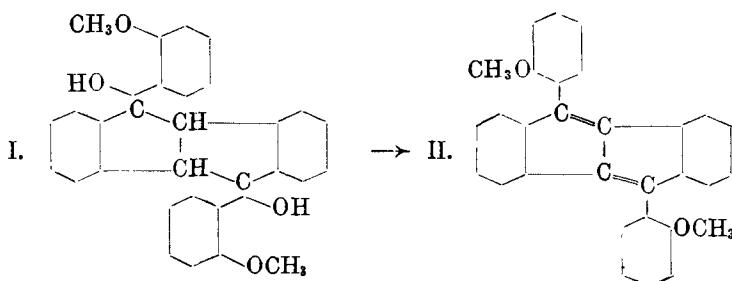


92. K. Brand und F. W. Hoffmann:
Über gefärbte Phenol-äther der Diphensuccinden-Reihe.
(3. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccinden-Reihe.)

(Eingegangen am 10. März 1920.)

Vor längerer Zeit hat Brand¹⁾ gezeigt, daß das 9.12-Diphenyl-diphensuccindien-(9.11) und das 9.12-Di-*p*-tolyl-diphensuccindien-(9.11) in festem Zustande braun aussehen und, je nach der Konzentration, orange bis braun gefärbte Lösungen geben. Die in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche wurden angestellt, um den Einfluß der Methoxygruppe in den Arylresten in 9- und 12-Stellung auf die Eigenschaften der 9.12-Diaryl-diphensuccindiene-(9.11), insbesondere auf deren Farbe kennen zu lernen, und um das Material für die spektroskopische Untersuchung der 9.12-Diaryl-diphensuccindiene-(9.11) vorzubereiten.

Sowohl *o*-Anisyl- als auch *p*-Anisyl-magnesiumbromid reagieren mit Diphensuccindan-dion-(9.12) in normaler Weise; es entstehen die entsprechenden ditertiären 1.4-Glykole: 9.12-Di-*o*-anisyl-diphensuccindan-diol-(9.12) (Formel I.) und 9.12-Di-*p*-anisyl-diphensuccindan-diol-(9.12) von analoger Formel. Beim Behandeln mit Mineralsäuren oder Ameisensäure spalten diese Glykole je zwei Moleküle Wasser ab und gehen in 9.12-Di-*o*-anisyl-diphensuccindien-(9.11) (Formel II.) bzw. die entsprechende Di-*p*-anisylverbindung über:

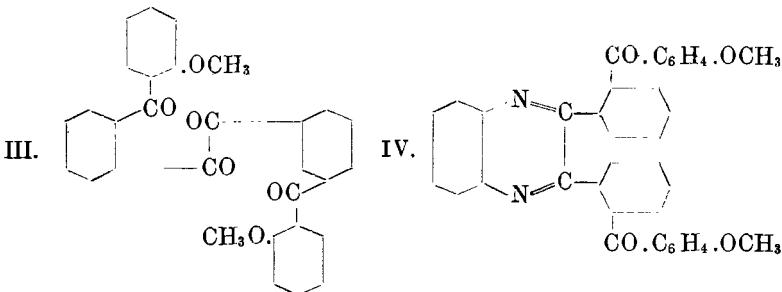


Die Wasserabspaltung scheint beim 9.12-Di-*p*-anisyl-diphensuccindan-diol-(9.12) leichter zu erfolgen als bei der entsprechenden *o*-Anisylverbindung: sie trat schon beim Lösen in heißem Eisessig ein. Einigermal wurde auch Di-*p*-anisyl-diphensuccindien unmittelbar aus Diphensuccindan-dion und *p*-Anisylmagnesiumjodid an Stelle des erwarteten Di-*p*-anisyl-diphensuccindan-diols erhalten.

¹⁾ s. B. 45, 3071 ff. [1912].

