

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]-magnesiumjodid<sup>1)</sup> 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 Magnesiumdoppelverbindung<sup>2)</sup> 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°<sup>3)</sup> in o-2-Naphthoyl-benzoesäure<sup>4)</sup> gespalten, die von konz. Schwefelsäure in das von Elbs beschriebene, bei 168° schmelzende 1.2-Naphthanthrachinon<sup>5)</sup> übergeführt wird:

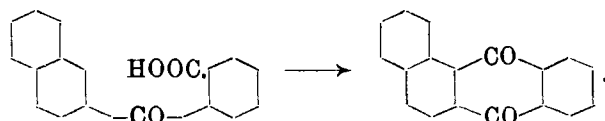
<sup>1)</sup> 1-Jod-2-methoxy-naphthalin wurde aus Nerolin und Jod in Gegenwart von Persulfat nach der ausgezeichneten Vorschrift von Elbs in sehr guter Ausbeute gewonnen. K. Elbs und Jaroslawzew, J. pr. [2] 88, 92 [1913], K. Elbs und H. Volk, J. pr. [2] 99, 269 [1919], H. Gebhardtshauer, Dissertat.,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

<sup>2)</sup> J. Meisenheimer und J. Casper, B. 54, 1635 [1921].

<sup>3)</sup> 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.

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

<sup>5)</sup> K. Elbs, B. 19, 2209 [1886].



9.12-Di-2'-naphthyl-diphensuccindadien-9.11 nimmt in Gegenwart von Palladium-Tierkohle 2 Mol. Wasserstoff auf und geht in das entsprechende 9.12-Di-2'-naphthyl-diphensuccindan über (analog II, l. c.).

### Beschreibung der Versuche.

9.12-Di-1'-naphthyl-diphensuccindandiol-9.12 (analog I, l. c.).

Eine aus 4 g Magnesium, 35 g 1-Brom-naphthalin und Äther erhaltene Lösung wurde tropfenweise mit einer heißen Lösung von 16 g Diphensuccindandion in Benzol versetzt. Jeder Tropfen der letzteren erzeugte einen orangen, sich beim Umschütteln lösenden Niederschlag. Die 3—4 Stdn. im Sieden erhaltene Mischung wurde nach dem Erkalten vorsichtig mit Eis und Salmiaklösung versetzt, die benzol-ätherische Schicht abgetrennt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat von Äther und Benzol befreit. Der schmierige Rückstand gab beim Digerieren mit Äther ein schon nahezu farbloses 9.12-Di-1'-naphthyl-diphensuccindandiol-9.12, das, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, aus Alkohol und Essigester in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 244° erhalten wurde.

$C_{36}H_{26}O_2$ . Ber. C 88,2, H 5,3. Gef. C 87,9, 88,2, 88,1, H 5,7, 5,2, 5,4.

Die siedende Lösung des Glykols in Eisessig färbte sich nach Zusatz von Ameisensäure tief rot und schied braune Krystallblättchen ab, die sich als das bei 266° schmelzende 9.12-Di-2'-naphthyl-diphensuccindadien-9.11 (s. u.) erwiesen<sup>6)</sup>. Das Filtrat hiervon gab nach teilweisem Abdestillieren des Eisessigs und der Ameisensäure beim Füllen mit Wasser einen gelbbraunen, flockigen Niederschlag, der, mit Wasserdampf behandelt, ein Destillat lieferte, dem mit Äther Naphthalin (Schmp. 80° aus verd. Alkohol) entzogen werden konnte. Der nicht flüchtige Rückstand konnte als das bei 202° schmelzende Diphensuccindandion charakterisiert werden.

9.12-Di-2'-naphthyl-diphensuccindandiol-9.12 (analog I, l. c.).

Die aus 17,5 g 2-Brom-naphthalin (erhalten aus 2-Naphthylamin in Bromwasserstoffsäure von 40° Bé. nach Sandmeyer in einer Ausbeute von 45—50%), 2 g Magnesium, 70 ccm Äther und einer heißen benzolischen Lösung von 8 g Diphensuccindandion gewonnene Reaktionsflüssigkeit wurde nach 3—4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade vorsichtig mit Eis und Salmiaklösung zersetzt, von Äther und Benzol befreit und so lange mit Wasserdampf behandelt, bis kein Naphthalin mehr überging. Der im Kolben gebliebene klebrige Rückstand wurde nach dem Auskochen mit Alkohol aus

