

résultats est souvent de l'ordre de 1%. L'erreur peut atteindre 10 à 20% lorsque la correction d'absorption n'est pas faite avec tous les éléments nécessaires.

Une grande partie de ce travail a été effectuée à l'occasion des recherches biologiques entreprises par M. le Professeur Dr. A. Vannotti et ses collaborateurs¹⁾ et a bénéficié pour son exécution de l'appui financier de la Commission des Isotopes de l'Académie Suisse des Sciences Médicales.

Laboratoires de Chimie Physique,
d'Electrochimie et de Recherches Nucléaires
de l'Ecole Polytechnique de l'Université de
Lausanne.

192. Untersuchungen über Derivate der β, β' -Diphenyl-adipinsäuren

von H. E. Fierz-David, L. Blangey und M. Uhlig²⁾.

(30. V. 49.)

A. Kernsubstituierte β, β' -Diphenyl-adipinsäuren.

Die Darstellung kernsubstituierter β, β' -Diphenyl-adipinsäuren (II) ist auf zwei verschiedenen Wegen möglich:

1. Durch direkte Substitution von Diphenyl-adipinsäure (I) unter Bedingungen, die den Eintritt in den Kern begünstigen.

2. Durch Reduktion kernsubstituierter Zimtsäuren unter Bedingungen, die die Bildung bimolekularer Produkte bevorzugen.

Da schon für verschiedene Substituenten (Methyl-, Oxy-, Methoxy-, Chlor-) die zweite Methode untersucht wurde (vgl. die Arbeiten von Wilson³⁾, Goodings⁴⁾ und Ramage⁵⁾), beschränken wir uns im folgenden auf die direkte Kernsubstitution.

Beide isomeren β, β' -Diphenyl-adipinsäuren (I) liessen sich unter relativ milden Bedingungen mit Nitriersäure in der Kälte glatt zu Dinitro-diphenyl-adipinsäuren nitrieren. Höhere und tiefere Nitrierungsprodukte konnten auch unter veränderten Bedingungen nicht gefasst werden.

¹⁾ Voir le supplément du Bulletin de l'Académie Suisse des Sciences Médicales, 1949.

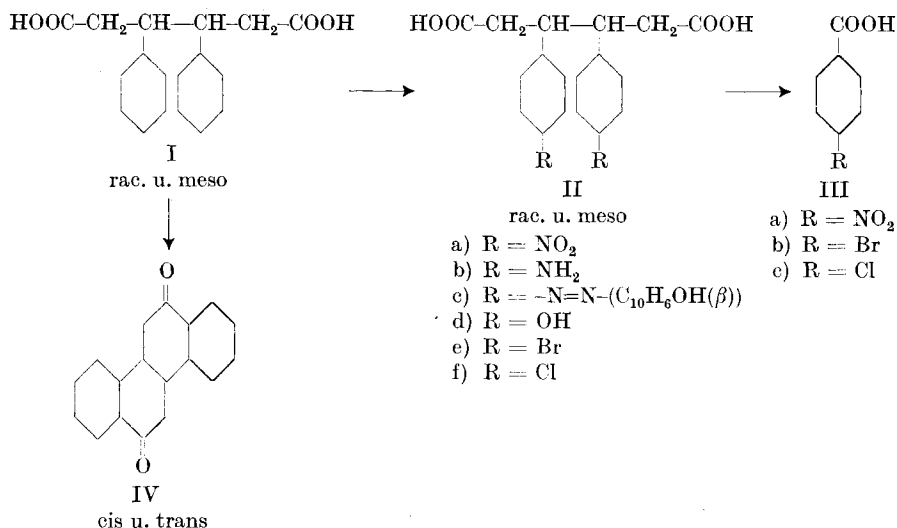
²⁾ Vorliegende Abhandlung stellt einen Auszug aus der Diss. von Max Uhlig, ETH, 1949, dar. Für Einzelheiten wird auf diese Arbeit verwiesen.

³⁾ I. C. I. Wilson, Trans. electrochem. Soc. **84**, 153 (1943); Brit. P. 553675 (1943), C. A. **38**, 5227 (1944).

⁴⁾ Goodings, Trans. electrochem. Soc. **88**, 77 (1945).

⁵⁾ Ramage und Robinson, Soc. **1933**, 607; Ramage, Soc. **1938**, 397; Jones und Ramage, Soc. **1938**, 1853.

Zur Aufklärung der Stellung der beiden Nitrogruppen in den Ketten wurden die Dinitro-diphenyl-adipinsäuren mit Chromsäure in Eisessig zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren abgebaut. Sie erwiesen sich als sehr oxydationsbeständig, so dass sehr energische Oxydationsbedingungen gewählt werden mussten. Das einzige gefasste Oxydationsprodukt war p-Nitrobenzoesäure (IIIa) sowohl bei der racemischen wie bei der meso-Dinitro-diphenyl-adipinsäure, womit diese als p,p'-Dinitrosäuren (IIa) identifiziert sind. Beim Aufarbeiten von Mutterlaugen konnten geringe Mengen o-Nitrobenzoesäuren erhalten werden. Die Menge der o,o'- und o,p'-Dinitro-diphenyl-adipinsäure kann aber 3–5% der Gesamtausbeute nicht übersteigen.



Die Reduktion beider p,p'-Dinitro-diphenyl-adipinsäuren (IIa) mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure gelang glatt unter Bildung der entsprechenden Diaminosäuren (IIb). Während sich die meso-Diaminosäure aus der Lösung in Soda mit Essigsäure gut abscheiden liess, machte die Isolierung der racemischen Säure auf demselben Wege Schwierigkeiten. Beträchtliche Mengen blieben in Lösung, konnten aber mit Nitrit titriert werden oder zu Folgereaktionen Verwendung finden.

Wegen der vollständigen Unlöslichkeit der beiden isomeren Diaminosäuren in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Eisessig, der wahrscheinlich unter Salzbildung löst) ist die Reinigung dieser Substanzen erschwert. Am besten eignet sich der Umweg über die aus Alkohol-Äther krystallisierenden Hydrochloride. Eine Kontrolle der Reinheit durch den Schmelzpunkt ist unmöglich, da beide Aminosäuren sich beim Erhitzen langsam unter Schwarzfärbung zersetzen.

Versuche, gut umkrystallisierbare Derivate mit scharfem Schmelzpunkt, die zur Charakterisierung der neuen Substanzen geeignet wären, zu finden, führten zu keinem positiven Resultat.

Die Desaminierung der meso- und rac.-Diamino-diphenyl-adipinsäure gelang über die Diazoniumsalze mit Hilfe von unterphosphoriger Säure und führte zu den beiden isomeren Diphenyl-adipinsäuren (vgl. die Versuche von *Wright*¹⁾ bei Derivaten der isomeren Diphenylbutane).

Durch Kochen der Diazoniumsulfatlösungen mit verdünnter Schwefelsäure konnten die p,p'-Dioxy-diphenyl-adipinsäuren (II_d) hergestellt werden, die jedoch nicht in krystalliner Form gewonnen werden konnten. Die meso-Dioxysäure lieferte ein umkrystallisierbares Dibenzoat, das richtige Analysenwerte lieferte.

Der Austausch der Aminogruppen gegen Brom, Chlor und Jod nach *Sandmeyer* ergab unbefriedigende Resultate. Die gesuchten Verbindungen konnten wohl erhalten werden, Schwierigkeiten in der Aufarbeitung sowie entstehende Nebenprodukte setzten die Ausbeute jedoch so stark herab, dass diese Reaktionen mit der direkten Halogenierung nicht konkurrieren können.

Mit p,p'-Diamino-diphenyl-adipinsäure als Diazokomponente wurden verschiedene Azofarbstoffe dargestellt. Während sich der wasserunlösliche, aus viel Alkohol umkrystallisierbare Farbstoff mit 2-Naphtol (II_c) zur Charakterisierung eignete, zeigten die Farbstoffe mit R-Salz (Na-Salz der Naphtoldisulfosäure-(2,3,6)), *Schäffer*-Salz (Na-Salz der Naphtolsulfosäure-(2,6)) und p-Sulfophenyl-methylpyrazolon die Eigenschaften saurer Wollfarbstoffe, die gute Affinität zur Faser, jedoch schlechte Egalisierungseigenschaften zeigten.

In Nuance und färberischen Eigenschaften waren die Farbstoffe der racemischen Reihe von denjenigen der meso-Reihe nicht zu unterscheiden. Sie zeichnen sich jedoch durch erhöhte Wasserlöslichkeit aus, die vor allem das Aussalzen nach ihrer Darstellung stark erschwerte.

Durch Kuppeln von diazotierter Sulfanilsäure mit meso- bzw. rac.-p,p'-Dioxy-diphenyl-adipinsäure wurden braungelbe Farbstoffe erhalten, die sich auch hier nur in der Löslichkeit unterschieden.

Alle dargestellten Farbstoffe zeigten zu Baumwolle nur geringe Affinität.