Die beiden 9.12-Dianisyl-diphensuccindiene-(9.11) unterscheiden sich in ihrer Farbe, wenigstens dem bloßen Augenscheine nach, weder in festem, noch in gelöstem Zustande wesentlich von dem 9.12-Diphenyl- und Di-*p*-tolyl-diphensuccindien-(9.11), in festem Zustande sehen sie braun aus, ihre Lösungen sind orange bis braun gefärbt. Etwa vorhandene geringe Abweichungen in der Farbe der Phenoläther von der der Kohlenwasserstoffe werden sich möglicherweise bei der spektroskopischen Untersuchung bemerkbar machen.

Chromsäure-anhydrid wandelt die in Eisessig aufgeschwemmten Dianisyl-diphensuccindiene bei mäßiger Temperatur in 2.2'-Di-*o*-anisoyl-benzil (Formel III.) bzw. die entsprechende *para*-Verbindung um, und zwar geht die Oxydation der letzteren schneller vonstatten als die der *ortho*-Verbindung.



2.2'-Di-*p*-anisoyl-benzil zeigt intensiv gelbe Farbe, 2.2'-Di-*o*-anisoyl-benzil dagegen ist nur schwach gelb gefärbt. Weiterhin unterscheidet sich die *ortho*-Verbindung von der *para*-Verbindung durch ihre viel geringere Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln und dadurch, daß sie Chrom viel hartnäckiger zurückhält.

Beide Dianisoyl-benzile kondensieren sich mit *o*-Phenyldiamin zu den entsprechenden Chinoxalinverbindungen (IV.).

Versuche.

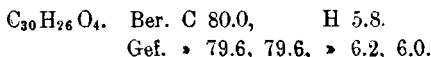
9.12-Di-*o*-anisyl-diphensuccinan-diol-(9.12) (Formel I.).

Das für die Herstellung dieser Verbindung erforderliche *o*-Brom-anisol erhielten wir in der üblichen Weise aus *o*-Anisidin über die Diazoniumverbindung. Es zeigte bei 760 mm Druck den Sdp. 220° (Thermometer ganz im Dampf)¹⁾.

5.7 g Magnesium wurden mit 45 g *o*-Brom-anisol und der entsprechenden Menge Äther übergossen. Bei Gegenwart eines Körnchens Jod setzte die Reaktion sofort ein, und das Magnesium ging in kurzer

¹⁾ Michaelis und Geisler, B. 27, 256 [1897]; Grande, G. 27, II 68; Reverdin, B. 29, 2598 [1896].

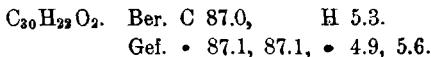
Zeit ohne äußere Wärmezufuhr in Lösung. Zu dieser Grignard-Flüssigkeit wurde ganz allmählich eine heiße Lösung von 18 g Diphensuccindion-(9.12) in 250 ccm Benzol gegeben, wobei vor jedem neuen Zusatz von Diphensuccindion-Lösung der entstandene rotgelbe Niederschlag durch Umschütteln in Lösung gebracht wurde. Die orange gefärbte Lösung wurde noch 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht und nach dem Abkühlen mit Eis und Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Nach dem Filtrieren wurde die wäßrige Schicht abgelassen, die Äther-Benzol-Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und Äther und Benzol im Vakuum abdestilliert. Der hinterbleibende Rückstand war manchmal ölig, auf Zusatz von Alkohol erstarrte er krystallin. Er wurde mit Alkohol aufgekocht und die ausgeschiedenen Krystalle nach dem Erkalten abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Essigester erhielten wir das 9.12-Di-o-anisyl-diphensuccindan-diol-(9.12) in farblosen, durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 207.5°. Der Schmelzpunkt erlitt auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Essigester oder Alkohol keine Änderung mehr.



