei einem Ozonisierungs-Versuch in Essigester-Lösung roch dieses Destillat nach Benzoesäure-ester.

⁴⁰⁾ In einem 2. Versuch, bei dem sich nur ganz geringe Mengen von Benzoesäure gebildet hatten, zeigte diese Fraktion deutlichen Benzaldehyd-Geruch.

mit Ferrichlorid gab. Die alkalische Lösung lieferte nach dem Ansäuern und Ausäthern etwa 0.1 g Benzoesäure. Aus Wasser umkrystallisiert, Schmp. 120–121° (unkorr.). Misch-Schmp. mit Benzoesäure 121–121.5° (unkorr.) Die Probe auf Oxalsäure mit Calciumchlorid und Ammoniak im Rückstande der Wasserdampf-Destillation fiel negativ aus.

3-Phenyl-6-styryl-tetrahydro-phthalsäure.

Darstellung aus dem Anhydrid vom Schmp. 192–193.5 (korr.) wie bei der 3,6-Diphenyl-phthalsäure beschrieben. Aus Benzol (im Extraktionsapparat), Toluol, Ameisensäure oder Alkohol erhält man schöne, farblose, rhombische Nadeln, die unter Anhydrisierung bei 190–191° (korr.) schmelzen. Löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, auch in der Hitze schwer löslich in Eisessig und Essigsäure-anhydrid, unlöslich in Wasser.

3.011, 5.079⁴¹⁾, 4.245 mg⁴²⁾ Sbst.: 8.40, 14.060, 11.800 mg CO₂, 1.49, 2.63, 2.26 mg H₂O.

C₂₂H₂₀O₄. Ber. C 75.82, H 5.79. Gef. C 76.09, 75.49, 75.81, H 5.54, 5.79, 5.96.

0.0109, 0.0145 g Sbst. in 0.1317, 0.1097 g Campher: Δ = 10.5°, 16°.

C₂₂H₁₈O₃ (Anhydrid⁴³⁾). Ber. Mol.-Gew. 330.2. Gef. Mol.-Gew. 312, 330.

6.6'-Bis-[3-phenyl-cyclohexen-1,2-dicarbonensäure-anhydrid] (VIII).

A. Addition in Lösung: Es werden 13 g reines, blei-freies Diphenyl-octatetraen⁴⁴⁾ und 11 g Maleinsäure-anhydrid in 70 ccm Xylol oder Tetralin 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Menge des schon während des Erwärmens zum Teil ausgeschiedenen Reaktionsproduktes vermehrt sich noch stark beim Erkalten; die letzten Reste fallen erst nach 1-tägigem Stehen aus. Nach dem Absaugen wird mit wenig heißem Tetralin und wenig kaltem Alkohol gewaschen. Ausbeute: 17.6 g, d. i. 70% d. Th.

I. Es wird mehrmals mit Essigsäure-anhydrid ausgekocht. Die Lösungen lassen allmählich reichlich Krystalle (prismatische Nadeln) ausfallen. Diese werden abgesaugt und mit wenig Essigsäure-anhydrid und Alkohol gewaschen. Den Zersetzungspunkt fanden wir bei verschiedenen Darstellungen zu 261°, 263°, 265° (korr.). Das Additionsprodukt ist schwer löslich in siedendem Chloroform und Eisessig, gut löslich in siedendem Tetralin, Nitro-benzol, Benzoesäure-äthylester und Anisol. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisiert es beim Erkalten in schönen Nadeln aus.

4.900, 5.109 mg Sbst.⁴⁵⁾: 13.260, 13.770 mg CO₂, 2.18, 2.23 mg H₂O.

C₂₈H₂₂O₆. Ber. C 73.98, H 4.88. Gef. C 73.80, 73.50, H 4.98, 4.85.

II. Der in Essigsäure-anhydrid unlösliche Teil (etwa ein Fünftel) kann aus Nitro-benzol umkrystallisiert werden. Man erhält schöne Prismen vom

⁴¹⁾ Bei 100° im Vakuum über Phosphorpenoxyd getrocknet.