Im Gegensatz zur leicht eintretenden Nitrierung verlangen beide Diphenyl-adipinsäuren energische Halogenierungsbedingungen. Bei Anwendung von Eisen als Halogenüberträger konnten hierbei trotz Arbeiten in der Siedehitze nur kernsubstituierte Verbindungen gefasst werden; die α -Methylengruppe blieb unangegriffen. Zur Erreichung guter Ausbeuten an halogenierten Produkten musste in siedendem Eis-

¹⁾ *Wright*, Am. Soc. **61**, 2106 (1939).

essig mit mindestens dem doppelten Überschuss Brom bzw. Chlor gearbeitet werden, da unter diesen Bedingungen auch das Lösungsmittel Halogen verbraucht.

Auch hier erwiesen sich die Reaktionsprodukte in beiden Reihen als praktisch einheitlich, während nach den Orientierungsregeln das Auftreten von *o, o'*-, *o, p'*- und *p, p'*-Dihalogenverbindungen nebeneinander zu erwarten wäre. Der Chromsäureabbau der erhaltenen, ziemlich oxydationsbeständigen Dibrom- bzw. Dichlororderivate lieferte ausschliesslich *p*-Brom- (IIIb) bzw. *p*-Chlorbenzoesäure (IIIc), womit das Vorliegen von *p, p'*-Dihalogen-diphenyl-adipinsäuren (IIe, f) bewiesen ist.

Während die meso-*p, p'*-Dihalogen-diphenyl-adipinsäuren gut kristallisierte und umkristallisierte Ester lieferten, waren die Ester der racemischen Reihe zur Charakterisierung ungeeignet.

Bei allen Umsetzungen der racemischen Diphenyl-adipinsäure konnten in den Reaktionsprodukten stets wechselnde Mengen der meso-Isomeren nachgewiesen werden. Ob es sich hierbei um eine Isomerisierung am β -Kohlenstoffatom der Säure oder nur um eine Verunreinigung des schwer ganz rein zu erhaltenden Ausgangsproduktes mit dem meso-Isomeren handelt, konnte nicht sicher entschieden werden. Während stereochemische Umwandlungen an α -Kohlenstoffatomen bei Carbonsäuren in der Literatur häufig beschrieben sind, konnten solche an β -Kohlenstoffatomen noch nicht gefunden werden.

Bei Versuchen zur Sulfurierung der beiden isomeren Diphenyl-adipinsäuren mit Oleum bzw. Chlorsulfonsäure unter wechselnden Bedingungen trat stets Wasserabspaltung zu zwei isomeren Verbindungen der Bruttoformel $C_{18}H_{14}O_2$ ein, deren Eigenschaften mit den bereits von *v. Braun*¹⁾ und von *Ramage*²⁾ beschriebenen trans- bzw. cis-Diketo-hexahydro-chrysenen (IV) übereinstimmten. Auch unter milden Bedingungen ist scheinbar die Tendenz zum Ringschluss grösser als diejenige zur Substitution durch die Sulfogruppe. Vor allem die Reaktion mit Chlorsulfonsäure ist einfacher auszuführen und gibt bessere Ausbeuten als die Vorschriften der beiden zitierten Autoren. Sie kann zur Darstellung der Diketo-hexahydro-chrysene in präparativem Masstabe mit Vorteil verwendet werden.

B. Kettensubstitutionsprodukte der Diphenyl-adipinsäuren.

*Beschke*³⁾⁴⁾ erhielt die Diphenyl-muconsäure sowie die beiden Dihydro-diphenyl-muconsäuren aus dem meso- β, β' -Dioxy-diphenyl-adipinsäure-diäthylester, den er aus Benzil und Bromessigester mit Zink durch *Reformatzki*-Synthese darstellte; hier aber sollte versucht wer-

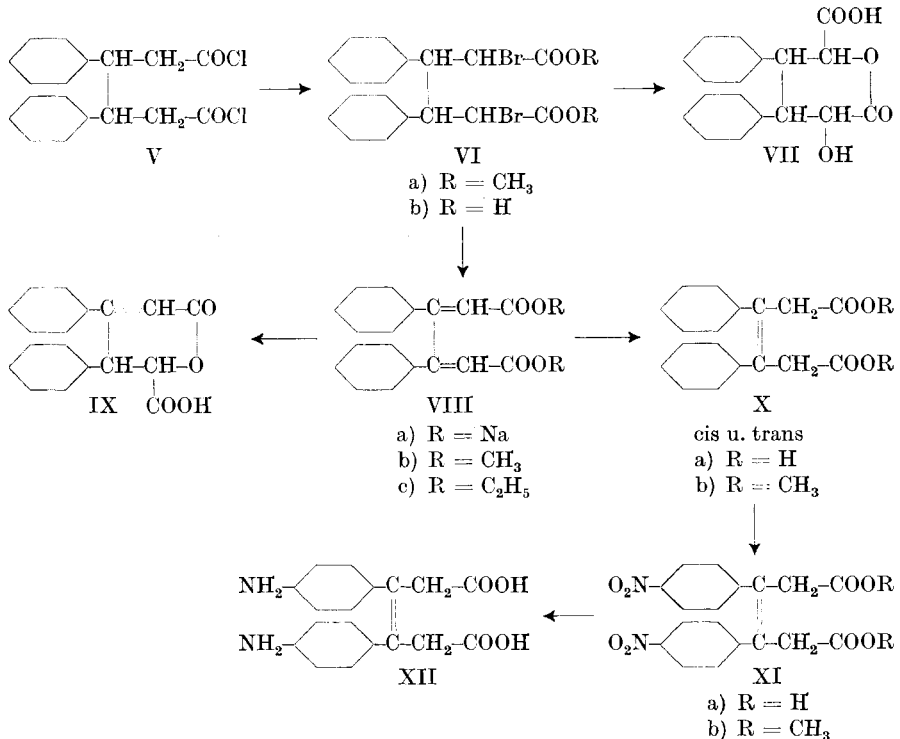
¹⁾ *v. Braun* und *Irmisch*, B. **64**, 2461 (1931).

²⁾ *Ramage* und *Robinson*, Soc. **1933**, 607.

³⁾ *Beschke*, A. **384**, 143 (1911).

⁴⁾ *Beschke*, A. **391**, 111 (1912).

den, aus den beiden Diphenyl-adipinsäuren auf anderem Wege dieselben Verbindungen zu gewinnen.

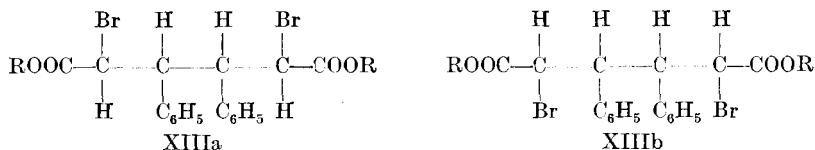


Durch Bromierung der Säurechloride V der Diphenyl-adipinsäuren unter Belichtung und Eingiessen in Methanol wurden die α, α' -Dibrom-diphenyl-adipinsäure-dimethylester (VIa) gewonnen. Von den durch das Hinzukommen zweier neuer Asymmetriezentren ermöglichten insgesamt 6 stereoisomeren Verbindungen konnte nur eine in reiner Form isoliert werden, und zwar aus dem bei der Bromierung des meso-Säurechlorids entstandenen Reaktionsgemisch. Die andern Verbindungen lagen als ölige Gemische vor, deren Reaktionen jedoch die angenommene Konstitution bestätigten.

Die Bromwasserstoffabspaltung sowohl aus dem reinen Isomeren wie aus den öligen Gemischen führte bei Anwendung alkoholischer Natronlauge zu einem schwerlöslichen Gemisch des Natriumsalzes der Diphenyl-muconsäure (VIIIa) mit Natriumbromid. Die Trennung der Salze gelang nicht, jedoch konnte das erstere durch Überführung in die von *Beschke* beschriebene Diphenyl-hexenolidsäure (IX) beim Behandeln der wässrigen Lösung mit Säure sowie durch Darstellung des Dimethylesters der Diphenyl-muconsäure (VIIIb) über das Silbersalz nachgewiesen werden.

Der rein dargestellte α, α' -Dibrom-diphenyl-adipinsäure-dimethylester (VIa) wurde einerseits mit 80-proz. Schwefelsäure zur entsprechenden α, α' -Dibromsäure VIb verseift; andererseits wurde versucht, durch Verseifung mit Soda die analoge α, α' -Dioxyssäure zu erhalten. Es gelang jedoch nur, ein Monolacton VII dieser Säure zu isolieren. Eine weitere Wasserabspaltung zum Dilacton konnte nicht erzwungen werden.

In Analogie zu den Erfahrungen von *Le Sueur*¹⁾, der fand, dass die meso- α, α' -Dioxy-adipinsäure nur ein Monolacton bildet, während das racemische Isomere leicht in ein Dilacton übergeht, eine Tatsache, die auch von *Beschke* für die β, β' -Dioxy-diphenyl-adipinsäureester bewiesen werden konnte, muss angenommen werden, dass die α -ständigen Substituenten meso-Stellung aufweisen. Da das isolierte Isomere aus der meso-Diphenyl-adipinsäure erhalten wurde, bleiben somit nur noch die folgenden beiden Möglichkeiten für ihre Konfiguration übrig.



Zwischen diesen beiden Formeln konnte nicht mehr weiter entschieden werden.