In heißem Benzol und Essigester ist das Glykol leicht, in kaltem Essigester und heißem Alkohol mäßig und in kaltem Alkohol schwer löslich. In heißem Eisessig löst sich das Glykol zunächst ohne wahrnehmbare Veränderung, beim Kochen färbt sich die Lösung allmählich braun, das Glykol spaltet Wasser ab und geht in Di-o-anisyl-diphensuccindien über.

9.12-Di-o-anisyl-diphensuccindien-(9.11) (Formel II.).

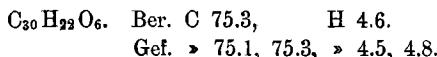
1 g fein pulverisiertes Di-o-anisyl-diphensuccindan-diol wurde in 30 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und mit 20 ccm Ameisensäure versetzt. Unter Braunfärbung scheidet die kochende Lösung braune Krystallblättchen — manchmal auch Nadeln — ab. Zur Vervollständigung der Wasser-Abspaltung wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen wogen sie 0.8 g und zeigten den Schmp. 243° (unkorr.), waren also schon sehr rein. Aus heißem Essigester wurde das 9.12-Di-o-anisyl-diphensuccindien-(9.11) in rotbraunen Nadeln vom Schmp. 247° (Zincke-Therm.) erhalten.



Di-*o*-anisyl-diphensuccindien ist in kaltem und heißem Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich, etwas mehr löst es sich in heißem Essigester, verhältnismäßig reichlich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Dichlor-äthylen.

2.2'-Di-*o*-anisoyl-benzil (Formel III.).

1 g fein pulverisiertes Di-*o*-anisyl-diphensuccindien wurde mit 20 ccm Eisessig und mit einer Lösung von 1—1.5 g Chromsäure-anhydrid in wenig Wasser übergossen und die Mischung bei mäßiger Wärme sich selbst überlassen. Der braune Phenol-äther verschwand allmählich, und an seiner Stelle erschienen in der Reaktionsflüssigkeit ganz schwach gelb gefärbte, spießige Krystalle. War die zugesetzte Chromsäure schon vor der Umwandlung des Phenol-äthers verbraucht, so wurde noch etwas Chromsäure-Lösung zugesetzt. Das Oxydationsprodukt wurde abgesaugt und zur Entfernung des unveränderten Dianisyl-diphensuccindadiens mit Benzol, zur Beseitigung der fest anhaftenden Chromverbindung mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht. Nach dem Trocknen wurde das 2.2'-Di-*o*-anisoyl-benzil aus sehr viel siedendem Essigester oder Amylacetat umkrystallisiert und in Form schwach gelber Nadeln, die bei 244° schmolzen, erhalten.



2.2'-Di-*o*-anisoyl-benzil löst sich sehr schwer in Alkohol, Äther, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, mäßig in siedendem Essigester und etwas leichter in heißem Amylacetat. Geringe Mengen Chrom werden von der Verbindung außerordentlich hartnäckig zurückgehalten.

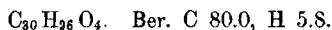
Kondensation von 2.2'-Di-*o*-anisoyl-benzil mit *o*-Phenyldiamin: 2.3-Di-[*o*-anisoyl-phenyl]-chinoxalin (Formel IV).

1 g Di-*o*-anisoyl-benzil wurde mit 30 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und dann mit etwa 1 g *o*-Phenyldiamin versetzt. Allmählich ging das Benzil-Derivat in Lösung. Nach zweistündigem Kochen wurde die erkaltete Lösung mit 40 ccm Wasser verdünnt, worauf sich ein Niederschlag abschied, der abgesaugt wurde. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde das Chinoxalin des 2.2'-Di-*o*-anisoyl-benzils aus heißem Essigester umkrystallisiert und in Form fast farbloser Nadeln erhalten, die bei 250° schmelzen. In Alkohol ist die Chinoxalin-Verbindung schwer, in Essigester und Eisessig mäßig löslich.



