

1.2.3-Triphenyl-naphthalin (XII.).

Die Lösung von 250 mg der bei der Alkalischmelze des 5.6-Diphenylchrysofluorenon's erhaltenen Säure in 10 ccm Chinolin wurde nach Zusatz von 0.5 g Naturkupfer C 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die mit Äther verdünnte Flüssigkeit wurde filtriert, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und 3-mal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden nacheinander mit Wasser, Natronlauge, Wasser, Salzsäure und Wasser gewaschen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Es hinterblieben etwa 250 mg eines dicken, zähflüssigen, braunen Rückstandes, der mit verd. Salzsäure übergossen und der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Die im Kolben zurückgebliebene gelbliche feste Masse wurde abgesaugt (nach dem Trocknen auf Ton 160 mg) und lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthanol das 1.2.3-Triphenyl-naphthalin in schneeweißen Nadelchen vom Schmp. 152—153.5°.

5.410 mg Subst.: 18.71 mg CO₂, 2.82 mg H₂O.

C₂₈H₂₀. Ber. C 94.34, H 5.66. Gef. C 94.32, H 5.83.

Der Mischschmelzpunkt des so erhaltenen 1.2.3-Triphenyl-naphthalins mit einem nach den Angaben von W. Schlenk und E. Bergmann⁹⁾ dargestellten 1.2.3-Triphenyl-naphthalin lag bei 152.5—154°.

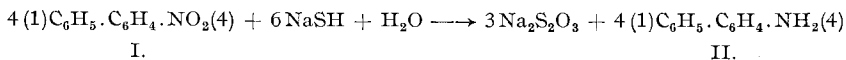
369. Kurt Brand und Hans Werner Stephan: Über das 9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindadien-(9.11) (XVIII. Mitteil. über Verbindungen der Diphensuccinden-Reihe)*).

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

(Eingegangen am 20. November 1939.)

9.12-Diphenyl-diphensuccindadien-(9.11) (VI, C₆H₅.C₆H₄=C₆H₅) und seine bisher dargestellten, in den Phenylresten substituierten, Abkömmlinge sehen im festen Zustande braun, ihre Lösungen in organischen Flüssigkeiten gelbbraun aus. Gleiche Farbtöne zeigen auch das feste 9.12-Bis-(2-naphthyl)-diphensuccindadien-(9.11) (VI, C₆H₅.C₆H₄=C₁₀H₇) und dessen Lösungen¹⁾. Um den Einfluß des Diphenylrestes in 9.12-Stellung auf die Farbe der 9.12-Diaryl-diphensuccindadiene-(9.11) kennenzulernen, wurde das 9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindadien-(9.11) (VI) dargestellt, über das in dieser Mitteilung berichtet werden soll.

Aus dem nach den Angaben von G. Friebel und B. Rassow²⁾ dargestellten 4-Nitro-diphenyl (I) wurde mit Natriumsulphydrat³⁾ nach der Gleichung:



*) XVII. Mitteil.: K. Brand u. H. W. Stephan, B. **72**, 2168 [1939].