Die partielle Hydrierung der Diphenyl-muconsäure in Form ihres Natriumsalzes VIIIa gelang mit guter Ausbeute elektrolytisch in alkalischer Lösung bei Verwendung einer Quecksilberkathode, wobei die isomeren Dihydro-diphenyl-muconsäuren (Xa) in einem Mengenverhältnis von ungefähr 1:10 (tiefer-:höherschmelzende Form) erhalten wurden. Zu ihrer Charakterisierung wurden die noch unbekanntem Dimethylester Xb dargestellt.

Die Umwandlung der tieferschmelzenden Dihydro-diphenyl-muconsäure in die höherschmelzende Form konnte, wenn auch mit schlechter Ausbeute, nach der Methode von *Dorée*²⁾ durch Erhitzen mit Selen ausgeführt werden, während Umlagerungsversuche mit salpetriger Säure in Salpetersäure (vgl. z. B. *Kass*³⁾) keine positiven Resultate ergaben. Durch diese Umlagerung ist die cis-trans-Isomerie der beiden Verbindungen bewiesen; der tieferschmelzenden kommt voraussichtlich die cis-, der stabileren höherschmelzenden Form die trans-Konfiguration zu.

Die Erfahrung lehrt, dass Azofarbstoffe, die eine ununterbrochene Kette von konjugierten Doppelbindungen aufweisen, wesentlich farb-

¹⁾ *Le Sueur*, Soc. **93**, 718 (1908).

²⁾ *Dorée*, Soc. **1942**, 477.

³⁾ *Kass*, Am. Soc. **64**, 2253 (1942).

kräftiger sind als solche, die bei gleichem Gerüst Lücken im Doppelbindungssystem aufweisen. Die dargestellten Dihydro-diphenyl-muconsäuren bieten uns die Möglichkeit, Farbstoffe der ersten Klasse aufzubauen und sie mit den früher dargestellten Farbstoffen ohne Doppelbindung zwischen den Phenylresten zu vergleichen.

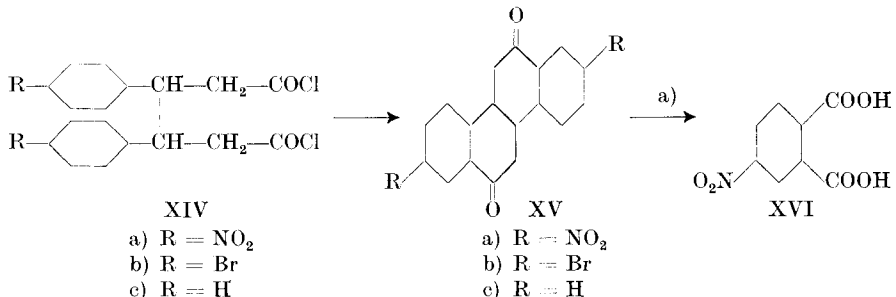
Die trans-Dihydro-diphenyl-muconsäure liess sich gleich wie die Diphenyl-adipinsäure nitrieren und lieferte eine trans-p,p'-Dinitrodihydro-diphenyl-muconsäure (XIa), wie durch Chromsäureabbau bewiesen werden konnte. Die entsprechende ungesättigte p,p'-Diaminosäure XII wurde analog durch Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure erhalten. Auch ihre physikalischen Eigenschaften erschwerten ihre Reinigung wesentlich, ähnlich wie bei der gesättigten Verbindung.

Durch Kupplung der Diazoniumsalzlösung dieser Säure mit *Schäfer*-Salz bzw. p-Sulfophenyl-methyl-pyrazolon konnten Azofarbstoffe erhalten werden. Der Vergleich mit den entsprechenden gesättigten Farbstoffen, ausgeführt durch 2-proz. Färbung auf Wolle unter genau gleichen Bedingungen, ergab bei den ungesättigten Farbstoffen eine deutlich kräftigere Färbung sowie eine schwache Verschiebung der Nuance gegen Rot. Ebenso wurde die Affinität gegen Baumwolle durch die eingeführte Doppelbindung etwas erhöht. Die beobachteten Effekte waren aber wesentlich schwächer als erwartet wurde.

Der Versuch der Dien-Kondensation des Diphenyl-muconsäuredimethylesters mit Maleinsäureanhydrid misslang auch unter energischen Bedingungen. Es ist anzunehmen, dass die sterische Hinderung durch die grossvolumigen Phenylreste zwischen den konjugierten Doppelbindungen die Reaktion stark erschwert. Trotzdem ist das Resultat verwunderlich, da die Diensynthese mit dem analog gebauten 2,3-Diphenylbutadien im erwarteten Sinne verläuft (*Allen*¹⁾).

C. Ringschlüsse zu Verbindungen mit dem Chrysengerüst.

1. Ringschlüsse zu Diketo-hexahydro-chrysenen und Derivaten.



¹⁾ *Allen*, *Canad. J. Res.*, Sect. B **17**, 75 (1939).

In der Literatur sind von *Ramage* und Mitarbeitern¹⁾ mehrere Ringschlussreaktionen von Diphenyl-adipinsäure sowie ihrer Methyl- und Methoxyderivate verschiedener Stellung zu den entsprechenden Derivaten der isomeren Diketo-hexahydro-chrysen beschrieben, wobei die Cyclisierung entweder mit 85-proz. Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Säurechloride ausgeführt wurde.

Die in dieser Arbeit neu dargestellten p,p'-Dinitro- und p,p'-Dihalogen-diphenyl-adipinsäuren blieben bei Cyclisierungsversuchen mit Schwefelsäure, Oleum oder Chlorsulfonsäure unverändert, während die Säurechloride XIVA, b mit Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan als Lösungsmittel neue Verbindungen lieferten, die keine Carboxylgruppen mehr enthielten. Die Cyclisierung erfolgte allerdings auch hier wesentlich schwerer und in schlechterer Ausbeute als bei den beschriebenen Methyl- und Methoxyderivaten.

Da es nicht gelang, das vermutlich vorliegende Dinitro-diketo-hexahydro-chrysen (XVa) analysenrein zu erhalten, wurde mit Chromsäure die Verbindung oxydativ abgebaut, wobei 4-Nitrophtalsäure (XVI) isoliert werden konnte. Das Vorliegen von zwei Carboxylgruppen beweist, dass Ringschluss eingetreten war.

Als Resultat kann eine beträchtliche Erschwerung des Ringschlusses bei Substitution der Diphenyl-adipinsäure durch Nitro- oder Halogengruppen festgestellt werden.

Eine Publikation von *Berliner*²⁾, der unter anderem auch die Cyclisierung von o-Benzoyl-diphenylmethan zu einem hydrierten Anthracenderivat beschrieb, brachte die Veranlassung zum Ringschlussversuch mit 1,4-Dibenzoyl-2,3-diphenyl-butan. Die Synthese dieser Substanz wurde versucht durch *Friedel-Crafts*-Reaktion des Diphenyl-adipinsäurechlorides (XIVc) mit Benzol und Aluminiumchlorid. Erstaunlicherweise trat aber die Reaktion mit Benzol trotz grossem Überschuss nicht ein und es wurde auch hier Diketo-hexahydro-chrysen (XVc) gebildet. Die Anwendung von Tetrachloräthan bei der Darstellung dieser Ketone in den früher zitierten Arbeiten von *Ramage* wäre also nicht nötig gewesen, es kann mit Vorteil durch das leichter entfernbare Benzol ersetzt werden.

2. Ringschlüsse über tertiäre Glykole.

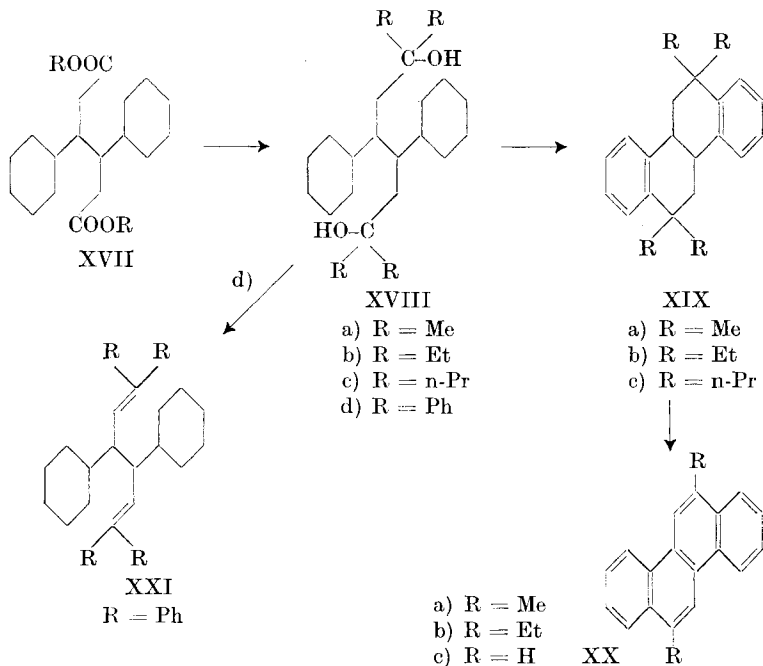
Golberg und *Robinson*³⁾ stellten aus dem meso-Diphenyl-adipinsäure-dimethylester (XVII) durch *Grignard*-Reaktion das 4,5-Diphenyl-2,7-dimethyl-octandiol-(2,7) (XVIIIa) dar, das beim Erwärmen mit Eisessig-Jodwasserstoff unter Wasserabspaltung in das Tetra-

¹⁾ *Ramage* und *Robinson*, Soc. **1933**, 607; *Ramage*, Soc. **1938**, 397; *Jones* und *Ramage*, Soc. **1938**, 1853; *Lewis* und *Ramage*, Soc. **1935**, 1412.