⁴²⁾ Aus Ameisensäure; im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet.

⁴³⁾ Im Verlauf der Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast erfolgt zweifellos Anhydrisierung.

⁴⁴⁾ Zum Umkrystallisieren von rohem Diphenyl-octatetraen eignet sich Xylol sehr gut (Filtration durch mit Xylol vorsichtig geheizten Heißwasser-Trichter), nicht aber Essigsäure-anhydrid, weil dabei die blei-haltigen Verunreinigungen nicht entfernt werden. In der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich, ist Diphenyl-octatetraen ferner in: Pyridin, Acetyl-aceton, acetessigsäurem Methyl, Äthyl-malonester usw.

⁴⁵⁾ Bei 100° im Vakuum über Ätzkali getrocknet.

Zers.-Pkt. 275° (korr.). Misch-Zers.-Pkt mit dem niedrig schmelzenden Isomeren (263° korr.) 263.5° (korr.). Beim Erwärmen ist dieses Isomere unlöslich in viel *o*-Dichlor-benzol, löslich in heißem Dichlor-essigsäure-anhydrid, woraus es in schönen, großen Prismen mit gerader Auslöschung auskrystallisiert.

4.463 mg Sbst. (im Hochvakuum bei 100° getrocknet): 12.150 mg CO_2 , 1.97 mg H_2O .
 $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Ber. C 73.98, H 4.88. Gef. C 74.25, H 4.94.

B. Darstellung im Schmelzfluß: 0.5 g Diphenyl-octatetraen wurden mit 3.2 g Maleinsäure-anhydrid vorsichtig über freier Flamme zusammengeschmolzen. Die braun-orange gefärbte Schmelze wurde nach kurzem Erhitzen fast farblos. Nach dem Auskochen mit Benzol hinterblieben 0.25 g, wovon nur wenig in Essigsäure-anhydrid löslich war. Der Rückstand zeigte, aus Nitro-benzol umkrystallisiert, den Zers.-Pkt. 275° (korr.).

Trockne Destillation des Additionsproduktes: Das nach A dargestellte, nicht umkrystallisierte Additionsprodukt lieferte bei der trocknen Destillation im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe einen weißen und einen gelben Beschlag. Letzterer gab mit konz. Schwefelsäure eine schöne kirschrote Färbung, wie sie für das Diphenyl-octatetraen charakteristisch ist⁴⁶⁾.

Aus kochendem Essigsäure-anhydrid schieden sich beim Erkalten gelbe, spießig gezahnte und farblose, sechseckige Krystalle ab, die sich durch siedendes Tetrachlor-äthan trennen ließen. In diesem waren die farblosen Krystalle vom Zers.-Pkt. 264.5° (korr.) unlöslich. Sie wurden mit der unveränderten Ausgangssubstanz identifiziert. Aus der gelben Tetrachlor-äthan-Lösung fiel beim Erkalten Diphenyl-octatetraen aus.

6.6'-Bis-[3-phenyl-cyclohexen-1.2-dicarbonsäure].

Das dieser Säure entsprechende Anhydrid (das niedrig-schmelzende Isomere) wurde in starker kochender Natronlauge gelöst. Nach dem Erkalten und Ansäuern fiel die Säure amorph aus. Sie wurde abfiltriert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Die mit einigen Tropfen Ameisensäure versetzte ätherische Lösung schied beim Erwärmen auf dem Wasserbad reichlich schöne Krystalle aus⁴⁷⁾. Aus verd. Alkohol erhielten wir große sechseckige Formen⁴⁸⁾. Beim Aufbewahren der Säure unter verd. Alkohol über Nacht verwandelten sich diese in filzige Nadeln. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde die Substanz lufttrocken in den auf 140° vorgewärmten Kupfer-Block gebracht und die Temperatur langsam gesteigert. Bei 163° (korr.) beginnt die Abgabe von Wasser. Schmelzen findet bei $245-247^{\circ}$ (korr.) unter Entwicklung von Gasblasen statt. Beim Einbringen der Säure in den auf 230° vorgewärmten Kupfer-Block fanden wir den Schmelzpunkt nach Abgabe von Wasser bei etwa 252° (korr.). Die Schmelztemperatur ist offenbar stark abhängig von der Art des Erhitzens.

