

erwies sich jedoch als sehr schwierig. Anscheinend sind bei der Reduktion geringe Mengen gesättigtes Lacton entstanden, von denen sich das Monoketon sehr schlecht befreien läßt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton erhielten wir schließlich ein in Blättchen krystallisierendes Produkt vom Schmp. 215—218°. Ausbeute 40 mg aus 300 mg Diketon. Auch dieses Produkt enthält möglicherweise noch etwas gesättigtes Lacton.

8.9 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, $\alpha: +0.50^\circ$, $[\alpha]_D^{18}: +113^\circ$.

3.064 mg Sbst.: 8.710 mg CO_2 , 2.700 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_3$. Ber. C 77.04, H 9.56. Gef. C 77.53, H 9.86.

Dehydro-lacton.

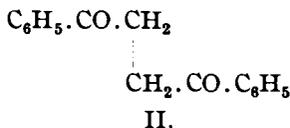
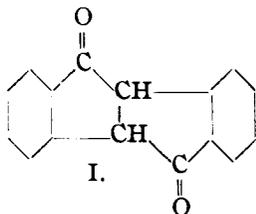
Das Monoketon wurde in Eisessig mit einem Platinoxid-Katalysator reduziert. Der Alkohol wurde ohne weitere Reinigung mit Kaliumbisulfat verrieben und im Vak. destilliert. Das gebildete Dehydro-lacton wurde nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 175° gewonnen. Sie zeigten, gemischt mit dem Dehydro-lacton aus Sarmentogenin, keine Schmelzpunktsdepression. Auch in der Drehung stimmten die beiden Produkte überein.

452. K. Brand, Werner Gabel und Hans Ott: Über Abkömmlinge des Diphensuccindens-(10) (XIV. Mitteil. über Verbindungen der Diphensuccinden-Reihe). (Unter teilweiser experimenteller Mitarbeit von K. O. Müller und R. Fleischhauer.)

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Marburg a. L.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1936.)

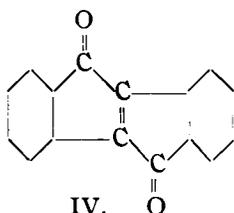
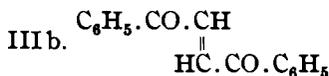
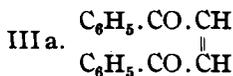
Das von Reimer¹⁾ bei der Kondensation von 1.2-Diphenyl-bernsteinsäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Diphensuccindan-dion-(9.12) (I) (Dion I), dessen Konstitution von Roser²⁾ aufgeklärt wurde, läßt sich mit 1.2-Dibenzoyl-äthan vergleichen (II) und ist wie dieses farblos. Vom 1.2-Dibenzoyl-äthylen (III a u. b) sind aber zwei Formen bekannt, eine farblose und eine gelbe. Erstere soll nach C. Paal und H. Schulze³⁾ die *cis*-, letztere dagegen die *trans*-Form sein. Es war von Interesse festzustellen, welche Farbe das bisher noch unbekannte Diphensuccinden-(10)-dion-(9.12) (IV) (En-dion IV) hat.



¹⁾ B. 14, 1802 [1881].

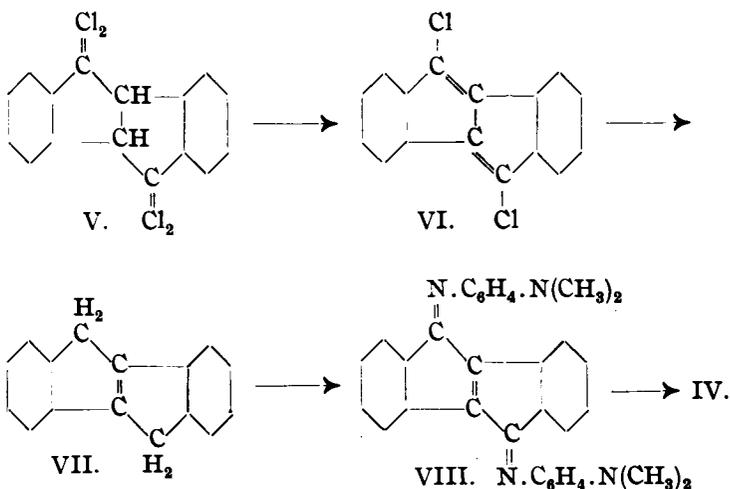
²⁾ A. 247, 153 [1888].

³⁾ B. 33, 3796 [1900]; 35, 168 [1902]; s. dagegen J. Smedley, Journ. chem. Soc. London 95, 226 [1909].



Gemeinsam mit K. O. Müller⁴⁾ wurde die Darstellung von IV auf folgendem Wege versucht:

Das Dion I wurde mit Phosphorpentachlorid in 9.9.12.12-Tetrachlor-diphensuccindan (V) und dieses mit Natriumacetat in das 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-(9.11) (VI) übergeführt, welches in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub zu Diphensuccinden-(10) (VII) reduziert wurde. Da die beiden Methylengruppen des Diphensuccindens-(10) reaktionsfähig sind⁵⁾, so konnte dieses nach dem Verfahren von P. Ehrlich und F. Sachs⁶⁾ mit *p*-Nitroso-dimethyl-anilin zum Diphensuccinden-(10)-dion-(9.12)-bis-(*p*-dimethylamino-anil) (VIII) vereinigt werden. Tatsächlich lieferte dieses Dianil bei der Spaltung mit Salzsäure rote, prachtvoll glänzende, flächenreiche Krystalle vom Schmp. 284^o, die auf Grund ihrer Bildungsweise und der von K. O. Müller⁴⁾ bei der Analyse erhaltenen Werte zunächst als das gesuchte En-dion IV angesprochen wurden⁷⁾.



