

Doppelsalz. Nach beendetem Eintragen des Chlorids kühlt man stark ab, filtriert rasch durch eine Nutsche, wäscht mit kleinen Mengen stark gekühltem Alkohol und Äther aus und trocknet im dunklen Exsiccator im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute 19.5 g.

0.6040 g Sbst. verbrauchen 23.4 ccm $n_{10}^D\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.2956 \text{ g J} = 0.0826 \text{ g Cl.}$ —
0.7460 g Sbst.: 0.4417 g PbSO_4 .

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_2\text{.HCl})_2\text{.PbCl}_4$. Ber. Cl 13.86, Pb 40.42. Gef. Cl 13.67, Pb 40.44.

Zersetzung durch Wasser: 15 g frisch dargestelltes Doppelsalz werden in 150 ccm Wasser eingetragen. Anfangs löst sich die Substanz in Wasser klar mit gelber Farbe, jedoch nicht ganz unzersezt auf, denn es macht sich sofort der charakteristische scharfe Geruch des Äthyl-dichlor-amins bemerkbar. Allmählich verschwindet die gelbe Farbe der Lösung unter gleichzeitiger Abscheidung von krystallinischem Blei(2)-chlorid. Ohne zu filtrieren, neutralisiert man die freiwerdende Salzsäure mit Natriumbicarbonat und destilliert. Mit dem Wasser gehen gelbe Tropfen einer stechend riechenden Flüssigkeit über. Sobald nur noch reines Wasser übergeht, unterbricht man die Destillation, äthert aus, trocknet mit entwässertem Kupfersulfat, destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand. Es geht alles bei 89° konst. über. Es ist also reines Äthyl-dichlor-amin, welches sämtliche Eigenschaften des auf anderem Wege dargestellten Produktes besitzt.

Bei der Ausführung dieser Arbeit erfreute ich mich der Mitarbeit des Hrn. Dipl.-Chem. Th. Kyrimis, wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

Aus d. wiss. Laborat. d. Farbwerke vorm. S. A. Oekonomides & Co., N. Phaleron, 24. August 1923.

438. K. Brand und Frieda Schläger: Über farblose und farbige 9.12-Dialkyl-diphensuccindadiene-9.11.

(5. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccinden-Reihe.)

(Eingegangen am 26. Oktober 1923.)

Die bisher dargestellten farbigen Kohlenwasserstoffe der Diphensuccindadien-Reihe tragen in 9.12-Stellung aromatische Reste¹⁾. Um den Einfluß kennen zu lernen, den Ersatz der Arylreste durch Alkyl- und fettaromatische Gruppen bedingt, wurden die in der folgenden Arbeit beschriebenen Verbindungen dargestellt. Aus Diphensuccindandion-9.12 und 2 Mol. Methyl-magnesiumjodid entsteht 9.12-Dimethyl-diphensuccindandiol-9.12 (I), das beim Kochen mit Eisessig und Ameisensäure unter Verlust von 2 Mol. Wasser in das braunrote, in der Farbe von dem 9.12-Diphenyl-diphensuccindadien-9.11 nur wenig abweichende 9.12-Dimethyl-diphensuccindadien-9.11 (III) übergeht. Dieser Kohlenwasserstoff nimmt unter dem Einfluß von Palladium-Tierkohle 2 Mol. Wasserstoff auf und bildet das farblose 9.12-Dimethyl-diphensuccindan (II).

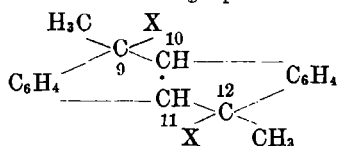
In gleicher Weise reagiert Äthyl-magnesiumbromid mit Diphensuccindandion, doch entstehen bei der Wasserabspaltung aus 9.12-Diäthyl-diphensuccindandiol-9.12 (analog I) nebeneinander farbloses 9.12-Diäthyliden-diphensuccindan (V) und sein braunrotes Isomeres, das 9.12-Diäthyl-diphensuccindadien-9.11 (IV) in wechselnden, von Säure-Konzentration und Art, sowie Kochdauer abhängigen Mengen. Ersteres,

¹⁾ Brand, B. 45, 3071 [1912]; Brand und H. Ludwig, B. 53, 809 [1920]; Brand und F. W. Hoffmann, B. 53, 815 [1920].