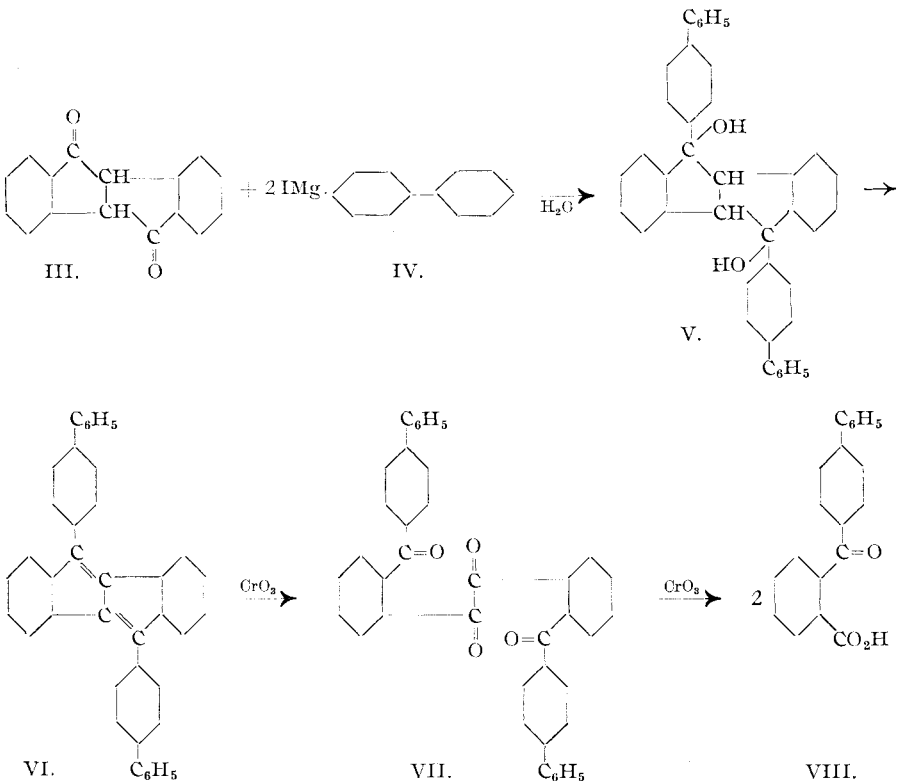
¹⁾ Literatur: s. K. Brand, B. **45**, 3071 [1912]; K. Brand u. H. Ludwig, B. **53**, 809 [1920]; K. Brand u. F. W. Hoffmann, B. **53**, 815 [1920]; K. Brand u. K. Trebing, B. **56**, 2545 [1923], u. a.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **63**, 448 [1901].

³⁾ K. Brand, Journ. prakt. Chem. [2] **74**, 449 [1906].

auf kürzestem und bequemem Wege in sehr guter Ausbeute das 4-Amino-diphenyl (II) erhalten, das in üblicher Weise nach bekannter Vorschrift⁴⁾ in 4-Jod-diphenyl übergeführt wurde. Die aus dem durch Vakuumdestillation gereinigten 4-Jod-diphenyl, Äther und Magnesium erhaltene Lösung lieferte mit der Benzollösung von Diphensuccindian-dion-(9.12) (III) neben einer geringen Menge von Quaterphenyl⁵⁾ vom Schmp. 312—313⁰ und anderen, nicht näher untersuchten Verbindungen das 9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindandiol-(9.12) (V) vom Schmp. 249—250⁰. Quaterphenyl dürfte in der Hauptsache schon bei der Wechselwirkung zwischen 4-Jod-diphenyl (IV) und Magnesium entstanden sein⁶⁾.

Das schwach gelbliche Diol (V) spaltete ungemein leicht — z. B. schon beim unvorsichtigen Aufarbeiten — Wasser ab, und wurde daher auch schon von heißem Eisessig infolge beginnender Bildung von 9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindadien-(9.11) (VI) mit brauner Farbe aufgenommen. Zur vollkommenen Überführung des Diols (V) in das 9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindadien-(9.11) wurde die Lösung des Diols (V) in Eisessig mit Ameisensäure versetzt und 3—5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht.



⁴⁾ W. Schlenk, A. **368**, 303 [1909].

⁵⁾ Siehe Beilstein (IV. Aufl.), Bd. V, S. 736 [1922], Ergbd. V, S. 369 [1930]; s. hier auch die verschiedenen Angaben über den Schmp. des Quaterphenyls.

⁶⁾ H. Rupe u. M. Iselin, B. **49**, 45 [1916].

9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindadien-(9.11) (VI) kristallisiert in braunen, bronzeglänzenden Nadelchen vom Schmp. 367—368°, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und aus Brombenzol umkristallisiert werden. Sowohl die kristallisierte Verbindung (VI), als auch deren Lösungen zeigen einen ähnlichen Farbton wie das kristallisierte 9.12-Diphenyl-diphensuccindadien-(9.11) (VI, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 = C_6H_5$) und dessen Lösungen⁷⁾.