⁴⁾ Dissertat. Gießen 1922.

⁵⁾ s. K. Brand u. K. O. Müller, B. **55**, 601, ff. [1922].

⁶⁾ B. **32**, 2341 [1899]; s. auch Sachs, B. **33**, 959 [1900]; B. **34**, 118 [1901].

⁷⁾ s. auch K. Brand, Ztschr. angew. Chem. **37**, 382 [1924].

Bei der gemeinsam mit R. Fleischhauer⁸⁾ durchgeführten näheren Untersuchung der als En-dion IV angesehenen Verbindung zeigte sich aber, daß ihr Verhalten mit der für sie angenommenen Konstitution in Widerspruch stand. Sie erwies sich als widerstandsfähig gegen schweflige Säure und reagierte mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid nicht oder anomal. Sie lieferte z. B. mit Hydroxylamin zwar eine gelbe krystallinische Verbindung, doch stimmte die Analyse weder auf das Dioxim noch auf das Monoxim des En-dions IV.

Dieser Befund war um so auffallender, als es gelang, eine Verbindung von der Zusammensetzung und von den erwarteten Eigenschaften des Diphen-succinden-(10)-dion-(9.12)-dioxims (IV; $O = NOH$) nach dem Verfahren von F. Sachs⁹⁾ unmittelbar aus dem Dianil VIII mit Hydroxylamin-Chlorhydrat darzustellen. Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung bildet glänzende, dunkel-violettrote Blättchen, löst sich in Natronlauge und kann aus dieser Lösung mit Essigsäure wieder unverändert ausgefällt werden. Sie gibt beim Kochen mit Eisessig und Natriumnitrit die rote, als En-dion IV angesprochene Verbindung vom Schmp. 284⁰.

Auch die Versuche zur Überführung der roten Verbindung in ein Phenylhydrazon oder ein Semicarbazon des En-dions IV waren bisher erfolglos.

Um den Widerspruch zwischen dem chemischen Verhalten einerseits und der scheinbar ganz eindeutigen Bildungsweise der roten Verbindung vom Schmp. 284⁰ andererseits zu klären, sollte sie einer erneuten Untersuchung unterzogen werden. Zunächst mußte aber das oben angegebene, recht umständliche, zeitraubende und nur ganz geringe Ausbeuten gebende Verfahren durch ein einfacheres und besseres ersetzt werden. Wir erreichten dieses Ziel folgendermaßen:

Das Dion I wurde in siedender, mit einer Leitz-Liliput-Bogenlampe belichteter, Tetrachlorkohlenstoff-Lösung in 10-Brom-diphen-succindandion-(9.12) (IX) (Brom-dion IX) übergeführt. Da Uviolglas keinen nennenswerten Vorteil bot, wurde die Bromierung in einem Kolben aus Jenaer Glas vorgenommen. Am schnellsten und vollkommensten verlief die Bromierung, wenn die berechnete Brom-Menge nicht auf einmal, sondern nach und nach in dem Maße, wie es verbraucht wurde, zur Diphen-succindandion-Lösung gegeben wurde.

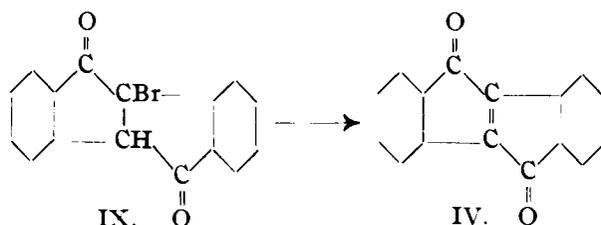
Daß das Brom in die 10-Stellung und nicht etwa in einen der beiden Benzolkerne eintritt, geht aus der Reaktionsfähigkeit des Broms und daraus hervor, daß das erhaltene Brom-dion IX in alkoholischer Lösung sowohl mit Zinkstaub, als auch mit durch Palladium-Zinkoxyd¹⁰⁾ erregtem Wasserstoff glatt in Dion I zurückverwandelt werden konnte.

Die kochende, farblose, alkoholische Lösung des Brom-dions IX nahm sofort nach Zugabe von Natriumacetat unter Aufschäumen tiefviolette Farbe an, die zuerst in Braun und schließlich in Hellrot überging. Hierbei schieden sich kleine, gut ausgebildete, rote Krystalle vom Schmp. 284⁰ ab, die sich als vollkommen identisch mit der durch Spaltung des Dianils (VIII) erhaltenen Verbindung erwiesen. Wäre diese rote Verbindung das En-dion IV, so würde dieses folgendermaßen aus Brom-dion IX entstanden sein:

⁸⁾ Dissertat. Gießen 1923.