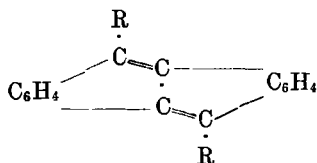
schwerer löslich als letzteres, konnte in reiner Form erhalten werden, bei letzterem sind wir in dieser Hinsicht nicht ganz sicher; es ist nicht unmöglich, daß das farbige Diäthyl-diphensuccindadien noch Spuren des farblosen Isomeren enthielt. Bei der Oxydation mit Chromsäure wird das farblose 9.12-Diäthyliden-diphensuccindan (V) entsprechend seiner Struktur in Diphensuccindandion-9.12 und Acetaldehyd gespalten, während die Oxydation des 9.12-Diäthyl-diphensuccindadiens (IV) einen verwickelten, noch nicht ganz aufgeklärten Verlauf nahm, aber weder Acetaldehyd noch Diphensuccindandion lieferte.

Bemerkenswert ist, daß das farblose 9.12-Diäthyliden-diphensuccindan (V) beim Kochen mit Eisessig und einem Tropfen konz. Schwefelsäure in das farbige isomere 9.12-Diäthyl-diphensuccindadien-9.11 (IV) umgelagert wird. Doch war die Umlagerung nie ganz vollständig, immer blieb ein Teil des ersteren unverändert. Es ist dies der erste beobachtete Fall von Umlagerung eines farblosen in einen farbigen Kohlenwasserstoff der Diphensuccinden-Reihe.

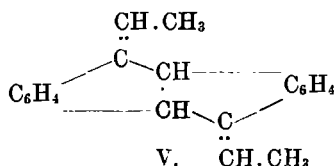
Auch Benzyl-magnesiumchlorid reagiert mit Diphensuccindandion-9.12 normal. Beim Kochen des entstandenen 9.12-Dibenzyl-diphensuccindandiol-9.12 (analog I, CH_3 ersetzt durch $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot$) mit Eisessig und Ameisensäure oder anderen Wasser abspaltenden Mitteln wurden gleichfalls zwei isomere Kohlenwasserstoffe gebildet, das farblose, rein zu erhaltende 9.12-Dibenzyliden-diphensuccindan²⁾ (analog V, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot$ ersetzt durch $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot$) und das farbige 9.12-Dibenzyl-diphensuccindadien-9.11 (analog IV, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot$ ersetzt durch $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot$). Doch gelang die Isolierung des letzteren, frei von ersterem, bisher noch nicht. Ebenso wenig glückte die Umlagerung des Dibenzyliden-diphensuccindans in das Dibenzyl-diphensuccindadien. Dibenzyliden-diphensuccindan (analog V) wird von Chromsäure in Diphensuccindandion-9.12 und Benzoesäure gespalten.



I.: $\text{X} = \text{OH}$; II.: $\text{X} = \text{H}$.



III.: $\text{R} = \text{CH}_3$; IV.: $\text{R} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot$.



V.: $\text{CH}\cdot\text{CH}_2$

Beschreibung der Versuche.

9.12-Dimethyl-diphensuccindandiol-9.12 (I).

Zu der aus 12 g Jodmethyl, 2 g Magnesium und 40 ccm Äther erhaltenen Lösung wurde tropfenweise eine heiße Lösung von 5 g Diphensuccindandion-9.12 in trockenem Benzol gegeben. Nach 7-stdg. Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbad wurde die Flüssigkeit mit Eis zerlegt

²⁾ s. a. Brand und Müller, B. 55, 608 [1922].

und mit Salmiaklösung geschüttelt. Nach dem Abtreiben des Äthers und Benzols mit Wasserdampf blieb das unreine 9.12-Dimethyl-diphensuccindandiol-9.12 in Klumpen im Kolben zurück. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in farblosen, bei 170° (unter Zersetzung) schmelzenden Nadeln. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung verhältnismäßig leicht löslich. Ausbeute fast 90%.