²⁾ *Berliner*, Am. Soc. **66**, 533 (1944).

³⁾ *Golberg* und *Robinson*, Soc. **1941**, 575.

methyl-hexahydro-chrysen (XIXa) übergang. Selendehydrierung lieferte Dimethylchrysen (XXa).



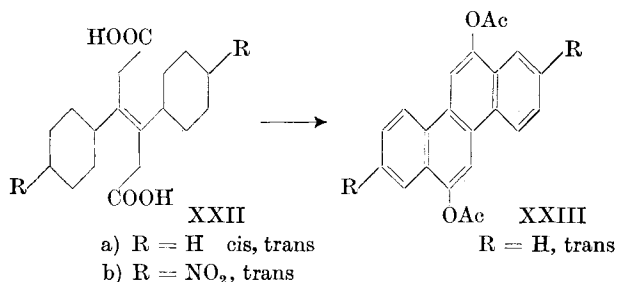
Aus dem entsprechenden ditertiären Hexaphenyl-hexandiol (XVIIId) konnte *Marvel*¹⁾ kein Chrysenderivat erhalten, da die Wasserabspaltung, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, in der aliphatischen Kette zu einem Hexaphenyl-hexadien (XXI) erfolgte.

Es zeigte sich in der vorliegenden Arbeit, dass längere Alkylgruppen (Äthyl und n-Propyl) der Ringschlussreaktion noch zugänglich sind, dass aber die Selendehydrierung der gebildeten Tetraalkyl-hexahydro-chrysen Schwierigkeiten bereitet. Es gelang weder das Diäthyl- noch das Di-n-propyl-chrysen sicher zu isolieren, jedoch konnten aus dem Dehydrierungsgemisch kleinere Mengen Chrysen (XXc) isoliert werden. Bessere Resultate konnten auch durch Dehydrierung mit Schwefel nicht erreicht werden. Die tertiären Äthyl- und Propylgruppen setzen der Eliminierung durch Dehydrierung wesentlich grösseren Widerstand entgegen als die tertiären Methylgruppen.

Die Stereoisomerie der Diphenyl-adipinsäuren scheint auf die Ringbildung keinen Einfluss zu haben, da auch aus dem rac.-Diphenyl-adipinsäure-dimethylester auf dem angegebenen Wege Dimethyl-chrysen gewonnen werden konnte.

¹⁾ *Marvel*, Am. Soc. **60**, 412 (1938).

3. Ringschluss der Dihydro-diphenyl-muconsäuren.



*Beschke*¹⁾ beschreibt bereits den ausserordentlich leicht stattfindenden Ringschluss der trans-Dihydro-diphenyl-muconsäure mit Acetanhydrid und Schwefelsäure, der wegen der Tendenz zur Bildung aromatischer Ringe unter Acetylierung direkt zum Enolacetat des intermediär zu erwartenden Diketo-tetrahydro-chrysens, dem 2,11-Diacetoxy-chrysen (XXIII) führt.

Der bis jetzt noch nicht untersuchte analoge Ringschluss der isomeren cis-Säure konnte auch unter energischen Bedingungen nicht erzwungen werden. Dies steht in Übereinstimmung mit der stereochemischen Vorstellung vom Bau dieser Verbindung, da die Entfernung zwischen Carboxylgruppe und Benzolkern hier wesentlich grösser ist als bei der trans-Form. Die Unmöglichkeit des Ringschlusses zu Chrysenderivaten stellt daher einen weiteren Beweis der cis-Konfiguration dieser Säure dar.

Auch bei der trans-p,p'-Dinitro-dihydro-diphenyl-muconsäure (XXIIb) konnte mit Acetanhydrid und Schwefelsäure kein Ringschluss erzwungen werden. Auch bei diesem Verbindungstypus vermindert daher eine p-ständige Nitrogruppe die Ringschlusstendenz stark.

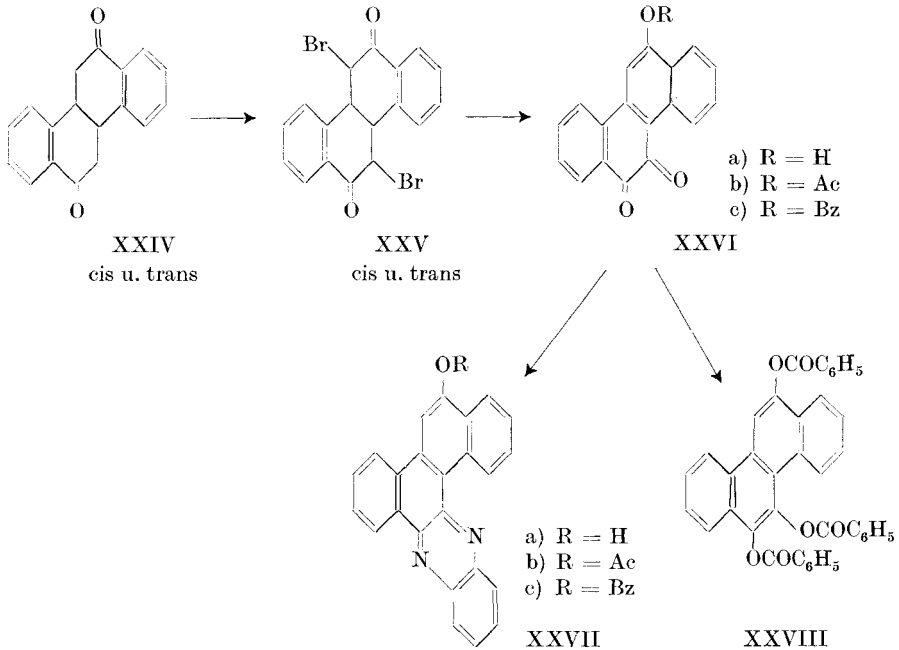
4. Bromierung der isomeren Diketo-hexahydro-chrysen.

In der Erwartung, auf einem anderen Wege zu dem bereits von *Beschke* beschriebenen amphichrysenchinon zu gelangen, wurde versucht, die beiden isomeren Diketo-hexahydro-chrysen (XXIV) in den α -Stellungen zu den Ketogruppen zu bromieren und Bromwasserstoff abzuspalten.

Zur Bromierung wurde in der Hitze ohne Anwendung von Katalysatoren gearbeitet, d. h. unter Bedingungen, die die Substitution im aliphatischen Teil der Verbindung begünstigen. Es konnten bei beiden Isomeren gut krystallisierte Produkte XXV erhalten werden, die jedoch etwas zu viel Brom, wahrscheinlich durch Beimengung schwer entfernbare, höher bromierter Verbindungen, enthielten.

¹⁾ *Beschke*, A. 384, 143 (1911).

Die Bromwasserstoffabspaltung aus diesen Produkten lieferte sowohl mit Pyridin wie mit alkoholischer Natronlauge innert kurzer Zeit blauviolette Lösungen, die beim Ansäuern eine dunkelrote Substanz ausschieden; Eigenschaften, die nicht übereinstimmen mit denen des *amphi-Chinons* von *Beschke*.



Die Säureempfindlichkeit des Produktes liess eine phenolische Hydroxylgruppe vermuten, deren Anwesenheit durch Acetylierung und Benzoylierung bewiesen werden konnte. Zwei weitere Sauerstoffatome konnten durch die Analyse dieser Derivate nachgewiesen werden; durch Chinoxalinbildung (XXVII) konnte gezeigt werden, dass sie als *o*-Chinon in der Molekel eingebaut sind. Diese Eigenschaften sowie die Konstitution des Ausgangsproduktes lassen für die Verbindung nur die Formel eines *Oxy-chrysenchinons* (XXVIa) zu.

Diese Substanz konnte bereits von *Beschke* durch Luftoxydation des *amphi-Chrysenchinons* in alkalischer Suspension erhalten werden. Damit ist auch der Reaktionsmechanismus abgeklärt.

Die chinoide Struktur der Substanz erlaubte die leicht stattfindende Reduktion mit Alkali und Hydrosulfit zu einer gelben Lösung, die mit Luft wieder in das Ausgangsmaterial zurückoxydiert werden konnte. Aus der gelben Küpe konnte mit Benzoylchlorid das entsprechende *Trioxychrysen-tribenzoat* (XXVIII) dargestellt werden.

Experimenteller Teil.

Die für die folgenden Umsetzungen benötigten isomeren Diphenyl-adipinsäuren wurden in der Apparatur und nach den Angaben von *Guyer*¹⁾ durch elektrolytische Reduktion von Zimtsäure an einer Quecksilberkathode dargestellt.