Der braune Kohlenwasserstoff (VI) ging bei vorsichtiger, langsamer Oxydation mit Eisessig-Chromsäure bei Raumtemperatur in das gelbe 2.2'-Bis-(4-phenyl-benzoyl)-benzil (VII) vom Schmp. 235°, bei Oxydation mit Eisessig-Chromsäure in der Hitze in die zuerst von K. Eibs⁸⁾, später auch von anderer Seite⁹⁾ beschriebene 2-(4-Phenyl-benzoyl)-benzoesäure (VIII) vom Schmp. 230 bis 231° über.

Beschreibung der Versuche.

4-Amino-diphenyl (II) und 4-Jod-diphenyl.

Die Lösung von 20 g Natriumhydroxyd (5/10 statt 3/8 Mol) in 85 ccm Wasser wurde mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt. Dies ist an dem starken Schwefelwasserstoffgeruch und der schwach grünlichen Färbung der Lösung zu erkennen. Die mit 85 ccm Äthanol vermischte Natriumsulfhydratlösung wurde in kleinen Anteilen im Verlaufe von 5—10 Min. zu einer am Rückflußkühler auf dem Wasserbade siedenden Lösung von 50g (= 1/4 Mol) 4-Nitro-diphenyl (Schmp. 115—116°; aus Äthanol oder Isopropanol nach Friebe¹⁾ und Rassow²⁾ Schmp. 113°) in 450 ccm Äthanol gegeben und die Sulfhydratlösung mit 15 ccm Äthanol nachgespült. Die 4-Nitro-diphenyl-Lösung färbte sich sofort dunkel und trübte sich bei jedem neuen Zusatz von Sulfhydrat, doch verschwand die Trübung stets nach einigen Minuten wieder. Nach Zugabe des gesamten Sulfhydrats wurde die Mischung noch 5 Stdn. im Sieden gehalten und dann der Alkohol abdestilliert. Beim Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zu einer festen Masse, die scharf abgesaugt, zur Entfernung des entstandenen Natriumthiosulfats und unverbrauchten Sulfhydrats mit kochendem Wasser digeriert, nach dem Abkühlen wieder abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Erhalten wurden 41.7 g 4-Amino-diphenyl als gelblich-weißes, lockeres Pulver, das nach dem Umkristallisieren aus stark verd. Äthanol bei 48—49° schmolz.

Aus der filtrierten Lösung des rohen 4-Amino-diphenyls in heißer verd. Salzsäure schied sich das 4-Amino-diphenyl-chlorhydrat in farblosen, glänzenden Blättchen ab, die nach dem Absaugen und Trocknen ohne weiteres zur Herstellung des 4-Jod-diphenyls nach den Angaben von W. Schlenk⁴⁾ verwandt werden konnte. Das erhaltene 4-Jod-diphenyl ging unter 28 mm bei 207° über und schmolz bei 113°. (W. Schlenk⁴⁾: Schmp. 113°.)

⁷⁾ Über die Lichtabsorption der bisher dargestellten Diphensuccindadien-Abkömmlinge wird später berichtet werden.

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **41**, 147 [1890].

⁹⁾ A. Kaiser, A. **257**, 95 [1890]; R. Scholl u. W. Neovius, B. **44**, 1078 [1911].

9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindan-diol-(9.12) (V.).