4.327 mg Sbst. verlieren, bei 70° im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Konstanz getrocknet, 0.161 mg an Gewicht.

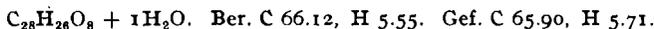
$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Gew.-Verl. für Abgabe von $1\text{H}_2\text{O}$ 3.42. Gef. Gew.-Verl. 3.72.

⁴⁶⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 98 [1928].

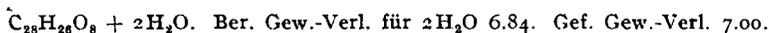
⁴⁷⁾ Versetzt man die amorphe Säure mit Ameisensäure, so geht alles in Lösung, fällt aber sogleich wieder schön krystallisiert aus.

⁴⁸⁾ Falls die Säure ölig ausfällt, empfiehlt es sich, die Lösung zu verdünnen und langsam abkühlen zu lassen.

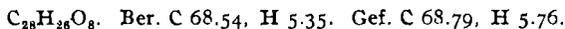
2.901 mg Sbst. (getrocknet wie oben angegeben, sehr hygroskopisch): 7.01 mg CO₂, 1.48 mg H₂O.



4.831 mg Sbst. verloren bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd 0.338 mg an Gewicht.



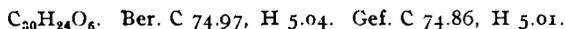
4.472 mg Sbst. (getrocknet wie oben angegeben): 11.280 mg CO₂, 2.30 mg H₂O.



Addition von Maleinsäure-anhydrid an Diphenyl-decapentaen.

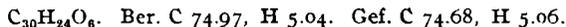
0.4 g reines Diphenyl-decapentaen und 0.55 g Maleinsäure-anhydrid werden in 10 ccm Xylol unter Rückfluß erhitzt. Die anfangs dunkel orangebraune Lösung wird allmählich heller. Nach 8-stdg. Erwärmen läßt man erkalten, filtriert die ausgeschiedenen weißen Krystalle ab und wäscht mit wenig Xylol und Alkohol. Ausbeute: 0.5 g. Aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert: schöne Prismen, die bei 235.5° unt. Zers. schmelzen (korr., nach vorherigem Sintern).

4.510 mg Sbst. (bei 100° im Hochvakuum über KOH getrocknet): 12.375 mg CO₂, 2.02 mg H₂O.



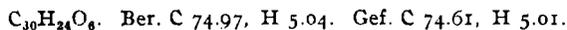
In einem zweiten Versuch erhielten wir ein bei 237.5° (korr.) unt. Zers. schmelzendes Präparat.

4.090 mg Sbst. (über Natronkalk im Vakuum getrocknet): 11.205 mg CO₂, 1.850 mg H₂O.



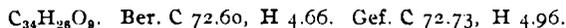
Der beim Umkrystallisieren hinterbleibende Rückstand, nochmals mit Essigsäure-anhydrid ausgekocht, lieferte Krystalle, die bei 255.5° (korr.) unt. Zers. schmolzen. Bei mikroskopischer Betrachtung kann man eine linsenförmige Gestalt der Krystalle erkennen (graue Interferenzfarbe zwischen gekreuzten Nicols).

4.490 mg Sbst. (über Natronkalk im Vakuum getrocknet): 12.785 mg CO₂, 2.01 mg H₂O.



Der im Essigsäure-anhydrid unlösliche amorphe Rückstand läßt sich auch in siedendem Dekalin, Brom-benzol oder Nitro-benzol nicht klar in Lösung bringen. Zers.-Pkt. 276.5° (korr.).

4.525 mg Sbst. (über Natronkalk im Vakuum getrocknet): 12.04 mg CO₂, 2.005 mg H₂O.