<sup>6)</sup> Das Di-1'-naphthyl-diphensuccindandiol enthielt also eine geringe Menge der entsprechenden 2'-Verbindung, und zwar auch dann, als das 1-Brom-naphthalin aus 1-Naphthylamin, das vorher 2 Tage zur Entfernung des 2-Naphthylamins mit Wasserdampf destilliert worden war, nach Sandmeyer in Bromwasserstoff-Lösung bereitet worden war. Ob sich das 1-Brom-naphthalin bei der Destillation oder bei Herstellung der Grignardschen Lösung in geringem Umfange in 2-Brom-naphthalin umgelagert hat, oder ob aber durch Wasserdampf die letzten Reste von 2-Amino-naphthalin nicht entfernt worden waren, bedarf noch der Klärung. Auf den 2-Naphthylamin-Gehalt des käuflichen 1-Naphthylamins wies auch inzwischen Hr. Stollé auf der Versammlung der Dozenten Südwestdeutscher Hochschulen Freiburg 1922) hin.

heißem Xylol umkrystallisiert. 9.12-Di-2'-naphthyl-diphensuccindandiol wird in farblosen Nadeln, manchmal aber auch in schwach gelb gefärbten Körnern erhalten, die bei 286—287° schmelzen. In den üblichen Lösungsmitteln löst es sich sehr schwer, die Lösung in Eisessig sieht gelbrot aus. Beim Erhitzen auf 150°, beim langen Kochen der Lösung in Xylol und beim Liegen in säurehaltiger Luft färbt es sich braun (Bildung von Dinaphthyl-diphensuccindadien!). Kalter konz. Schwefelsäure erteilt es eine grünstichig-blaue Farbe und löst sich darin beim Erwärmen mit brauner Farbe auf.

$C_{36}H_{26}O_2$ . Ber. C 88,2, H 5,3. Gef. C 88,1, H 5,1.

9.12-Di-2'-naphthyl-diphensuccindadien-9.11 (analog III, l. c.).

Die kochende Lösung von 3 g fein gepulvertem 9.12-Di-2'-naphthyl-diphensuccindandiol-9.12 in 300 ccm Eisessig schied nach Zusatz von 40 ccm Ameisensäure unter Braunfärbung einen braunen, krystallinen Schlamm oder auch Blättchen, ab. Zur Vervollständigung der Abscheidung wurde noch 24 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, der Niederschlag heiß abgesaugt, mit Eisessig und Alkohol gewaschen und getrocknet (2,6 g!). Aus *symm.* Dichlor-äthylen krystallisiert das 9.12-Di-2'-naphthyl-diphensuccindadien-9.11 in rotbraunen Blättchen vom Schmp. 266°, die sich in heißem Alkohol und Eisessig nur in Spuren, und etwas mehr in siedendem Essig-ester, Benzol, Xylol und *symm.* Dichlor-äthylen lösen. Aus Nitro-benzol krystallisiert der Kohlenwasserstoff in fast schwarzen, kugeligen Drusen. Seine Lösungen sehen je nach der Konzentration orange, rotbraun oder braun aus.

$C_{36}H_{22}$ . Ber. C 95,1, H 4,9. Gef. C 95,1, 95,1, H 4,7, 4,9.

3 g fein gepulverter Kohlenwasserstoff wurden in 150 ccm Eisessig suspendiert und allmählich mit einer Lösung von 4 g Chromsäure in wenig Wasser und Eisessig versetzt, wobei die Temperatur auf 60—70° gehalten wurde. In 2 Stdn. war der Kohlenwasserstoff verschwunden. Die unverbrauchte Chromsäure wurde mit Bisulfitlauge beseitigt, der größte Teil des Eisessigs im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit konz. Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene rohe o-2-Naphthoylbenzoesäure wurde in Sodalösung aufgenommen, nochmals mit Salzsäure gefällt und über das Magnesiumsalz gereinigt. Nach dem Trocknen aus Toluol umkrystallisiert, zeigte die Säure den Schmp. 168°. Beim 2-stdg. Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60° ging sie in das 1.2-Naphthanthrachinon über, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den von Elbs<sup>7)</sup> angegebenen Schmp. 168° zeigte. Eine Mischprobe mit einem nach Elbs dargestellten 1.2-Naphthanthrachinon zeigte denselben Schmp.

0,454 g 9.12-Di-2'-naphthyl-diphensuccindadien-9.11, 75 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser und 0,2 g Palladium-Tierkohle wurden bei 50—60° mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 2 Stdn. hatte die Mischung 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen und war farblos geworden. Aus der heißen, farblosen Lösung schieden sich feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 225° ab. Das 9.12-Di-2'-naphthyl-diphensuccindadien (analog II, l. c.) löst sich in Eisessig und Essigester leicht, etwas schwerer in Alkohol.

$C_{36}H_{26}$ . Ber. C 94,3, H 5,7. Gef. C 94,1, H 5,1.

Gießen, Chem. Laborat. d. Universität.

<sup>7)</sup> s. o.