9.12-Di-*p*-anisyl-diphensuccindan-diol-(9.12).

Das zur Herstellung dieser Verbindung erforderliche *p*-Brom-anisol¹⁾ stellten wir nach der Sandmeyerschen Methode aus *p*-Anisidin her. Eine durch schwaches Erwärmen hergestellte Lösung von 2 g Magnesium und 16 g *p*-Brom-anisol in Äther wurde langsam mit einer heißen Lösung von 6.8 g Diphensuccindan-dion-9.12 in 150 ccm Benzol unter Beachtung der bei der Darstellung der *ortho*-Verbindung beschriebenen Vorsichtsmaßregeln versetzt. Der Reaktionsverlauf bot dasselbe Bild wie bei der Herstellung der entsprechenden *ortho*-Verbindung, auch die Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit erfolgte in der gleichen Weise. Das rohe 9.12-Di-*p*-anisyl-diphensuccindan-diol-(9.12) wurde aus heißem, reinem Essigester in farblosen, durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 230° erhalten.



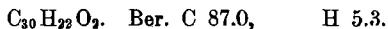
Gef. » 80.1, » 6.0.

Im allgemeinen ist das *para*-Derivat etwas schwerer löslich als die analoge *ortho*-Verbindung.

Wir haben verschiedentlich das *p*-Anisylmagnesiumbromid durch *p*-Anisylmagnesiumjodid ersetzt, dabei erhielten wir einigemal an Stelle des erwarteten Glykols unmittelbar das entsprechende Di-*p*-anisyl-diphensuccindien.

9.12-Di-*p*-anisyl-diphensuccindien-(9.11).

Als 1 g fein pulverisiertes Di-*p*-anisyl-diphensuccindan-diol mit 30 ccm Eisessig erwärmt wurden, trat sofort unter Braunfärbung Umwandlung in Di-*p*-anisyl-diphensuccindien ein. Zur Vervollständigung der Wasserabspaltung wurden noch 20 ccm Ameisensäure zugefügt, 1/2 Stde. gekocht und 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die abgesaugten Krystalle wurden mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocken aus siedendem Benzol oder Essigester umkristallisiert. Aus Benzol schied sich das 9.12-Di-*p*-anisyl-diphensuccindien-(9.11) in braunen, verfilzten Nadeln, aus Essigester in größeren, braunen Nadeln ab. Die Verbindung, die ähnliche Löslichkeitsverhältnisse aufweist wie das entsprechende *ortho*-Derivat, schmilzt bei 242°.



Gef. » 87.0, 87.1, » 5.6, 5.4.

2.2'-Di-*p*-anisoyl-benzil.

Eine Aufschwemmung von 1 g fein pulverisiertem Di-*p*-anisyl-diphensuccindien in Eisessig wurde nach dem Versetzen mit einer

¹⁾ E. Votoček und S. Matějka, B. 46, 1756 [1913].

Lösung von 1 g Chromsäure-anhydrid in wenig Wasser mehrere Tage bei mäßiger Wärme sich selbst überlassen. Der braune Phenol-äther war schließlich fast vollständig verschwunden, und an seiner Stelle hatte die Flüssigkeit gelbe Krystalle abgesetzt. Sie wurden abgesaugt und nach dem Auswaschen mit Alkohol durch siedendes Benzol von noch unverändertem Dianisyl-diphensuccindien befreit. Aus heißem Essigester schied sich das 2.2'-Di-p-anisoyl-benzil in schönen, gelben, bei 214° schmelzenden Nadeln ab.

$C_{30}H_{22}O_6$. Ber. C 75.3, H 4.6.
Gef. » 75.3, 75.2, » 4.8, 4.9.

Es löst sich sehr schwer in Alkohol, wenig in Benzol und etwas mehr in heißem Eisessig und Essigester, doch ist seine Löslichkeit im allgemeinen etwas größer als die des *ortho*-Analogen.