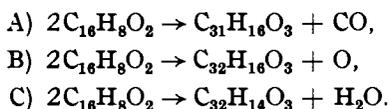
⁹⁾ s. Fußn. 6.

¹⁰⁾ D. Krücke, Dissertat. Marburg [1932].

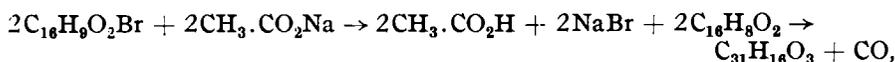


Neu vorgenommene Elementaranalysen der roten Verbindung vom Schmp. 284^o, und zwar sowohl der aus dem Dianil VIII als auch der aus dem Brom-dion IX bereiteten, ergaben aber für Kohlenstoff einen erheblich höheren Wert als den für En-dion IV berechneten, und das Molekulargewicht, das früher noch nicht bestimmt worden war, wurde etwa doppelt so hoch, wie das des En-dions IV gefunden. Die für die Zusammensetzung und das Molekulargewicht der roten Verbindung vom Schmp. 284^o gefundenen Werte stimmen statt auf die Formel C₁₆H₈O₂ (IV) (Mol.-Gew. 232.6, C 82.7, H 3.5) am besten auf eine der beiden folgenden Formeln: C₃₁H₁₆O₃ (Mol.-Gew. 436.13; C 85.3, H 3.7) und C₃₂H₁₆O₃ (Mol.-Gew. 448.13; C 85.7, H 3.6), weniger gut auf die Formel C₃₂H₁₄O₃ (Mol.-Gew. 446.11; C 86.1, H 3.1).

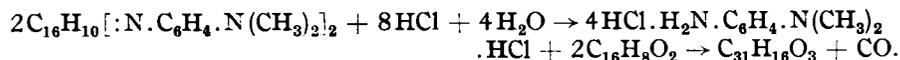
Die bei 284^o schmelzende rote Verbindung ist mithin nicht das gesuchte Diphensuccindens-(10)-dion-(9.12), sondern ein aus 2 Mol. dieses Ketons entstandenes Umwandlungsprodukt, für dessen Bildung folgende Reaktionen in Betracht zu ziehen sind:



Um eine Wahl zwischen diesen drei Möglichkeiten treffen zu können, wurde das bei der Reaktion zwischen Brom-dion IX und Natriumacetat entstehende Gas nach Art und Menge untersucht. Es wurde festgestellt, daß neben der roten Verbindung Kohlenmonoxyd entsteht, und zwar beträgt dessen Menge auf 2 Mol. Brom-dion IX — also auf 2 Mol. abgespaltenen Bromwasserstoff — etwa 1 Mol. Demnach entsteht also die rote Verbindung vom Schmp. 284^o nach Gleichung A aus En-dion IV, das unter den bisher angewandten Versuchsbedingungen nicht beständig ist. Die Reaktion zwischen dem Brom-dion IX und Natriumacetat vollzieht sich also folgendermaßen:



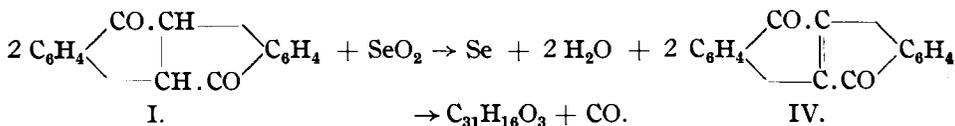
und die Spaltung des Dianils VIII mit Salzsäure, bei der gleichfalls Kohlenmonoxyd nachgewiesen wurde, gemäß der Gleichung:



Da die eben beschriebenen Verfahren nicht zu dem gesuchten En-dion IV führten, wurde versucht, dieses Keton durch Dehydrieren des Dions I mit

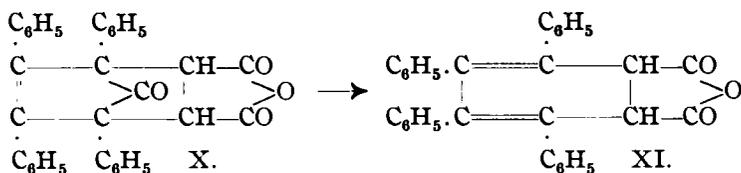
Schwefel¹¹⁾ oder Selen¹²⁾ zu gewinnen; die Bemühungen hatten aber keinen Erfolg.

Beim Kochen einer Lösung von Dion I mit Selendioxyd¹³⁾ erfolgte zwar Dehydrierung, aber auch hier entstand wieder, und zwar fast quantitativ, die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$, die nunmehr auf diesem Wege bequem zugänglich geworden ist.



Aus den bisher beschriebenen Versuchen geht hervor, daß das gesuchte En-dion IV nur geringe Beständigkeit besitzen kann und starke Neigung zum Übergang in die Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ hat. Da die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ vom Schmp. 284⁰ bisher nur schwer und in geringer Menge zugänglich war, gelang es noch nicht, deren Natur zu ermitteln. Sie liefert bei der Oxydation und bei der Reduktion zwar gut krystallisierende, aber unbekannte Verbindungen, deren Konstitution selbst erst aufgeklärt werden muß, wozu erheblich größere Mengen an roter Verbindung nötig sind, als uns bisher zur Verfügung standen. Sie können aber nun mit Hilfe der Selendioxyd-Methode beschafft werden.