A. Kernsubstituierte Diphenyl-adipinsäuren.

1. Nitrierung der Diphenyl-adipinsäuren (I).

14,9 g (1/20 Mol) meso-Diphenyl-adipinsäure wurden im Dreihalskolben unter Rühren in 35 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und dazu in 20 Minuten ein Gemisch von 12 cm³ Salpetersäure ($d = 1,44$) und 10 cm³ Schwefelsäure (66° Bé) zugepumpt, wobei die Temperatur unterhalb 30° gehalten wurde. Nach 2-stündigem Rühren wurde auf Eis gegossen und das körnige, gelbliche Produkt abgesaugt. Durch kurzes Waschen mit warmem Alkohol wurden geringe Mengen unveränderter Diphenyl-adipinsäure entfernt. Die Rohausbeute betrug in mehreren Ansätzen 85–92%. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig schmolz das Produkt bei 337–338° unter Zersetzung²⁾.

20,98 mg gaben 1,40 cm³ N₂ (19,5°, 717 mm)
 C₁₈H₁₆O₈N₂ Ber. N 7,21% Gef. N 7,35%

Das gleiche Verfahren, angewendet auf rac.-Diphenyl-adipinsäure, ergab nach dem Umkrystallisieren aus Benzol Krystalle vom Smp. 262–263°.

18,25 mg gaben 1,20 cm³ N₂ (17°, 721 mm)
 C₁₈H₁₆O₈N₂ Ber. N 7,21% Gef. N 7,34%

2. Chromsäureabbau der Dinitro-diphenyl-adipinsäuren (IIa).

1 g meso- bzw. racemische Dinitrosäure wurde mit 2,5 g Chromtrioxyd in 30 cm³ Eisessig 20 Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt. Der Überschuss an Oxydationsmittel wurde durch Zusatz von Methanol zerstört und die Hauptmenge des Lösungsmittels im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, wobei 600 bzw. 400 mg unveränderte Dinitrosäure ausgeschieden wurden. Das Filtrat wurde mit etwas Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert; der Extrakt lieferte 250 bzw. 350 mg eines sauren Rohproduktes, das nach Umkrystallisieren aus wenig Alkohol und Sublimation im Hochvakuum bei 238–239° schmolz und mit p-Nitrobenzoesäure (IIIa) keine Schmelzpunktsdepression ergab.

20,65 mg gaben 1,57 cm³ N₂ (22,5°, 725 mm)
 C₇H₅O₄N Ber. N 8,38% Gef. N 8,38%

3. p, p'-Dinitro-diphenyl-adipinsäure-dimethylester.

Die Veresterung geschah bei beiden isomeren Säuren durch Kochen mit Methanol unter Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure. Der meso-Dimethylester krystallisierte aus n-Butanol in dünnen Nadeln vom Smp. 234–235°.

17,92 mg gaben 1,14 cm³ N₂ (23°, 719 mm)
 C₂₀H₂₀O₈N₂ Ber. N 6,73% Gef. N 6,82%

Der rac.-Dimethylester krystallisierte aus Benzol mit einem Smp. von 136–137°.

20,89 mg gaben 1,27 cm³ N₂ (23°, 736 mm)
 C₂₀H₂₀O₈N₂ Ber. N 6,73% Gef. N 6,78%

4. Darstellung der p, p'-Diamino-diphenyl-adipinsäuren (IIb).

12 g rohe meso-p, p'-Dinitro-diphenyl-adipinsäure wurden in 50 cm³ Wasser und 4 g calc. Soda gelöst und die Lösung im Verlauf einer Stunde zur kochenden Suspension von 50 g Zinkstaub in 125 cm³ Wasser, das schwach mit Essigsäure angesäuert war, unter kräftigem Rühren zugepumpt. Nachher wurde eine weitere halbe Stunde zum Sieden erhitzt.

¹⁾ *Guyer*, Diss. ETH. Zürich, 1947, S. 34, 40.

²⁾ Alle angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

Das Zink wurde durch Zusatz fester Soda ausgefällt, heiss abgesaugt und gut nachgewaschen. Beim Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure fiel die Diaminosäure in flockiger Form aus.

Das abgesaugte Produkt war in verdünnter Salzsäure klar löslich, enthielt also keine unveränderte Nitrosäure mehr.

Zur Reinigung wurde eine Probe in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Kohle behandelt, das Filtrat sodaalkalisch gemacht und mit Essigsäure angesäuert. Auf diese Weise wurde ein fast weisses Produkt erhalten.

20,05 mg gaben 48,32 mg CO₂ und 6,03 mg H₂O

17,04 mg gaben 1,30 cm³ N₂ (22°, 726 mm)

C₁₈H₂₀O₄N₂ Ber. C 65,84 H 6,14 N 8,53%

Gef. „ 65,77 „ 6,12 „ 8,43%

Genau gleich wurde die rac.-Diaminosäure dargestellt, die jedoch beim Ansäuern mit Essigsäure nur unvollständig und erst nach einigem Stehen ausgefällt wurde.

5. Darstellung von meso-p, p'-Dioxy-diphenyl-adipinsäure (II d).

3 g meso-Diamino-diphenyl-adipinsäure wurden in verdünnter Schwefelsäure wie üblich diazotiert und die Lösung des Diazoniumsulfates unter Rühren in eine auf 40° erwärmte Lösung von 12 cm³ konz. Schwefelsäure in 150 cm³ Wasser eingetroffen, wobei Stickstoff entwickelt wurde. Nach vollendetem Zusatz wurde langsam zum Sieden erhitzt und ½ Stunde bei 100° gehalten. 1,6 g rohe Dioxysäure konnten durch Absaugen isoliert werden. Das Umkrystallisieren der Substanz gelang nicht; der Schmelzpunkt ist unscharf und stark abhängig von der Art des Erhitzens.

Zur Charakterisierung wurde das Dibenzoylderivat durch Erwärmen mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin dargestellt. Es bildete aus Alkohol gelbliche Krystalle vom Smp. 233—234°.

17,50 mg gaben 45,61 mg CO₂ und 8,22 mg H₂O

C₃₂H₂₆O₈ Ber. C 71,36 H 4,88% Gef. C 71,13 H 5,25%

6. Darstellung von Azofarbstoffen.

In Analogie zu Vorschriften von Fierz¹⁾ wurden die Farbstoffe aus diazotierter p, p'-Diamino-diphenyl-adipinsäure und R-Salz, Schäffer-Salz, 2-Naphtol und 1-p-Sulfophenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) dargestellt. Sie sind in dieser Reihenfolge tief rot, gelbstichig rot, blutrot und zitronengelb. Der Farbstoff mit 2-Naphtol (II e) liess sich aus viel Alkohol umkrystallisieren und ergab richtige Analysenwerte.

11,89 mg gaben 0,93 cm³ N₂ (22°, 726 mm)

C₃₈H₃₀O₆N₄ Ber. N 8,77% Gef. N 8,65%

7. Bromierung der Diphenyl-adipinsäuren.

6 g meso- bzw. rac.-Diphenyl-adipinsäure wurden heiss in 100 cm³ Eisessig gelöst, 0,5 g Eisenpulver als Katalysator zugesetzt und 13 g Brom tropfenweise in die am Rückflusskühler siedende Lösung zugegeben. Nach beendigter Zugabe wurde drei Stunden gekocht und die erkaltete Lösung in Wasser gegossen, wobei ein flockiges Rohprodukt erhalten wurde.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurde die meso-Dibrom-diphenyl-adipinsäure (II e) vom Smp. 325—326° unter Zersetzung erhalten.

19,77 mg gaben 16,27 mg AgBr

C₁₈H₁₆O₄Br₂ Ber. Br 35,04% Gef. Br 35,02%

Das Rohprodukt der Bromierung der racemischen Säure konnte durch Extraktion mit heissem Benzol in die obige meso-Säure sowie rac.-Dibrom-diphenyl-adipinsäure vom Smp. 172,5—173,5° aus Benzol getrennt werden.

¹⁾ Fierz und Blangey, Grundl. Operat. d. Farbenchemie (1943).

Die Analyse ergab die Anwesenheit von 2 Molekeln Krystallbenzol, das auch beim Trocknen im Hochvakuum bei 120° nicht vollständig ausgetrieben werden konnte.

16,74 mg gaben 34,77 mg CO₂ und 6,61 mg H₂O

20,93 mg gaben 12,65 mg AgBr

C₁₈H₁₆O₄Br₂ + 2 C₆H₆ Ber. C 58,84 H 4,61 Br 26,10%
Gef. „ 57,61 „ 4,49 „ 25,71%

Der Chromsäureabbau nach der Seite 1425 angegebenen Methode lieferte bei beiden bromierten Säuren ausschliesslich p-Brombenzoesäure (IIIb).

Meso-p,p'-Dibrom-diphenyl-adipinsäure-diäthylester zeigte aus Alkohol den Smp. 150—151°.

20,70 mg gaben 14,94 mg AgBr

C₂₂H₂₄O₄Br₂ Ber. Br 31,20% Gef. Br 30,72%

8. Chlorierung der Diphenyl-adipinsäuren.

Die Chlorierung beider Säuren wurde genau gleich wie die Bromierung in siedendem Eisessig durchgeführt.