Das oben erwähnte Präparat vom Schmp. 235.5° gab bei vorsichtiger Destillation im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe über freier Flamme ein gelbes Sublimat von Kryställchen, die mit konz. Schwefelsäure die für Diphenyl-decapentaen charakteristische rotviolette (in der Aufsicht blaue) Färbung gaben.

1-Phenyl-2-biphenyl-äthylen (IV).

A. Aus Benzyl-biphenyl-keton (III): 2.5 g des Ketons⁴⁹⁾ werden im Wasserstoff-Strome der Zinkstaub-Destillation (15 g Zinkstaub) unterworfen. Das Destillat (2.2 g) wird aus Alkohol und Benzol, dann aus Essigester umkrystallisiert. Weiße Krystalle vom Schmp. 217° (korr., nicht ganz scharf).

4.581 mg Subst.: 15.710 mg CO₂, 2.64 mg H₂O.

C₂₀H₁₆. Ber. C 93.71, H 6.23. Gef. C 93.53, H 6.45.

B. Aus 3-Phenyl-6-styryl-tetrahydro-phthalsäure-anhydrid durch trockne Destillation mit Bariumhydroxyd unter Zusatz von Selen: 0.5 g des bei 199.5–200° (korr.) schmelzenden Anhydrides wurden mit 0.24 g Selen und 1.5 g wasser-freiem Bariumhydroxyd innig verrieben und der trocknen Destillation unterworfen. Die erhaltenen, braun gefärbten und über Natronkalk getrockneten Krystalle (0.25 g) krystallisierten wir einmal aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle und einmal aus Benzol-Alkohol um. Schmp. 220.5–221.5° (korr., nach starkem Sintern). Nochmalige Krystallisation aus Eisessig erhöhte den Schmelzpunkt nicht mehr. Das Phenyl-biphenyl-äthylen zeigt in reinem Zustand in Lösung nur sehr schwach blaue Fluoreszenz. Aus Eisessig krystallisiert der Kohlenwasserstoff in feinen Nadeln, die gerade Auslöschung zeigen. In Tetrachlorkohlenstoff- und in Eisessig-Lösung addiert er beim Erwärmen sehr langsam Brom.

C. Aus 3-Phenyl-6-styryl-tetrahydro-phthalsäure durch Natronkalk-Destillation. a) Direkt: Wir haben 0.5 g Säure vom Schmp. 190–191° mit 2 g Natronkalk innig verrieben und der trocknen Destillation unterworfen. Das gelbliche Destillat (0.25 g) wurde 2-mal aus Benzol-Alkohol (1:1) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Schmp. 217 bis 218° (korr., unscharf).

4.498 mg Subst. (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet): 15.420 mg CO₂, 2.62 mg H₂O.

C₂₀H₁₆. Ber. C 93.71, H 6.23. Gef. C 93.49, H 6.52.

b) Nach vorheriger Oxydation: 0.55 g 3-Phenyl-6-styryl-tetrahydro-phthalsäure-anhydrid vom Schmp. 192–193.5° (korr.) durch Kochen mit 0.45 g Natronlauge in 30 ccm Wasser gelöst, mit 20-proz. Salzsäure neutralisiert und 3 g rotes Blutlaugensalz in 40 ccm 2-n. Na₂CO₃-Lösung zugesetzt. Durch 6-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade auf ein ganz kleines Volumen eingengt. Der ausgefallene Niederschlag filtriert, mit natriumcarbonathaltigem Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Davon 0.45 g mit 1.6 g Natronkalk trocken destilliert (starker NH₃-Geruch). Der

⁴⁹⁾ Darstellung nach V. Pöpcke, B. 21, 1339 [1888]; siehe auch C. V. Ferriss u. E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London 117, 1148 [1920]. Aus absol. Alkohol umkrystallisiert, Schmp. = 149° (korr.).

In Anlehnung an die Methode zur Darstellung des Benzyl-biphenyl-ketons erhielten wir aus Terphenyl und Phenyl-essigsäurechlorid das Benzyl-terphenyl-keton. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Pyridin umkrystallisiert. Schmp. 234.5–236.8° (korr.).