$C_{18}H_{18}O_2$. Ber. C 81.2, H 6.8. Gef. C 81.2, H 6.8.

9.12-Dimethyl-diphensuccindadien-9.11 (III).

Aus der kochenden, mit 50 ccm Ameisensäure versetzten Lösung von 2 g 9.12-Dimethyl-diphensuccindandiol-9.12 in 100 ccm Eisessig schied sich das braunrote 9.12-Dimethyl-diphensuccindadien-9.11 innerhalb 7 Stdn. vollständig ab. Der abgesaugte Kohlenwasserstoff wurde aus heißem Amylacetat in kleinen, tiefroten Nadelchen, aus Eisessig in braunroten, manchmal auch helleren, ganz feinen Nadelchen oder Nadeln und aus Alkohol in feinen, fadenartigen, gelbbraunen Nadelchen vom Schmp. 212° erhalten. Die Farbe des pulverisierten Kohlenwasserstoffs war stets gelb. Nur, wenn man von reinem Dimethyl-diphensuccindandiol ausgeht, ist der erhaltene Kohlenwasserstoff frei von dem schwer zu entfernenden Diphensuccindandion.

$C_{18}H_{14}$. Ber. C 93.9, H 6.1. Gef. C 94.1, H 6.4.

1 g Dimethyl-diphensuccindadien wurde mit 50 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser und etwa 0.2 g Palladium-Tierkohle unter Erwärmen mit Wasserstoff ungefähr 4 Stdn. geschüttelt und nahm 2 Mol. Wasserstoff auf. Die zum Sieden erhitzte Lösung wurde filtriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff nach dem Absaugen aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Das 9.12-Dimethyl-diphensuccindandion krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 94°.

$C_{18}H_{18}$. Ber. C 92.3, H 7.7. Gef. C 92.3, H 7.6.

Der Reduktion durch Zink oder Arnoldsche Legierung und Eisessig setzte Dimethyl-diphensuccindadien großen Widerstand entgegen.

9.12-Diäthyl-diphensuccindandiol-9.12 (analog I).

Die aus 2.5 g Magnesium, 11 g Äthylbromid und 40 ccm Äther erhaltene Lösung wurde tropfenweise mit einer Lösung von 6 g Diphensuccindandion in trockenem Benzol versetzt. Nach 3—4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaktionsflüssigkeit zuerst mit Eis und dann mit Salmiaklösung versetzt. Die, von der wäßrigen Flüssigkeit abgetrennte benzol-ätherische Schicht hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äther-Benzol-Gemisches einen klebrigen Rückstand, der beim Verreiben mit warmem Ligroin krystallin wurde und aus heißem Ligroin farblose, derbe Krystalle vom Schmp. 102° lieferte. Diäthyl-diphensuccindandiol löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Äther und kaltem Eisessig.

$C_{20}H_{22}O_2$. Ber. C 81.6, H 7.5. Gef. C 81.5, H 8.0.

9.12-Diäthyliden-diphensuccindandion (V).

1 g Diäthyl-diphensuccindandiol wurde mit 50 ccm Eisessig und 20 ccm Ameisensäure etwa 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Aus dem abgesaugten Krystallgemisch von farbigem Diäthyl-diphensuccindadien und farblosem Diäthyliden-diphensuccindandion, in dem letzteres vorherrschte, wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig, in dem sich das 9.12-Diäthyliden-diphensuccindandion schwerer löst als sein farbiges Isomere, ersteres rein erhalten. In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, krystallisiert

das 9.12-Diäthyliden-diphensuccindan aus heißem Alkohol, Essigester oder Amylacetat beim Erkalten in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 199.5°.