Zu 1.2 g nach A. v. Baeyer¹⁰⁾ mit Jod aktivierten Magnesiumspänen wurden 30 ccm Grignard-Äther und dann 12 g 4-Jod-diphenyl gegeben. Die nach kurzer Zeit einsetzende Reaktion flaute nach $\frac{1}{2}$ Stde. wieder ab und mußte durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade in Gang gehalten werden. Nach 6-stdg. Sieden wurde die Reaktionsmischung zunächst mit 50 ccm über Natrium getrocknetem Benzol und hierauf mit einer Lösung von 4 g Diphensuccindan-dion-(9.12) in 50 ccm Benzol in kleinen Anteilen versetzt. Bei jedem Zusatz von Diphensuccindan-dion-(9.12) entstand eine starke, orange-gelbe Fällung, die zunächst durch kräftiges Umschütteln wieder in Lösung gebracht werden konnte und erst nach Zusatz der letzten Anteile von Diphensuccindan-dion-(9.12) bestehen blieb. Nach weiterem 5-stdg. Sieden wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, dann mit Eisstückchen und schließlich mit Ammoniumchloridlösung zersetzt. Die abgetrennte Äther-Benzol-Lösung wurde nacheinander mit stark verd. Schwefelsäure, Soda-lösung und Wasser gewaschen und filtriert. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand lieferte nach dem Trocknen beim Umkrystallisieren zunächst aus heißem Nitrobenzol und dann aus heißem Benzol Quaterphenyl vom Schmp. 312—313⁰⁵⁾.

Das Äther-Benzol-Filtrat wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und vom Äther und Benzol befreit. Der hinterbliebene, nur z. Tl. krystalline, ölige Rückstand wurde beim Verrühren mit einigen Tropfen Äthanol fest und konnte nach weiterem Zusatz von 50 ccm kaltem Äthanol abgesaugt werden. Ausbeute nach dem Auswaschen mit Äthanol und Trocknen: 5.5 g (a). Das Filtrat schied nach dem Abdestillieren des Alkohols einen dunkelrotbraunen Niederschlag (1.0 g = b) aus.

Die zuerst abgesaugte Substanz (a: 5.5 g) wurde mit Äthanol ausgekocht. Der aus dem hierbei erhaltenen Filtrat abgeschiedene Niederschlag lieferte nach dem Umlösen aus Essigester und anschließendem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol das 9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindan-diol-(9.12) in schwach gelblichen Krystallen vom Schmp. 249—250°.

4.819 mg Sbst.: 15.745 mg CO₂, 2.44 mg H₂O.

C₄₀H₃₀O₂. Ber. C 88.52, H 5.58. Gef. C 89.11, H 5.67.

9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindan-diol-(9.12) löst sich in siedendem Äthanol und Essigester, und nimmt beim Kochen mit Eisessig unter Abspaltung von Wasser und Bildung von 9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindadien-(9.11) braune Farbe an.

Sowohl beim Auskochen des rohen Diols (a) mit Äthanol als auch beim Umlösen aus Essigester und Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol entstanden dunkelrotbraune, z. Tl. schmierige, in Äther lösliche Niederschläge. Sie wurden zusammen mit der Ausscheidung (b) und den beim Abdestillieren der Lösungsmittel aus den verschiedenen Mutterlaugen hinterbliebenen Rückständen in siedendem Eisessig gelöst und mit etwas konz. Ameisensäure 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der schon nach kurzer Zeit in reichlicher Menge entstandene rotbraune Niederschlag wurde noch heiß abgesaugt, zur Entfernung von unverändertem 4-Jod-diphenyl, Diphensuccindan-dion-(9.12) u. a. mehrmals mit Alkohol ausgekocht, dann wiederholt aus siedendem Brombenzol umkrystallisiert und lieferte schließlich 9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindadien-(9.11) (VI) (s. u.).

¹⁰⁾ B. 38, 2759 [1905].

9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindadien-(9.11) (VI.).

0.2 g 9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindan-diol-(9.12) wurden mit 20 ccm Eisessig erwärmt. Die Mischung nahm sofort dunklere, bald unter gleichzeitiger Abscheidung brauner Flocken in Braun übergehende Farbe an. Nach Zusatz von 10 ccm 90-proz. Ameisensäure wurde die Reaktionsflüssigkeit trotz heftigen Stoßens noch 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, der braune Niederschlag noch heiß abgesaugt und mit heißem Alkohol nachgewaschen. Nach mehrmaligem Auskochen mit Äthanol wurde das 9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindadien-(9.11) aus siedendem Brombenzol umkrystallisiert und in feinen, bronzeglänzenden, braunen Nadeln vom Schmp. 367—368° erhalten.