4.343 mg Subst. (im Vakuum bis 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet): 14.27 mg CO₂, 2.22 mg H₂O.

C₂₆H₂₀O. Ber. C 89.7, H 5.7. Gef. C 89.61, H 5.72.

gelbe Destillations-Beschlag aus Essigester umkrystallisiert: Schmp. 221 bis 222° (korr.), Misch-Schmp. mit dem aus dem Keton gewonnenen Kohlenwasserstoff 220—221° (korr.).

Natronkalk-Destillation von 6.6'-Bis-[3-phenyl-cyclohexen-1.2-dicarbon-säure-anhydrid].

A. Direkt: a) 3 g Anhydrid (Zers.-Pkt. 263°) + 12 g Natronkalk trocken destilliert. Brauner Beschlag: etwa 2 g. Schwer löslich in Eisessig. Aus Nitro-benzol umkrystallisiert, mit Nitro-benzol und Alkohol gewaschen: bräunlich gefärbte Krystalle (Rhomben) vom Schmp. 281—282° (korr.). Der Schmp. bleibt dann beim weiteren Umkrystallisieren erst aus Anilin, dann aus Nitro-benzol unter Zusatz von Tierkohle unverändert. Misch-Schmp. mit Quaterphenyl (313—314°, korr.) 285—286° (korr.). Farbe ganz schwach gelblich. Form der Krystalle: Rhomben, zum größten Teil aber zweigeteilte, sechseckige Formen. Eine kleine Probe zeigt auch nach Destillation unveränderten Schmelzpunkt.

5.329, 4.938 mg Subst. (im Hochvakuum bei 100° getrocknet): 18.300, 17.050 mg CO₂, 2.75, 2.54 mg H₂O.

C₂₄H₁₈. Ber. C 94.1, H 5.9. Gef. C 93.66, 94.19, H 5.78, 5.76.

b) 1 g des Anhydrids vom Zers.-Pkt. 275° (korr.) + 4 g Natronkalk trocken destilliert, einmal aus Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von Tierkohle, einmal aus Xylol umkrystallisiert, sechseckige, längliche Formen, vielfach Zwillingsbildungen. Schmilzt scharf bei 281—282° (korr.).

B. Nach vorheriger Oxydation: a) 1.8 g Anhydrid vom Zers.-Pkt. 265° (korr.) wurden durch Kochen mit einer Lösung von 2.7 g Natriumhydroxyd in 90 ccm Wasser in Lösung gebracht und nach der Neutralisation mit 20-proz. Salzsäure 19 g rotes Blutlaugensalz und 150 ccm 2-n. Soda-lösung zugefügt. Diese Lösung, im Verlauf von 6 Stdn. auf 110 ccm eingedampft und weiterhin noch 12 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, ließ kurze Nadeln neben perlmutterglänzenden Blättchen ausfallen. Nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen wog der etwas eisen-haltige Niederschlag 0.85 g. Er wurde mit 1.7 g Natronkalk trocken destilliert. Ausbeute: 0.7 g. Aus Nitro-benzol erhielten wir farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 313—314° (korr.). Der Misch-Schmp. mit Quaterphenyl (313 bis 314°) lag bei 313—314° (korr.).

0.267, 0.333, 0.530 mg Subst. in 10.703, 16.104, 17.440 mg Campher: Δ = 3.8°, 2.8°, 3.8°.

C₂₄H₁₈. Ber. Mol.-Gew. 305. Gef. Mol.-Gew. 270, 295, 320.

b) Ansatz und Ausführung ähnlich wie unter a) angegeben mit dem höher schmelzenden Isomeren. Aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert: Kleine Kryställchen vom Schmp. 282—290° (korr.).

3.6-Diphenyl-tetrahydro-phthalsäure-dichlorid.

2 g Diphenyl-butadien werden mit 1.5 g Fumarsäure-chlorid⁵⁰⁾ versetzt. Die dunkel rotbraune Farbe verblaßt bei vorsichtigem Erwärmen

⁵⁰⁾ Darstellung nach W. A. van Dorp u. G. C. A. van Dorp, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 25, 96 [1906], aus Fumarsäure und Phthalychlorid, oder einfacher nach M. H. Meyer, Monatsh. Chem. 22, 415, u. zw. 421 [1901], aus Fumarsäure und Thionylchlorid durch mehrtägiges Kochen.