Vor einiger Zeit haben W. Dilthey, W. Schommer und O. Trösken¹⁴⁾ mitgeteilt, daß das von ihnen nach der Methode von O. Diels und K. Alder¹⁵⁾ aus Tetraphenyl-cyclopentadienon und Maleinsäure-anhydrid erhaltene Endocarbonyl-tetraphenyl-dihydrophthalsäure-anhydrid (X) beim Erhitzen Kohlenmonoxyd abgibt und in Tetraphenyl-dihydrophthalsäure-anhydrid (XI) übergeht:



Ob der sich unter Kohlenoxydbildung vollziehende Übergang des En-dions IV in die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit der von W. Dilthey und Mitarbeitern beobachteten Reaktion in Parallele gestellt werden kann, müssen weitere Versuche zeigen¹⁶⁾.

¹¹⁾ A. Vesterberg, B. **36**, 4200 [1903]; L. Ruzicka u. J. Meyer, C. **1921** III, 631; Helv. chim. Acta **4**, 505—510.

¹²⁾ O. Diels u. Mitarbeiter, A. **459**, 1 [1927]; B. **60**, 2323 [1927].

¹³⁾ I.-G. Farbenindustrie A.-G., C. **1931** II, 2930. ¹⁴⁾ B. **66**, 1627 [1933].

¹⁵⁾ A. **460**, 98 [1928]; Ztschr. angew. Chem. **42**, 911 [1929].

¹⁶⁾ Einige für die Bildung der roten Verbindung in Betracht kommende Möglichkeiten sind in der Marburger Dissertat. des Hrn. Ott mitgeteilt; ebenda bisher ergebnislose Versuche das En-dion IV mit Maleinsäure-anhydrid abzufangen.

Beschreibung der Versuche.**Diphensuccinden-(10)-dion-(9.12)-bis-*[p*-dimethylamino-anil]
(VIII)¹⁷.**

In die mit einer Lösung von 1 g Natrium in 15 ccm absol. Alkohol versetzte, auf 50—60° erwärmte Aufschwemmung von 3.5 g Diphensuccinden-(10) (VII) wurden im Lauf einer Stde. unter dauerndem Umschwenken 12 g fein zerriebenes *p*-Nitroso-dimethyl-anilin in kleinen Gaben eingetragen. Nach Zugabe des gesamten *p*-Nitroso-dimethyl-anilins zeigte ein leichtes Aufwallen der Flüssigkeit den Eintritt der Reaktion an. Die beim Abkühlen der noch 4 Stdn. auf 50—60° erwärmten Reaktionsflüssigkeit abgeschiedene schwarze Verbindung wurde abgesaugt und so lange mit Alkohol gewaschen, bis dieser farblos ablief. Nach dem Verdrängen des Alkohols durch wenig Äther wurde die Verbindung getrocknet und aus heißem, über Natrium getrocknetem Toluol umkrystallisiert. Das Dianil ist in siedendem Toluol mit blauer bis violetter Farbe¹⁸) nicht sehr reichlich löslich und scheidet sich beim Erkalten in dunkelvioletten, fast schwarzen Krystallen ab, die nach dem Trocknen, zuletzt bei 130°, je nach Art des Erhitzens bei 274° bis 277.5° (verkürztes Thermometer) innerhalb eines Grades schmelzen.

0.0300 g Sbst.: 3.185 ccm N (14°, 734 mm).

Ber. N 11.9. Gef. N 12.2.

Das Dianil ist in den meisten organischen Lösungsmitteln auch in der Hitze nur wenig löslich und wird von Mineralsäuren gespalten.

Diphensuccinden-(10)-dion-(9.12)-dioxim (IV, O = NOH).

5 g des eben beschriebenen Dianils VIII wurden mit einer Lösung von 3 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 50 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die filtrierte Flüssigkeit schied mit Wasser einen Niederschlag aus, der abgesaugt und in kochender verd. Natronlauge gelöst wurde. Die filtrierte rotbraune Lösung ließ beim Ansäuern mit Eisessig einen hell-violettroten Niederschlag fallen, der nach dem Waschen mit Wasser und etwas Alkohol auf dem Wasserbade getrocknet und mit Benzol ausgekocht wurde. Er lieferte beim Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig dunkel-violettrote, glänzende Blättchen vom Schmp. 272°.

0.0342, 0.0326 g Sbst.: 0.0923, 0.0873 g CO₂, 0.0118, 0.0112 g H₂O. — 6.110 mg, 0.1286, 0.1116 g Sbst.: 0.523 ccm N (19°, 711 mm), 12.0 ccm N (23°, 752 mm), 10.6 ccm N (23°, 752 mm).

C₁₆H₁₀O₂N₂. Ber. C 73.26, H 3.85, N 10.7.

Gef. „ 73.6, 73.0, „ 3.9, 3.8, „ 9.4, 10.4, 10.8.