Meso-p,p'-Dichlor-diphenyl-adipinsäure (IIf): F. 308—309° aus Eisessig.

22,27 mg gaben 17,20 mg AgCl

C₁₈H₁₆O₄Cl₂ Ber. Cl 19,31% Gef. Cl 19,11%

Meso-p,p'-Dichlor-diphenyl-adipinsäure-diäthylester: F. 139—140° aus Alkohol.

20,24 mg gaben 13,64 mg AgCl

C₂₂H₂₄O₄Cl₂ Ber. Cl 16,75% Gef. Cl 16,67%

Rac.-p,p'-Dichlor-diphenyl-adipinsäure (IIf): F. 199—200° aus Benzol.

12,77 mg gaben 10,09 mg AgCl

C₁₈H₁₆O₄Cl₂ Ber. Cl 19,31% Gef. Cl 19,53%

Der oxydative Abbau mit Chromsäure ergab in beiden Fällen ausschliesslich p-Chlorbenzoesäure (IIIc).

9. Versuche zur Sulfurierung der Diphenyl-adipinsäuren.

2 g rac.- bzw. meso-Diphenyl-adipinsäure wurden unter Aussenkühlung mit Eis unter Rühren in 20 g 20-proz. Oleum eingetragen und das Gemisch über Nacht in der Kälte verschlossen stehengelassen. Dann wurde auf Eis gegossen und das bräunliche Produkt abgesaugt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 93 bzw. 95%.

cis-Diketo-hexahydro-chrysen (IV): F. 184—184,5° aus Alkohol.

19,39 mg gaben 58,66 mg CO₂ und 9,53 mg H₂O

C₁₈H₁₄O₂ Ber. C 82,42 H 5,38% Gef. C 82,56 H 5,50%

trans-Diketo-hexahydro-chrysen (IV): F. 291—293° aus Anisol.

19,85 mg gaben 59,85 mg CO₂ und 9,56 mg H₂O

Ber. C 82,42 H 5,38% Gef. C 82,28 H 5,40%

3 g rac.- bzw. meso-Diphenyl-adipinsäure wurden unter Eiskühlung und Rühren langsam in 15 g Chlorsulfonsäure eingetragen, wobei bei jedem Zusatz eine heftige Reaktion erfolgte. Nach dreistündigem Stehen in der Kälte wurde auf Eis gegossen und wie oben aufgearbeitet. Ausbeuten an Rohprodukt: 92 bzw. 94%.

B. Kettensubstitutionsprodukte der Diphenyl-adipinsäuren.

1. Seitenkettenbromierung der Diphenyl-adipinsäuren.

5 g meso-Diphenyl-adipinsäure wurden durch Kochen mit Thionylchlorid in das Säurechlorid (V) übergeführt, etwas Jod als Überträger zugefügt und unter Belichtung in der Siedehitze ein 10-proz. Überschuss Brom zugetropft. Nach dreistündigem Kochen wurde die Lösung in eisgekühltes Methanol eingetropft. Durch Einengen und Krystallisie-

ren konnten insgesamt 1,1 g eines reinen Produktes VIa vom Smp. 190—191° gewonnen werden.

21,29 mg gaben 38,79 mg CO₂ und 8,07 mg H₂O

C₂₀H₂₀O₄Br₂ Ber. C 49,61 H 4,16% Gef. C 49,72 H 4,24%

Die weiteren Isomeren konnten durch Einengen der Mutterlaugen nur als ölige Gemische gewonnen werden.

Die Bromierung des rac.-Diphenyl-adipinsäure-chlorides lieferte bei der Aufarbeitung ausschliesslich ölige Isomerengemische.

2. Bromwasserstoffabspaltung zur Diphenyl-muconsäure (VIIIa).

500 mg des reinen Isomeren vom F. 190—191° wurden mit 500 mg Ätznatron in 10 cm³ Alkohol unter Rückfluss erhitzt. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung eines weissen Produktes, das nach zweistündiger Reaktion abgesaugt und mit Alkohol alkalifrei gewaschen wurde.

Zur Identifizierung des Produktes wurde ein Teil in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Die abgeschiedene, weisse Säure schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 182—183°, während *Beschke*¹⁾ für die zu erwartende Diphenyl-hexenolidsäure (IX) F. 184 angibt.

17,32 mg gaben 46,56 mg CO₂ und 7,45 mg H₂O

C₁₈H₁₄O₄ Ber. C 73,46 H 4,80% Gef. C 73,36 H 4,81%

Die Titration bestätigte das Vorliegen einer einbasischen Säure.

Der Rest des isolierten Salzgemisches wurde in wässriger Lösung mit Silbernitrat gefällt und der schwere Niederschlag der Silbersalze abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die fein gepulverte Substanz wurde in zwei Hälften in je 5 cm³ Alkohol aufgeschlämmt und nach Zusatz von 1 g Methyl- bzw. Äthyljodid 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Absaugen des Halogensilbers und Verdampfen des Lösungsmittels krystallisierten die Ester aus Methanol bzw. Ligroin.

Diphenyl-muconsäure-dimethylester (VIIIb): F. 113—114°.

20,02 mg gaben 54,78 mg CO₂ und 10,30 mg H₂O

C₂₀H₁₈O₄ Ber. C 74,62 H 5,64% Gef. C 74,67 H 5,75%

Diphenyl-muconsäure-diäthylester (VIIIc): F. 73—74° (*Beschke*: F. 73°).

14,60 mg gaben 40,44 mg CO₂ und 8,20 mg H₂O

C₂₂H₂₂O₄ Ber. C 75,42 H 6,32% Gef. C 75,59 H 6,29%

Die öligen Isomerengemische lieferten dieselben Reaktionsprodukte.

3. Verseifung zur α, α'-Dibrom-diphenyl-adipinsäure (VIb).

Um den Ersatz des Broms durch Hydroxyl zu vermeiden, wurde die Verseifung des Methylesters mit Schwefelsäure ausgeführt.

300 mg Dibromester VIa (F. 190—191°) wurden mit 10 cm³ 80-proz. Schwefelsäure 2 Stunden gekocht und das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Das rohe Produkt wurde in 2-n. Sodalösung aufgenommen, wobei Reste unverseiften Esters zurückblieben. Durch Eingiessen der Lösung in 2-n. Salzsäure fiel die Dibromsäure als weisses Krystallpulver aus. Sie schmolz nach Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser bei 255—257°.

13,03 mg gaben 22,74 mg CO₂ und 4,36 mg H₂O

C₁₈H₁₆O₄Br₂ Ber. C 47,39 H 3,54% Gef. C 47,63 H 3,74%

4. Verseifung zur α, α'-Dioxy-diphenyl-adipinsäure und Lactonisierung.

300 mg α, α'-Dibromidmethylester wurden mit 20 cm³ 2-n. Sodalösung 5 Stunden gekocht, wonach der grösste Teil der Substanz in Lösung gegangen war. Die Oxysäure wurde mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und aus Methanol-Wasser umkrystallisiert.

¹⁾ *Beschke*, A. **334**, 143 (1911).

F. 157—158°. Die Analyse ergab für die gefundene Substanz die Konstitution eines Monolactons (VII) der gesuchten Dioxysäure.

20,28 mg gaben 51,24 mg CO₂ und 9,32 mg H₂O

C₁₈H₁₆O₅ Ber. C 69,22 H 5,17% Gef. C 68,95 H 5,14%

Eine weitere Lactonisierung zum Dilacton gelang nicht.

5. Elektrolytische Reduktion des Diphenyl-muconates (VIIIa).

10 g des Natriumsalzes der Diphenyl-muconsäure wurden in 200 cm³ Wasser gelöst und nach Zusatz von 3 g Natriumhydroxyd in der zur Darstellung der Diphenyl-adipinsäure nach *Gayer* verwendeten Elektrolysezelle an der Quecksilberkathode reduziert. Bei einer Stromdichte von 0,02 Amp/cm² wurden insgesamt 4 Amp.h durchgeleitet (ca. doppelter Überschuss). Das durch Ansäuern ausgeschiedene Säuregemisch wurde nach *Beschke* mit Alkohol und Benzol getrennt. Ausbeute: 6,6 g Säure vom F. 298—299° und 0,7 g vom F. 193—194° (81% der Theorie).

Hochschm. Säure Xa: 18,02 mg gaben 48,08 mg CO₂ und 8,84 mg H₂O

C₁₈H₁₆O₄ Ber. C 72,96 H 5,44% Gef. C 72,83 H 5,49%

Tiefschm. Säure Xa: 18,35 mg gaben 48,78 mg CO₂ und 8,97 mg H₂O

C₁₈H₁₆O₄ Ber. C 72,96 H 5,44% Gef. C 72,55 H 5,48%

Hochschm. Dihydro-diphenyl-muconsäure-dimethylester (Xb): F. 112—113° aus Methanol.

17,90 mg gaben 48,37 mg CO₂ und 10,19 mg H₂O

C₂₀H₂₀O₄ Ber. C 74,05 H 6,22% Gef. C 73,75 H 6,37%

Tiefschm. Dihydro-diphenyl-muconsäure-dimethylester (Xb): F. 42—43° aus Ligroin.