über freier Flamme bald. Nach etwa 3 Min. ist die Schmelze nurmehr hellgelblich gefärbt und erstarrt beim Erkalten zu schönen Krystallen. Aus Benzin vom Sdp. 120—180° oder aus viel Ligroin vom Sdp. 60—120° krystallisierten schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 143—144° (korr.). Das Chlorid kann mit verd. Natronlauge gekocht werden, ohne daß Chlor abgespalten wird. In kaltem Alkohol ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in heißem Alkohol unter Abspaltung von Chlor-Ion. Die Lösung in Aceton, worin sich die Substanz schon in der Kälte leicht löst, entfärbt verd. Permanganat-Lösung nicht.

4.853 mg Stbst.: 11.940 mg CO₂, 2.11 mg H₂O. — 0.1757 g Stbst. verbrauchten nach Hydrolyse mit alkohol. Natronlauge 9.75 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₂₀H₁₈O₂Cl₂. Ber. C 66.85, H 4.49, Cl 19.75. Gef. C 67.10, H 4.87, Cl 19.68.

3.6-Diphenyl-tetrahydro-phthalsäure aus dem Chlorid.

Eine Mischung von 6.8 g des rohen, mit Natronlauge und Wasser gewaschenen Chlorides mit 45 ccm Wasser, 5 g Natriumhydroxyd und 45 ccm Alkohol kocht man zwecks Hydrolyse 7 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß. Die angesäuerte, auf dem Wasserbad eingeeengte Lösung läßt die Säure in öliger Form ausfallen. Sie wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und mit Salzsäure-Gas bei 0° gesättigt (auch Ameisensäure eignet sich zur Isomerisation). Bei mehrtägigem Stehen fällt der größte Teil der Säure aus, eine weitere Menge beim Einengen der ätherischen Lösung. Aus Eisessig 1—2-mal umkrystallisiert: kurze, stumpfe Nadeln vom Schmp. 230—231° (korr.) unt. Zers.

4.545 mg Stbst. (bei 100° im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknet, kein Gewichtsverlust): 12.310 mg CO₂, 2.28 mg H₂O.

C₂₀H₁₈O₄. Ber. C 74.51, H 5.63. Gef. C 74.16, H 5.64.

Natronkalk-Destillation: 0.25 g der Säure, mit der 3.5-fachen Menge Natronkalk der trocknen Destillation unterworfen, gaben 0.18 g eines braungelben Beschlages. Dieser wurde mehrmals aus Essigsäure-anhydrid und Benzol-Alkohol (2 : 1) umkrystallisiert: Schmp. 206—207° (korr., unscharf). Misch-Schmp. mit Terphenyl 210—211° (korr.).

6.6'-Bis-[3-phenyl-cyclohexen-1.2-dicarbonsäure]-tetrachlorid.

Die braunrote Mischung von 0.7 g Diphenyl-octatetraen mit 2.5 ccm Fumarylchlorid und 5 ccm Xylol kocht man unter Rückfluß, wobei die Farbe bald aufhellt. Nach 20 Min. läßt man erkalten, filtriert und wäscht mit Benzol. Man erhält 0.35 g des Chlorids, das aus Chloroform umkrystallisiert (ein geringer Teil ist darin unlöslich) farblose Nadeln vom Schmp. 231.5—232.5° (korr.) darstellt. Auch Benzol, weniger gut Toluol oder viel Ligroin eignen sich zum Umkrystallisieren. Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol und geht erst beim Erhitzen unter Zusatz von Natronlauge in Lösung, wobei Chlor abgespalten wird.

0.0475 g Stbst. verbrauchten nach der Hydrolyse mit alkohol. Lauge 3.34 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₂₈H₂₂O₄Cl₄. Ber. Cl 25.15. Gef. Cl 24.93.