$C_{20}H_{18}$. Ber. C 92.3, H 7.7. Gef. C 91.9, H 7.6.

1g Diäthyliden-diphensuccindan wurde mit etwas Eisessig und 2g Chromsäureanhydrid etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, der gebildete Acetaldehyd nach Beseitigung des überschüssigen Chromsäureanhydrids abdestilliert und im Destillat mit Nitroprussidnatrium, Jod und Alkali und ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung nachgewiesen. Nun wurde der Eisessig unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene Masse zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol die für das Diphensuccindandion charakteristischen Krystalle, die allerdings noch nicht ganz rein waren und statt bei 202° bei 198° schmolzen, aber das von Roser³⁾ beschriebene Diphensuccindandion-dioxim vom Schmp. 254° lieferten.

9.12-Diäthyl-diphensuccindadien-9.11 (IV).

Kocht man 2g Diäthyl-diphensuccindandiol mit 100 ccm Eisessig und 100 ccm Ameisensäure 10 Stdn., so erhält man ein an farbigem Diäthyl-diphensuccindadien stark angereichertes Kohlenwasserstoff-Gemisch, welches nach dem Absaugen und erneutem 2-stdg. Kochen mit 150 ccm Eisessig und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure nur noch sehr wenig farbloses Diäthyliden-diphensuccindan enthält. Das so erhaltene 9.12-Diäthyl-diphensuccindadien-9.11 ist sehr leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Äther und Benzol. Aus heißem Methylalkohol krystallisiert es in wundervoll roten bis rotbraunen Blättchen, die bei 154°, allerdings nicht ganz scharf schmelzen. Das Diäthyl-diphensuccindadien lagert leicht Wasserstoff an und wird leicht oxydiert.

$C_{20}H_{18}$. Ber. C 92.3, H 7.7. Gef. C 92.1, H 7.9.

9.12-Dibenzyl-diphensuccindandiol-9.12 (analog I).

Die aus 2g Magnesium, 10g Benzylchlorid und 40 ccm Äther erhaltene, mit einer Lösung von 5g Diphensuccindandion in trockenem Benzol versetzte Reaktionsflüssigkeit wurde in der beim Dimethyl-diphensuccindandiol angegebenen Weise aufgearbeitet. Das im Kolben in guter Ausbeute als weiße, feste Masse zurückgebliebene rohe 9.12-Dibenzyl-diphensuccindandiol-9.12 wurde, aus Amylacetat oder Aceton umkrystallisiert, in farblosen Nadelchen vom Schmp. 206° erhalten.

$C_{30}H_{26}O_2$. Ber. C 86.1, H 6.2. Gef. C 86.0, H 6.4.

9.12-Dibenzyl-diphensuccindandiol löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, doch ist es in kaltem und heißem Alkohol schwer löslich.

9.12-Dibenzyliden-diphensuccindan (analog V).

Die kochende, mit 40 ccm Ameisensäure versetzte Lösung von 2g Dibenzyl-diphensuccindandiol in 60 ccm Eisessig färbt sich tief rot und scheidet nach kurzem Sieden ein Gemisch farbiger und farbloser Nadeln ab, das nach 4 Stdn. abgesaugt wurde. Die Mischung wurde aus heißem Eisessig, in dem die farbigen Nadeln leichter löslich sind als die farblosen, fraktioniert umkrystallisiert und schließlich das 9.12-Dibenzyliden-diphensuccindan in farblosen Nadeln vom Schmp. 255° erhalten. Das Umkrystallisieren erfordert einen erheblichen Materialaufwand.

$C_{30}H_{22}$. Ber. C 94.2, H 5.8. Gef. C 94.1, H 5.5.

³⁾ A. 247, 153 [1888].

Dibenzyliden-diphensuccindan löst sich in heißem Eisessig und Äther, mäßig in kochendem Alkohol, leichter in siedendem Amylacetat und kaltem und warmem Benzol. Es reduziert Kaliumpermanganat und Chromsäure. Das nebenher entstandene, farbige, isomere 9.12-Dibenzyl-diphensuccindandion konnte in reinem Zustande noch nicht erhalten werden.