14,33 mg gaben 38,79 mg CO₂ und 8,15 mg H₂O

C₂₀H₂₀O₄ Ber. C 74,05 H 6,22% Gef. C 73,88 H 6,31%

6. Isomere Umwandlung der tiefschmelzenden Dihydro-diphenyl-muconsäure (Xa).

500 mg der tiefschmelzenden Säure wurden, gemischt mit der gleichen Menge Selenpulver, 5 Stunden auf 200—220° erwärmt. Aus dem abgekühlten Gemisch konnte durch Extraktion mit heissem Alkohol, Entfärben mit Kohle, Einengen und Versetzen mit etwas Wasser 0,1 g eines kristallinen Produktes erhalten werden, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol mit der hochschmelzenden Form der Dihydro-diphenyl-muconsäure identifiziert werden konnte. Die Mutterlauge lieferte keine definierten Produkte mehr.

Diese Umwandlung beweist die cis-trans-Isomerie der beiden Säuren; die hochschmelzende Form wird als trans-, die tiefschmelzende als cis-Säure bezeichnet.

7. Nitrierung der trans-Dihydro-diphenyl-muconsäure.

Nach der S. 1425 gegebenen Vorschrift konnte die trans-Säure in eine einheitliche Dinitrosäure übergeführt werden, die nach Umkrystallisieren aus Eisessig bei 292—293° schmolz.

16,08 mg gaben 1,07 cm³ N₂ (22°, 726 mm)

C₁₈H₁₄O₈N₂ Ber. N 7,25% Gef. N 7,36%

Der Abbau mit Chromtrioxyd ergab ausschliesslich p-Nitrobenzoesäure, womit die Konstitution einer p,p'-Dinitro-dihydro-diphenyl-muconsäure (XIa) bewiesen ist.

trans-p,p'-Dinitro-dihydro-diphenyl-muconsäure-dimethylester (XIb): F. 193 bis 194° aus n-Butanol.

21,71 mg gaben 1,26 cm³ N₂ (5°, 728 mm)

Ber. N 6,76% Gef. N 6,83%

8. Reduktion zur p, p'-Diamino-dihydro-diphenyl-muconsäure (XII) und Darstellung von Azofarbstoffen.

Zur Reduktion der Nitrogruppen wurde die S. 1425 verwendete Vorschrift benützt.

Die entstandene Diaminosäure war ähnlich wie die rac.-Diamino-diphenyl-adipinsäure nur unvollständig abzuschleiden. Sie war nicht umzukristallisieren und zersetzte sich beim Erwärmen langsam unter Schwarzfärbung. Die Menge der in Lösung gebliebenen Säure wurde mit Nitrit titriert und diese direkt in dieser Form verwendet.

Die Darstellung der Azofarbstoffe aus trans-p, p'-Diamino-dihydro-diphenyl-muconsäure und Schäffer-Salz bzw. p-Sulfophenyl-methyl-pyrazolon erfolgte wie bei der analogen gesättigten Säure. Beide Farbstoffe gleichen in ihrem Verhalten beim Aussalzen denjenigen der racemischen Reihe.

Die Resultate der Ausfärbungen wurden bereits im theoretischen Teil referiert.

C. Ringschlüsse zu Verbindungen mit dem Chrysengerüst.

1. Ringschlüsse zu Diketo-hexahydro-chrysen und Derivaten.

a) Cyclisierung der meso-p, p'-Dinitro-diphenyl-adipinsäure.

2 g Dinitrosäure wurden mit Thionylchlorid in das Säurechlorid XIVa übergeführt, mit 20 cm³ Tetrachloräthan übergossen und 2 g wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben. Das Gemisch wurde langsam auf 60° angewärmt, wobei Dunkelfärbung und langsame Ausscheidung einer kristallinen Doppelverbindung erfolgte. Nach 8-stündiger Reaktion wurde auf Eis und verdünnte Salzsäure gegossen und das Rohprodukt in saure und neutrale Produkte mit Sodälösung getrennt. Neben 0,85 g rohem Diketon XVa (47%), vom Smp. 285—290° unter Zersetzung, wurden beträchtliche Mengen unverändertes Ausgangsmaterial regeneriert.

Durch Umkristallisieren aus n-Butanol wurde der tiefere, aber konstante Smp. 190—190,5° erhalten. Die Analyse der Substanz stimmt nicht für die Formel des Dinitrodiketo-hexahydro-chrysens und nur ungenau für eine Krystallbutanol enthaltende Verbindung. Zur Kontrolle des Ringschlusses wurde daher oxydativ abgebaut.

500 mg des Produktes wurden in 20 cm³ Eisessig mit 600 mg Chromtrioxyd 60 Stunden gekocht. Die Oxydationsmischung wurde wie üblich aufgearbeitet, die Säure jedoch im Kutscher-Stuedel-Apparat mit Äther extrahiert (die erwartete 4-Nitrophtalsäure XVI ist gut wasserlöslich!). Es wurden 300 mg einer kryst. Säure erhalten, die durch 2-stündiges Erhitzen auf 170° ins Anhydrid übergeführt wurde und bei 110° im Hochvakuum zur Reinigung sublimiert wurde. F. 116—116,5°.

20,93 mg gaben 37,97 mg CO₂ und 2,89 mg H₂O
 C₈H₃O₅N Ber. C 49,75 H 1,57% Gef. C 49,51 H 1,54%

Es liegt 4-Nitrophtalsäureanhydrid vor.

b) Cyclisierung der meso-p, p'-Dibrom-diphenyl-adipinsäure.

Der Ringschluss des Säurechlorids XIVb aus 2 g Dibromsäure ergab 1,15 g Neutralprodukt nach obiger Methode.

Umkristallisation aus Anisol ergab einen Smp. von 343—345°. Die Analyse lieferte nur annähernd übereinstimmende Resultate, wahrscheinlich zurückzuführen auf die Schwierigkeiten der Reinigung wegen zu geringer Löslichkeit.

20,68 mg gaben 40,07 mg CO₂ und 5,90 mg H₂O
 C₁₈H₁₂O₂Br₂ Ber. C 51,46 H 2,88% Gef. C 52,88 H 3,19%

c) Versuch zur Darstellung von 1,4-Dibenzoyl-2,3-diphenyl-butan.

3 g meso-Diphenyl-adipinsäure wurden mit Thionylchlorid in das Säurechlorid XIVc übergeführt und dieses in 100 cm³ abs. Benzol bei 50° gelöst. Beim Eintragen von 3 g Aluminiumchlorid färbte sich die Lösung unter Chlorwasserstoffentwicklung augenblicklich dunkelbraun. Nach 2 Stunden wurde wie üblich zersetzt und aufgearbeitet.

Das in einer Ausbeute von 74% gewonnene Neutralprodukt erwies sich als trans-Diketo-hexahydro-chrysen (XVc). Analog konnte aus der rac.-Diphenyl-adipinsäure cis-Diketo-hexahydro-chrysen in 69-proz. Ausbeute erhalten werden. Die gesuchten Phenylketone konnten nicht erhalten werden.

2. Ringschlüsse über tertiäre Glykole.

a) Darstellung und Ringschluss des 5,6-Diphenyl-3,8-diäthyl-dekandiols-(3,8) (XVIIIb).

Das rohe Reaktionsprodukt der *Grignard*-Reaktion von 3,5 g meso-Diphenyl-adipinsäure-dimethylester (XVII) mit 16,4 g Äthyljodid und 2,6 g Magnesiumspänen wurde in 20 cm³ Eisessig und 20 cm³ konstant siedender Bromwasserstoffsäure 1 Stunde auf dem Dampfbad erwärmt, wobei das Produkt zum Teil in kristalliner Form ausgeschieden wurde. Der rohe Kohlenwasserstoff XIXb wurde durch Umkrystallisieren aus Ligroin in langen, klaren Nadeln vom Smp. 139—139,5^o erhalten.

13,62 mg gaben 44,88 mg CO₂ und 11,80 mg H₂O
 C₂₈H₃₄ Ber. C 90,11 H 9,89% Gef. C 89,93 H 9,70%

Die Selendehydrierung mit der gleichen Menge Selen bei 320^o lieferte in der Hauptmenge dunkelbraune, nicht identifizierbare Produkte. Durch Behandlung in benzolischer Lösung mit Trinitrobenzol und fraktionierte Krystallisation konnte Chrysen-trinitrobenzol und wenige Milligramme eines unbekanntes Trinitrobenzولات erhalten werden. Es handelt sich wahrscheinlich um die Doppelverbindung des gesuchten Diäthylchrysens (XXb).

Die Dehydrierung mit Schwefel lieferte keine besseren Resultate.

Die Isolierung von Chrysen (XXc) liefert immerhin den Beweis für das Eintreten eines Ringschlusses bei der Wasserabspaltung.

b) Ringschluss des 6,7-Diphenyl-4,9-di-n-propyl-dodekan-diols-(4,9) (XVIIIc).

Die analoge Reaktionsfolge wurde mit dem durch *Grignard*-Reaktion des meso-Esters mit n-Propylbromid erhaltenen rohen, öligen Glykol ausgeführt.