4.752, 5.349 mg Sbst.: 16.375, 18.445 mg CO₂, 2.26, 2.54 mg H₂O.

C₄₀H₂₈. Ber. C 94.82, H 5.18. Gef. C 93.98, 94.05, H 5.32, 5.31.

Der Kohlenwasserstoff ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; von siedendem Brombenzol wird er verhältnismäßig leicht aufgenommen.

2.2'-Bis-(*p*-phenyl-benzoyl)-benzil (VII.).

Die Aufschlammung von 1.0 g feingepulvertem 9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindadien-(9.11) in 20 ccm Eisessig wurde mit einer Lösung von 1.15 g Chromsäureanhydrid in wenig Wasser versetzt und die Mischung bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Erst nach etwa 6 Wochen hatten sich einige kleine Kryställchen gebildet. Nach 75 Tagen wurden noch unveränderter Kohlenwasserstoff und die entstandenen gelben Krystalle abgesaugt und nacheinander mit verd. Schwefelsäure und verd. Sodalösung ausgekocht.

Das mit Sodalösung erhaltene Filtrat gab beim Übersättigen mit konz. Salzsäure eine weiße Fällung von 2-(*p*-Phenyl-benzoyl)-benzoesäure, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Nadelchen vom Schmp. 230—231° bildete (s. u.).

Der aus noch unverändertem Kohlenwasserstoff und 2.2'-Bis-(*p*-phenyl-benzoyl)-benzil bestehende Rückstand wurde zunächst mit Äthanol und hierauf erst mit 50 ccm und dann mit 30 ccm Eisessig je 15 Min. lang ausgekocht. Die heißen gelben Filtrate schieden beim Abkühlen gelbe Krystalle von 2.2'-Bis-(*p*-phenyl-benzoyl)-benzil ab, welches nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig rein gelbe Nadeln vom Schmp. 235° bildete.

4.744 mg Sbst.: 14.595 mg CO₂, 1.92 mg H₂O.

C₄₀H₂₆O₄. Ber. C 84.18, H 4.60. Gef. C 83.91, H 4.53.

2-(*p*-Phenyl-benzoyl)-benzoesäure (VIII.).

Die mit der Lösung von 5 g Chromsäureanhydrid in wenig Wasser versetzte Aufschlammung von 1.25 g feingepulvertem 9.12-Bis-(*p*-diphenyl)-diphensuccindadien-(9.11) in 50 ccm Eisessig wurde 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die heiße filtrierte Reaktionsflüssigkeit wurde zur Reduktion von unveränderter Chromsäure mit Bisulfitlauge versetzt und unter vermindertem Druck vom größten Teil des Eisessigs befreit. Der hinter-

bliebene Rückstand schied auf Zusatz von Wasser und konz. Salzsäure die entstandene 2-(*p*-Phenyl-benzoyl)-benzoesäure in durch Chrom III-salz schwach grün gefärbten Flocken ab, die abgesaugt wurden. Der Mutterlauge konnte mit Äther noch eine geringe Menge der Säure entzogen werden. Die rohe Säure wurde mit verd. Sodalösung erwärmt, die Lösung filtriert und das Filtrat mit konz. Salzsäure übersättigt. Die nach einiger Zeit abgesaugte 2-(*p*-Phenyl-benzoyl)-benzoesäure bildete nach dem Trocknen auf Ton und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Nadelchen vom Schmp. 230—231° (K. E1bs⁸): Schmp. 225°).

5.325 mg Sbst.: 15.45 mg CO₂, 2.25 mg H₂O.

C₂₀H₁₄O₃. Ber. C 79.44, H 4.67. Gef. C 79.13, H 4.73.