Das Dioxim löst sich sehr schwer in Benzol, leicht in Alkohol und wird auch von Natronlauge aufgenommen. Beim Ansäuern mit Essigsäure fällt es wieder aus.

Die dunkelviolette Lösung des Dioxims in Eisessig nahm beim Kochen mit Natriumnitrit hellrote Farbe an und gab auf Zusatz von Wasser einen orangefarbenen Niederschlag, der nach dem Trocknen und 2-maligen Umkrystallisieren aus siedendem Essigester bei 284° schmolz und sich als die rote Verbindung C₃₁H₁₆O₃ erwies.

¹⁷) K. O. Müller, Dissertat. Gießen 1922; R. Fleischhauer, Dissertat. Gießen 1923.

¹⁸) Ist die Kondensation nicht glatt verlaufen oder ist das rohe Dianil sehr unrein, so sieht die Lösung in Toluol grün aus.

Spaltung des Dianils VIII.

a) 5 g reines Dianil VIII wurden in 700 ccm Benzol unter leichtem Erwärmen gelöst und die erkaltete Lösung mit 500 ccm 0.1-n. Salzsäure $\frac{1}{2}$ —1 Stde. kräftig durchgeschüttelt, wobei die tiefviolette Farbe der Benzol-Lösung in Braunrot umschlug. Die Benzol-Lösung wurde mit verd. Salzsäure und mehrmals mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid oder Natriumsulfat getrocknet und vom Benzol durch Destillation befreit. Der zurückgebliebene, beim Anrühren mit Essigester krystallin gewordene Rückstand lieferte beim wiederholten Umlösen aus siedendem Essigester rote, glänzende Krystalle vom Schmp. 284°.

b) Die Aufschwemmung von 2 g Dianil in wenig Alkohol wurde mit 5 ccm 10-proz. Salzsäure versetzt und längere Zeit damit verrieben. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand mit verd. Salzsäure und mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Essigester umkrystallisiert; Schmp. 284°.

c) 5 g des Dianils (VIII) wurden mit 180 ccm 2-n. Salzsäure $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stdn. gekocht, wobei das abgeschiedene 4-Dimethylamino-anilin mit roter Farbe in Lösung ging, während sich die rote Verbindung abschied. Sie wurde abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und wie oben aus Essigester umkrystallisiert. Zu langes Kochen des Dianils mit Salzsäure vermindert die Ausbeute.

0.0406 g, 4.681 mg Sbst.: 0.1267 g, 14.590 mg CO₂, 0.0153, 1.510 mg H₂O. — 0.0129, 0.0059 g Sbst. in 0.0714, 0.0729 g Campher: $\Delta = 17^\circ, 17.5^\circ, 7^\circ, 7.4^\circ, 7.5^\circ$.

C₃₁H₁₆O₃. Ber. C 85.3, H 3.7, Mol.-Gew. 436.13.

Gef. „ 85.1, 85.0, „ 4.22, 3.6, „ 425 (413), 463 (438, 432).

Nachweis des bei der Spaltung des Dianils (VIII) entstehenden Kohlenmonoxyds.

In der weiter unten (S. (2513) beschriebenen Apparatur wurden 0.5 g des Dianils unter Ausschluß von Luft in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre durch 20 Min. langes Kochen mit 18 ccm 2-n. Salzsäure zerlegt. Die Menge des bei der Spaltung entstandenen, mit Kohlendioxyd in ein mit Kalilauge beschicktes Azotometer übergeführten Gases betrug 7.5 ccm (17°, 732 mm), d. s. 6.8 ccm (0°, 760 mm). Das Gas schied aus einer mit Natriumacetat versetzten Palladiumchlorür-Lösung in erheblicher Menge schwarze Flocken von Palladium ab. Die im Kolben verbliebene rote Masse wurde abgesaugt und aus Essigester umkrystallisiert. Sie schmolz bei 284°, war also die rote Verbindung C₃₁H₁₆O₃ (Mischschmp. 284°).

Die Ausbeute an roter Verbindung C₃₁H₁₆O₃ beträgt bei der Spaltung des Dianils (VIII) nur 10—15%, da reichlich Nebenprodukte unbekannter Art entstehen. Die aufgefangene Gasmenge sagt daher nichts über den quantitativen Verlauf der Reaktion aus.

10-Brom-diphensuccindan-dion-(9.12) (IX).

Die Bromierung des Dions I wurde in einem weithalsigen, einen eingeschlossenen Rückflußkühler tragenden Kolben aus Jenaer Glas, der auf dem Wasserbade erwärmt wurde, vorgenommen. Zum Absaugen des entstehenden Bromwasserstoffs war am oberen Ende des Kühlrohres ein Ansatzrohr angeschmolzen, das mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung stand. Das Brom wurde aus einem Tropftrichter, dessen Rohr durch den Kühler bis

über die Diphensuccindandion-Lösung in den Kolben hineinreichte, zuge-
tropft.