1 g Dibenzyliden-diphensuccindan und 15 ccm Eisessig wurden nach und nach unter Erhitzen mit einer Lösung von 1.5 g Chromsäure in wenig Wasser versetzt. Nach beendeter Oxydation wurde der Eisessig unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Aus dem Destillat konnte die bei 121° schmelzende Benzoesäure, aus dem Destillationsrückstand Diphensuccindandion-9.12 vom Schmp. 202° (Dioxim: Schmp. 254°, s. o.) isoliert werden.

Gießen, Chem. Laborat. d. Universität.

439. K. Brand und Karl Trebing:

Über 9.12 Dinaphthyl-Abkömmlinge der Diphensuccindan-Reihe. (6. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindan-Reihe.)

(Eingegangen am 26. Oktober 1923.)

1- und 2-Naphthyl-magnesiumbromid geben mit Diphensuccindandion-9.12 in normaler Weise 9.12-Di-1'- bzw. -2'-naphthyl-diphensuccindandiol-9.12 (analog Formel I, S. 2542 der voranstehenden Mitteilung). Während letzteres beim Kochen mit Eisessig und Ameisensäure ganz glatt 2 Mol. Wasser abspaltet und in das braunrote 9.12-Di-2'-naphthyl-diphensuccindadien-9.12 (analog III, l. c.) übergeht, zerfällt ersteres unter den gleichen Bedingungen in Naphthalin und Diphensuccindandion-9.12, und seine Überführung in das Di-1'-naphthyl-diphensuccindadien ist bisher auf keine Weise geglückt.

[2-Methoxy-1-naphthyl]-magnesiumjodid¹⁾ reagiert dem äußeren Anschein nach mit Diphensuccindandion ebenfalls normal, aber beim Zersetzen der entstandenen Reaktionsflüssigkeit mit Wasser erhielten wir statt des erwarteten 9.12-Di-[2'-methoxy-1'-naphthyl]-diphensuccindandiols-9.12 Nerolin und Diphensuccindandion. Entweder war also gar nicht die normale Magnesiumdoppelverbindung²⁾ entstanden, oder aber diese hat unter dem Einfluß des Wassers Spaltung in anomaler Weise erfahren.

9.12-Di-2'-naphthyl-diphensuccindadien-9.11 wird von Eisessig-Chromsäure bei 60–70°³⁾ in o-2-Naphthoyl-benzoesäure⁴⁾ gespalten, die von konz. Schwefelsäure in das von Elbs beschriebene, bei 168° schmelzende 1.2-Naphthanthrachinon⁵⁾ übergeführt wird:

¹⁾ 1-Jod-2-methoxy-naphthalin wurde aus Nerolin und Jod in Gegenwart von Persulfat nach der ausgezeichneten Vorschrift von Elbs in sehr guter Ausbeute gewonnen. K. Elbs und Jaroslawzew, J. pr. [2] 88, 92 [1913], K. Elbs und H. Volk, J. pr. [2] 99, 269 [1919], H. Gebhardtshauer, Dissertat., Gießen 1920.

²⁾ J. Meisenheimer und J. Casper, B. 54, 1635 [1921].

³⁾ In siedendem Eisessig führt die Oxydation zu Wasser, Kohlendioxyd, wenig Phthalsäure, o-Naphthoyl-benzoesäure und Oxalsäure (?). Kaliumpermanganat wirkt ähnlich, aber weniger heftig. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht bei der Oxydation mit Chromsäure neben o-Naphthoyl-benzoesäure ein bei 218° schmelzendes, gelbes Pulver, vielleicht o,o'-Di-2-naphthoyl-benzil, dessen Menge zur genauen Untersuchung nicht hinreichte.

⁴⁾ Pickles und Weizmann, Proc. Chem. Soc. 20, 201, C. 1905, I 236.

⁵⁾ K. Elbs, B. 19, 2209 [1886].