Die Wasserabspaltung mit Bromwasserstoffsäure lieferte ein sehr leicht lösliches, schlecht krystallisierendes Produkt, das roh der Selen-Dehydrierung unterworfen wurde. Bei der Aufarbeitung konnten ausser geringen Mengen Chrysen-trinitrobenzol keine weiteren Produkte isoliert werden.

c) Dimethylchrysen (XXa) aus rac.-Diphenyl-adipinsäure.

Die Vorschrift von *Golberg* und *Robinson*¹⁾ wurde auf den rac.-Diphenyl-adipinsäure-dimethylester übertragen. Es konnte, berechnet auf den eingesetzten Ester, Dimethylchrysen in 25-proz. Ausbeute erhalten werden. Die Zwischenprodukte wurden ohne weitere Reinigung durch Krystallisation verarbeitet. Dimethylchrysen F. 240—241,5^o.

14,40 mg gaben 49,30 mg CO₂ und 8,22 mg H₂O
 C₂₀H₁₆ Ber. C 93,72 H 6,29% Gef. C 93,43 H 6,38%

Trinitrobenzol F. 225,5—226^o aus Benzol.

11,16 mg gaben 0,90 cm³ N₂ (24^o, 732 mm)
 C₂₆H₁₉O₆N₃ Ber. N 8,95% Gef. N 8,93%

3. Bromierung der Diketo-hexahydro-chrysene.

a) Bromierung der Diketone XXIV.

2,6 g trans- bzw. cis-Diketo-hexahydro-chrysen wurden in 20 cm³ Tetrachloräthan suspendiert und bei Wasserbadtemperatur unter Belichtung tropfenweise mit 3,5 g Brom versetzt. Nach dreistündigem Erwärmen wurde das Lösungsmittel mit Dampf abgetrieben. Das zurückbleibende bromierte Produkt XXV zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Smp. 208—212^o unter Zers. (trans), bzw. 196,5—198^o aus Methanol (cis).

¹⁾ *Golberg* und *Robinson*, Soc. 1941, 575.

trans:	21,33 mg gaben	34,70 mg CO ₂ und	4,68 mg H ₂ O
cis:	19,78 mg gaben	34,87 mg CO ₂ und	5,18 mg H ₂ O
	C ₁₈ H ₁₂ O ₂ Br ₂	Ber.	C 51,46 H 2,88%
	C ₁₈ H ₁₁ O ₂ Br ₃		„ 43,31 „ 2,22%
		Gef. trans:	„ 44,40 „ 2,45%
		cis:	„ 48,11 „ 2,93%

Beide Produkte enthalten beträchtliche Beimengungen an höher bromierten Produkten.

b) Bromwasserstoffabspaltung.

1 g des bromierten trans-Ketons wurde mit einer Lösung von 3 g Natriumhydroxyd in 20 cm³ Alkohol 2 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt, wobei sich die Lösung tief blauviolett färbte. Nach Versetzen mit Wasser wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei ein tief dunkelrotes, flockiges Produkt XXVIa ausfiel. Das Produkt, das auch bei der gleichen Behandlung des cis-Diketons entstand, erwies sich als bromfrei.

Derivate:

Acetylderivat XXVIb: gelbrote Nadeln aus Eisessig, F. 256—256,5°.

19,96 mg ergaben 55,50 mg CO₂ und 7,00 mg H₂O

C₂₀H₁₂O₄ Ber. C 75,94 H 3,82% Gef. C 75,88 H 3,92%

Benzoylderivat XXVIc: hellrote Krystalle aus Eisessig, F. 240—241°.

16,22 mg gaben 47,09 mg CO₂ und 5,49 mg H₂O

C₂₅H₁₄O₄ Ber. C 79,36 H 3,73% Gef. C 79,14 H 3,79%

Chinoxalin: Beim Versetzen der Aufschlämmung der dunkelroten Substanz in Eisessig mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin schlug die Farbe momentan nach Gelb um und es schieden sich Nadeln des Chinoxalins XXVIIa aus. F. 294—294,5° aus Eisessig.

4,29 mg gaben 0,31 cm³ N₂ (22°, 728 mm)

C₂₄H₁₄ON₂ Ber. N 8,09% Gef. N 8,01%

Chinoxalin XXVIIb aus dem Acetylderivat: F. 253—253,5°, gelbe Nadeln.

Chinoxalin XXVIIc aus dem Benzoylderivat: F. 271—272°, gelbe Nadeln.

4,71 mg gaben 0,27 cm³ N₂ (25°, 728 mm)

C₃₁H₁₈O₂N₂ Ber. N 6,22% Gef. N 6,29%

c) Darstellung des Trioxychrysen-tribenzoats (XXVIII).

500 mg des roten amphi-Oxy-o-chrysenchinons (XXVIa) wurden in 10 cm³ 2-n. Natronlauge unter Zusatz von 1 g Natriumdithionit nach Bildung einer klaren gelben Lösung solange mit kleinen Portionen Benzoylchlorid geschüttelt, bis eine Probe der Lösung bei Luftzutritt nicht mehr blau gefärbt wurde. Aus Eisessig bildete das Produkt weisse Krystalle vom Smp. 243—244°.

19,19 mg gaben 55,90 mg CO₂ und 7,12 mg H₂O

C₃₉H₂₄O₆ Ber. C 79,56 H 4,11% Gef. C 79,50 H 4,15%

Zusammenfassung.

I. Die Nitrierung und die verhältnismässig schwer erfolgende Halogenierung der Diphenyl-adipinsäuren lieferte p, p'-disubstituierte Säuren. Andere Isomere konnten nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. Die p, p'-Diamino-diphenyl-adipinsäuren konnten zur Darstellung saurer Wollfarbstoffe dienen. Beim Versuche, die Diphenyl-adipinsäuren zu sulfurieren, wurden durch Wasserabspaltung die isomeren Diketo-hexahydro-chrysene gebildet.

II. Aus dem α, α' -Dibrom-diphenyl-adipinsäure-dimethylester konnten die Dihydro-diphenyl-muconsäuren dargestellt werden, deren cis-trans-Isomerie durch Umlagerung bewiesen wurde. Azofarbstoffe aus der trans-p,p'-Diamino-dihydro-diphenyl-muconsäure zeigten nur geringe Unterschiede gegenüber den gesättigten Farbstoffen aus p,p'-Diamino-diphenyl-adipinsäure.

III. Aus den Diphenyl-adipinsäuren und der trans-Dihydro-diphenyl-muconsäure konnten durch Wasserabspaltung Verbindungen mit dem Chrysegerüst erhalten werden. p-Substitution mit Halogen- oder Nitrogruppen erschwerte die Ringbildung stark. Die aus Diphenyl-adipinsäure-estern durch *Grignard*-Reaktionen dargestellten tertiären Glykole bildeten nur Ringe bei der Wasserabspaltung, wenn die tertiären Kohlenstoffatome mit Alkylgruppen substituiert waren; bei Substitution durch Phenyl wurde Wasser in der aliphatischen Kette abgespalten. Durch Bromierung der Diketo-hexahydro-chryse und Abspaltung von Bromwasserstoff konnte unter Oxydation durch den Luftsauerstoff ein Oxy-o-chrysenchinon dargestellt werden.

Die Analysen wurden im analytischen Laboratorium der techn.-chemischen Abteilung der ETH. ausgeführt. Der Leiterin, Fräulein *Margret Aebi*, sprechen wir an dieser Stelle für ihre sorgfältige Arbeit unseren besten Dank aus.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

193. Über die Hydrierung des Succinyl-dimalonesters.

13. Mitteilung über Ketone, Ketonensäuren und Enol-lactone¹⁾

von **P. Ruggli** † und **Rob. Richter**.

(2. VI. 49.)

Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten über den Succinyl-dimalonester (Hexan-2,5-dion-1,1,6,6-tetracarbonsäure-tetraäthylester) (I)²⁾ wurde dessen katalytische Hydrierung unter verschiedenen Versuchsbedingungen studiert. Wir beabsichtigten, über die Stufen II und III zur noch unbekanntem Tetrahydrofuran-2,5-diessigsäure (IV) zu gelangen, die für weitere Synthesen von Interesse wäre.

Die Hydrierung von I verläuft langsam³⁾, am besten noch mit PtO₂ in Eisessig, wobei max. 4,5 Atome H aufgenommen werden,

¹⁾ 12. Mitteilung: *P. Ruggli* † und *A. H. Lutz*, *Helv.* **30**, 1070 (1947).

²⁾ *P. Ruggli* † und *A. Maeder*, *Helv.* **26**, 1476, 1482, 1495 (1943).

³⁾ Vgl. die Hydrierung des Acetylacetons: *P. Sabatier* und *A. Mailhe*, *C. r.* **144**, 1088 (1907); *Ann. chim.* [8], **16**, 84 (1909); *R. M. Hill* und *H. Adkins*, *Am. Soc.* **60**, 1033 (1938). Die zu den Carbonylgruppen in β -Stellung stehenden 4 Carbäthoxygruppen dürften die Hydrierung, ebenso auch die Wasserabspaltung zwischen den beiden Oxygruppen in II zum Tetrahydrofuranring in III noch erschweren.