Die siedende Lösung von 4.7 g Diphensuccindandion-(9.12) in 120 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde mit einer Liliput-Bogenlampe von E. Leitz in Wetzlar aus nächster Nähe belichtet und mit 21 ccm einer Lösung von 5.07 ccm Brom in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff, also mit 3.18 g Brom versetzt. Die Bromlösung wurde in dem Maße zuge-
tropft, wie das Brom verbraucht wurde. Es wurde darauf geachtet, daß der Kolbeninhalt durch unverbrauchtes Brom nicht zu stark braunrot wurde. So war das Brom in etwa 20 Min. restlos verbraucht. Die nur noch schwach gelbe Flüssigkeit wurde vom Tetrachlorkohlenstoff befreit und der noch heiße Rückstand mit 100 ccm Methanol übergossen, worin er sich zunächst vollständig löste. Bald schied aber die Lösung das 10-Brom-diphensuccindandion-(9.12) in farblosen Blättchen ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem, mit einer Spur Salzsäure (um die Alkaliwirkung des Glases auf das Brom-dion zu verhindern) versetztem Methanol rein vom Schmp. 147° erhalten wurden.

3.837, 2.919 mg Sbst.: 8.63, 6.575 mg CO₂, 1.075, 0.835 mg H₂O. — 0.2075, 0.1051 g, 7.045, 6.489 mg Sbst.: 0.0943, 0.0604 g, 4.265, 3.905 mg AgBr.

C₁₆H₉O₂Br. Ber. C 61.1, H 2.9, Br 25.5.

Gef. „ 61.3, 61.4, „ 3.1, 3.2, „ 25.6, 24.9, 25.8, 25.6.

Das Brom-dion IX löst sich verhältnismäßig leicht in kochendem Eis-
essig, Essigester, Äthanol, Methanol (8 g in 100 ccm) und in Tetrachlor-
kohlenstoff, sehr leicht in kochendem Benzol (50 g in 100 ccm) und ist fast
unlöslich in Petroläther (Sdp. etwa 50°). Beim Erhitzen auf 200—250° spaltet
es Bromwasserstoff ab und geht in die rote Verbindung C₃₁H₁₆O₃ über. Die
gleiche Erscheinung wird auch bei der Elementaranalyse des Brom-dions IX
nach Dennstedt beobachtet.

Reduktion von 10-Brom-diphensuccindandion-(9.12) zu Diphen-
succindandion-(9.12).

a) Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol: 1 g Brom-dion IX wurde mit 30 ccm Alkohol unter Zusatz von 3—4 g Zinkstaub, der mit einem Tropfen Quecksilber(2)-chlorid-Lösung angeätzt war, 3 Stdn. am Rückfluß-
kühler gekocht. Die abfiltrierte Flüssigkeit schied schneeweiße, halogenfreie
Krystalle ab, die sofort bei 211° (Mischschmp. m. Dion I 211°) schmolzen.

b) Reduktion mit durch Zinkoxyd-Palladium erregtem Was-
serstoff: 2—3 g reinstes Zinkoxyd in 10 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser und
10 ccm einer 0.2-proz. Palladiumchlorür-Lösung wurden in einer Schüttel-
ente im Wasserstoffstrom so lange geschüttelt, bis die Dunkelfärbung des
Zinkoxyds nicht mehr zunahm¹⁰) und nach Zugabe einer Aufschwemmung
von 1.5 g Brom-dion IX in 50 ccm Alkohol weiter hydriert. Es wurden
innerhalb weniger Min. 96 ccm (12°, 739 mm) = 84.5 ccm (0°, 760 mm) Was-
serstoff aufgenommen. Die auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzte und
filtrierte Reaktionsflüssigkeit schied beim Erkalten schneeweiße Krystalle
von Diphensuccindandion vom Schmp. 211° (Mischschmp. 211°) ab.

Das bei der Reduktion abgespaltene Brom wurde nach Volhard in der
Reduktionsflüssigkeit bestimmt: Verbrauch wurden 41.0 ccm 0.1-n. AgNO₃,
davon von 0.02 g PdCl₂: 2.25 ccm. Zur Fällung des aus 1.5 g C₁₆H₉O₂Br
entstandenen Bromwasserstoffs dienten mithin 38.75 ccm 0.1-n. AgNO₃, die

0.3093 g Brom oder 1.211 g $C_{16}H_9O_2Br$ entsprechen. Da zum Überführen von 1.211 g $C_{16}H_9O_2Br$ in $C_{16}H_{10}O_2$ 86.7 ccm Wasserstoff (0° , 760 mm) nötig sind und 84.5 ccm (0° , 760 mm) Wasserstoff gebraucht wurden, stimmte die Menge des verbrauchten Wasserstoffs mit der des gefundenen Broms gut überein.

Herstellung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ aus 10-Brom-diphen-succindan-dion-(9.12).

Die siedende Lösung von 3.1 g (0.01 Mol.) Brom-dion IX in 50 ccm Äthanol wurde mit 0.82 g (0.01 Mol.) geschmolzenem Natriumacetat versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Sofort nach Zugabe des Acetats nahm die ursprünglich farblose Lösung unter Aufschäumen tiefviolette Farbe an, die in Braun und schließlich unter Abscheidung kleiner, roter Krystalle der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ in Hellrot übergang. Die Verbindung war nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen über Chlorcalcium nahezu rein und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Essigester bei 284° (verkürztes Thermometer). Mischschmp. mit der aus dem Dianil (VIII) bereiteten roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$: 284° . Beide sind also identisch.