Bei der Oxydation des Di-p-anisyl-diphensuccindadiens mit einer größeren Menge Chromsäure, als oben angegeben wurde, oder beim Arbeiten in kochendem Eisessig wurde 2-p-Anisoyl-benzoësäure erhalten. Zu ihrer Isolierung wurde die Oxydationsflüssigkeit möglichst weit im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure angeseuert und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers einen schmierigen Rückstand, der beim Aufbewahren über Natriumhydroxyd im Exsiccator langsam Krystalle absetzte. Nach dem Waschen mit Ligroin zeigten diese den Schmp. 138°, während in der Literatur für 2-p-Anisoyl-benzoësäure der Schmp. 142—143° angegeben wird¹⁾. Da die von uns erhaltene Verbindung von Sodalösung glatt aufgenommen wird und mit konz. Schwefelsäure auch ein Anthrachinon-Derivat gibt, darf sie wohl mit ziemlicher Sicherheit als 2-p-Anisoyl-benzoësäure angesprochen werden, die vielleicht noch nicht ganz rein erhalten wurde. Weitere Versuche zur Überführung der Dianisyl-diphensuccindiene in die entsprechenden Anisoyl-benzoësäuren sind im Gange.

Kondensation von 2.2'-Di-p-anisoyl-benzil mit *o*-Phenylen-diamin: 2.3-Di-[*p*-anisoyl-phenyl]-chinoxalin (analog Formel IV).

1.3 g 2.2'-Di-p-anisoyl-benzil wurden mit etwa 2 g *o*-Phenylen-diamin und 40 ccm Eisessig 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Das entstandene Chinoxalin-Derivat fiel auf Zusatz von 10 ccm Wasser zur erkalteten Reaktionsflüssigkeit aus. Es wurde abgesaugt und aus heißem Essigester umkristallisiert. Wir erhielten es in schönen,

¹⁾ Literatur s. Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, Bd. III.

fast farblosen Nadeln vom Schmp. 251°. Seine Löslichkeit weicht von der der *ortho*-Verbindung nicht nennenswert ab.

$C_{36}H_{26}O_4N_2$. Ber. C 78.5, H 4.7, N 5.1.
Gef. > 78.7, > 5.0, > 5.3.

Gießen, Chemisches Laboratorium der Universität.

93 Carl Caspar: Der Schmelzpunkt des neutralen Ammoniumsulfats.

(Eingegangen am 23. Februar 1920.)

Durch eine zufällige Beobachtung stellte ich fest, daß der Schmelzpunkt des neutralen Ammoniumsulfats bis jetzt nicht bekannt ist. In der Literatur¹⁾ findet sich zwar als Schmelzpunkt 140° angegeben; die Arbeit Marchands, auf die sich diese Angaben beziehen²⁾, ist aber infolge seiner etwas unklaren Ausdrucksweise falsch verstanden, und so zieht sich dieser Fehler seit 83 Jahren durch die ganze Literatur hin. Marchand spricht nämlich nicht von dem neutralen, sondern von dem sauren Ammoniumsulfat; auf dieses bezieht sich seine Angabe, daß es bei 140° zu schmelzen beginnt. Das neutrale Salz sintert im offenen Rohr von etwa 310° an, schmilzt bei 336—339° und zersetzt sich bei 355° unter Gasentwicklung; im geschlossenen Rohr sintert es von etwa 360° an und schmilzt bei 417—423°.

Eine genauere Untersuchung der Schmelz- und Erstarrungspunkte in Luft und in Ammoniak-Atmosphäre, sowie bei verschiedenen Drucken wäre erwünscht.

Breslau, Februar 1920.

¹⁾ Z. B. Abegg, Handb. d. anorg. Chem. III, 291; Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab., 4. Aufl., S. 232; Gmelin Kraut, Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl., I 1, S. 657 u. a.

²⁾ Pogg. Ann. 42, 556 [1837].