Der Schmelzpt. der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ wurde, gleichgültig nach welchem Verfahren sie bereitete worden war, je nach Art des Erhitzens, Länge des aus dem Bade oder Kupferblock herausragenden Quecksilberfadens, Lumen des Schmelzpunktsröhrchens und Feinheitsgrad der pulverisierten Substanz gelegentlich auch tiefer, oder aber höher (z. B. 299°) gefunden.

a) Aus Brom-dion IX dargestellte rote Verbindung:

4.130 mg, 0.1166 g, 0.0747 g, 0.0400 g, 0.0389 g 3.807 mg, 3.144 mg Sbst.: 12.950 mg, 0.3678 g, 0.2363 g, 0.1263 g, 0.1226 g, 11.885 mg, 9.845 mg CO_2 , 1.660 mg, 0.0408 g, 0.0235 g, 0.0164 g, 0.0125 g, 1.340 mg, 1.145 mg H_2O . — 0.0154 g Sbst. in 0.1716 g Campher: $\Delta = 7.5^\circ, 8.0^\circ$; 0.1733, 0.2071 g Sbst. in 20.58, 20.58 g Benzol: $\Delta = 0.107^\circ, 0.115^\circ$.

Gef.: C 85.5, 86.0, 86.3, 86.1, 85.9 (86), 85.1, 85.4.

H 4.5, 3.9, 3.5, 4.6, 3.9, 3.9, 4.1.

Mol.-Gew. 479, 449, 416, 450.

b) Aus Dianil (VIII) dargestellte rote Verbindung:

0.0406 g, 4.681 mg Sbst.: 0.1267 g, 14.590 mg CO_2 , 0.0153 g, 1.510 mg H_2O . — 0.0129, 0.0059 g Sbst. in 0.0714, 0.0729 g Campher: $\Delta = 17^\circ$ (17.5°), 7° ($7.4^\circ, 7.5^\circ$).

Gef. C 85.1, 85.0, H 4.2, 3.6, Mol.-Gew. 425 (413), 463 (438, 432).

$C_{16}H_9O_2$. Ber. C 82.7, H 3.5, Mol.-Gew. 232.06.

$C_{31}H_{16}O_3$. „ „ 85.3, „ 4.7, „ 436.13.

$C_{32}H_{16}O_3$. „ „ 86.08, „ 3.1, „ 446.11.

$C_{32}H_{14}O_3$. „ „ 85.7, „ 3.6, „ 448.13.

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Toluol, Benzin (Sdp. 68°) und in Chloroform, mäßig in siedendem Äther, Pyridin, Dioxan, Äthylacetat und Aceton. Je 100 ccm siedender Tetrachlorkohlenstoff nehmen 1.7 g, Eisessig 2.5 g, Butylacetat 1.8 g und Äthanol 0.05 g der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ auf.

Nachweis und Bestimmung des bei der Bildung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ aus 10-Brom-diphen-succindan-dion-(9.12) und Natriumacetat entstehenden Kohlenoxyds.

a) In einem mit Einleitungsrohr versehenen Rundkolben wurden 0.1 g Brom-dion IX, 0.03 g wasserfreies Natriumacetat und 10 ccm Alkohol

gebracht. Der Kolben trug einen Rückflußkühler, dessen oberes Ende durch ein Glasrohr mit Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure, Barytwasser und 2 Waschflaschen mit Natriumacetat enthaltender Palladiumchlorür-Lösung verbunden war. Nachdem das Einleitungsrohr mit Gummischlauch und Klemmschraube verschlossen worden war, wurde auf dem Wasserbade langsam zum Sieden erhitzt, wobei sich die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ abschied. Nach Öffnen der Klemmschraube wurde ein durch 50-proz. Kalilauge und durch Palladiumchlorür-Natriumacetat-Lösung gereinigter Luftstrom eingeleitet. Nach kurzer Zeit färbten sich die Palladiumchlorür-Lösungen in den beiden Waschflaschen, welche durch den Kühler mit dem Zersetzungskolben in Verbindung standen, dunkel und schieden schwarze Flocken von Palladium ab.

b) Ein weithalsiger 50-ccm-Stehkolben wurde mit einem Gummistopfen verschlossen. Der Stopfen nahm auf: 1) einen Rückflußkühler, dessen Kühlrohr eine Länge von etwa 20 cm und eine lichte Weite von 0.7 cm hatte, und dessen oberes Ende mit einem mit 50-proz. Kalilauge beschickten Azotometer verbunden war; 2) ein bis dicht auf den Boden des Kölbchens reichendes, durch Druckschlauch und Klemmschraube verschließbares Einleitungsrohr für Kohlendioxyd; 3) einen kleinen Tropftrichter, dessen Abflußrohr zu einer Capillare ausgezogen war.

In dem trocknen Kölbchen wurden 1 g Brom-dion IX und 0.28 g geschmolzenes Natriumacetat gemischt. Nachdem das Abflußrohr des Tropftrichters vollkommen mit Alkohol gefüllt und der Trichter mit 20 ccm Alkohol beschickt worden war, wurde der Kolben verschlossen und die Luft durch Kohlendioxyd vollkommen aus der Apparatur verdrängt. Schließlich wurde das Kohlendioxyd-Einleitungsrohr verschlossen und der im Tropftrichter befindliche Alkohol in das Kölbchen so eingeblasen, daß das Rohr des Tropftrichters mit Alkohol gefüllt blieb, also keine Luft in das Kölbchen kam. Das Kölbchen wurde auf dem Wasserbade so erwärmt, daß sein Inhalt innerhalb von 30 Min. zum Sieden kam, und die Kohlenmonoxyd-Entwicklung langsam und stetig erfolgte. Sobald die Gasentwicklung aufhörte, wurde zunächst der Kohlendioxydstrom angestellt, dann die Flamme unter dem Wasserbade ausgedreht und das im sich abkühlenden Kölbchen und im Rückflußkühler befindliche Gas vollkommen mit Kohlendioxyd in das Azotometer gespült.

Die von Kalilauge nicht absorbierte Gasmenge, also Kohlenoxyd, betrug 34.6 ccm (13.5°, 753 mm) = 32.7 ccm (0°, 760 mm).

Der mit Wasser stark verdünnte, von der roten Verbindung abfiltrierte Kolbeninhalt verbrauchte 28.2 ccm 0.1-n. $AgNO_3$. Es waren mithin 0.882 g Brom-dion mit Natriumacetat in Reaktion getreten. Unter der Voraussetzung, daß aus 2 Mol. Brom-dion IX 1 Mol. der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ und ein Mol. Kohlenmonoxyd entstehen, sollten 0.882 g Brom-dion 0.03945 g = 31.6 ccm (0°, 760 mm) Kohlenoxyd liefern, was mit der gefundenen Kohlenoxydmenge von 32.7 ccm gut übereinstimmt.

Dehydrierung von Diphensuccindan-dion-(9.12) mit Selendioxyd.

Zu der in einem mit eingeschlifften langen Kühlrohr versehenen 250-ccm-Rundkolben kochenden Lösung von 10 g Dion I in 80 ccm Eisessig wurden 2.5 g Selendioxyd gegeben, das sofort in Lösung ging. Die lebhaft siedende

Flüssigkeit nahm nach kurzer Zeit rote Farbe an, und nach etwa 1 Stde. begann die Abscheidung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$. Wegen des nun eintretenden starken Stoßens der Flüssigkeit wurde die rote Verbindung nach 4-stdg. Kochen abgesaugt und das Filtrat nochmals 5 Stdn. gekocht. Neben Krystallen der roten Verbindung schied sich zuletzt auch schwarzes Selen ab. Durch Auskochen mit Benzol, in dem sich die rote Verbindung leicht löst, wurde das Selen abgetrennt. Die Ausbeute an roter Verbindung betrug statt 9.3: 8—9 g. Der zuerst ausgefallene Anteil der roten Verbindung zeigte sofort den Schmp. 284° (Mischschmp. 284°), die neben Selen ausgefallenen Krystalle erst nach dem Umkrystallisieren aus Essigester.

Marburg a. L., August 1936.

453. K. Brand und Hans Ott: Über 10-Amino-Abkömmlinge des Diphensuccindan-dions-(9.12) (XV. Mitteil. über Verbindungen der Diphensuccinden-Reihe).

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Marburg a. L.]
(Eingegangen am 8. Oktober 1936.)

Bei der Wechselwirkung zwischen 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9.12) (I) (Brom-dion I) und Natriumacetat in Alkohol nimmt die Flüssigkeit zunächst tiefviolette Farbe an, die rasch über Braun unter Abscheidung einer roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ ¹⁾ in Orange übergeht. In der Hoffnung, den Träger dieser tiefvioletten Farbe, der vielleicht das bei der Bildung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ als Zwischenprodukt vermutete und gesuchte Diphensuccinden-(10)-dion-(9.12)²⁾ ist, in fester Form zu fassen, wurde das Natriumacetat durch andere Bromwasserstoff abspaltende Verbindungen ersetzt: Durch Ammoniak, aliphatische, hydro-aromatische, aromatische und cyclische Amine. Das erhoffte Ergebnis wurde bisher nicht erreicht, sondern je nach Art des angewandten Amins und der Versuchsbedingungen wurden entweder die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ neben anderen, wegen ihrer geringen Neigung zur Krystallisation nicht näher untersuchten Verbindungen, oder 10-Amino-Abkömmlinge des Diphensuccindan-dions-(9.12) erhalten.

A) Beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Brom-dions I mit Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin oder Diäthylamin färbte sich die Flüssigkeit zwar violett und in geringer Menge entstand auch die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$, aber der Hauptteil der entstandenen Reaktionsprodukte war ein Gemisch farbloser bis orangefarbener Stoffe, die bisher noch nicht analysenrein zu gewinnen waren.

B) Bei der Einwirkung von Pyridin auf die kochende alkoholische Lösung des Brom-dions I wurde etwa dasselbe Ergebnis erzielt wie mit Natriumacetat: als Hauptprodukt entstand unter Abspaltung von Bromwasserstoff die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$.

¹⁾ s. voranstehende Mitteil. von K. Brand, W. Gabel u. H. Ott.

²⁾ s. voranstehende Mitteil., Formel IV.