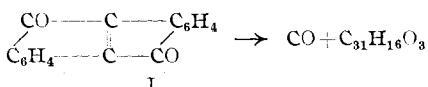


368. Kurt Brand und Hans Werner Stephan: Zur Kenntnis des Diphensuccinden-(10)-dions-(9.12) (XVII. Mitteil. über Verbindungen der Diphensuccinden-Reihe*).

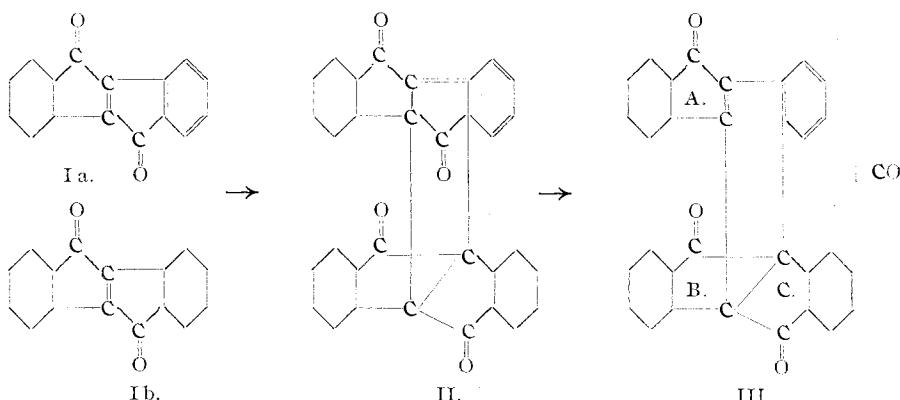
[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Marburg a. d. L.]

(Eingegangen am 20. November 1939.)

Nach den bisherigen Versuchen ist das noch nicht bekannte Diphen-succinden-(10)-dion-(9.12) (I) nicht oder nur unter ganz bestimmten, noch nicht erkannten Bedingungen beständig. Während die Herstellung des Bis-(4-dimethylamino-anils), des Dioxims und des Bis-(4-nitro-phenylhydrazons) des Diphen-succinden-(10)-dions-(9.12) gelang^{*)} konnte letzteres noch nicht erhalten werden. An seiner Stelle entstand — und zwar auch bei Reaktionen, die erfahrungsgemäß zu dem gesuchten cyclischen Diketon hätten führen sollen — neben Kohlenmonoxyd eine leuchtend rote, prachtvoll krystallisierende Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ (III) vom Schmp. 284°, und zwar wohl im Sinne der folgenden Formeln¹⁾:



Über die chemische Struktur der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ konnten zunächst noch keine bestimmten Angaben gemacht werden. Es wurde nur gesagt¹⁾, daß deren Entstehungsweise vielleicht in Parallelle zu der von W. Dilthey, W. Schommer und O. Trösken²⁾ beobachteten Bildung von Tetraphenyl-dihydrophthalsäureanhydrid aus Endo-carbonyl-tetraphenyl-dihydrophthalsäureanhydrid gestellt werden kann, welches nach der Diels-Alderschen³⁾-Synthese aus Tetraphenyl-cyclopentadienon und Maleinsäure-anhydrid entsteht. In Anlehnung an diese Reaktion kann die Bildung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ folgendermaßen formuliert werden:



*) XVI. Mitteil.: K. Brand u. H. W. Stephan, A. 542, 29 usw. [1939].

¹⁾ K. Brand, W. Gabel u. H. Ott (gemeinsam mit K. O. Müller u. R. Fleischhauer) B. **69**, 2504 usw. [1936].

²⁾ B. 66, 1627 [1933]. ³⁾ A. 460, 98 [1928].

Das eine (Ia) der beiden an der Bildung der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ beteiligten Moleküle von Diphensuccinden-(10)-dion-(9.12) würde hierbei die Rolle des von W. Dilthey und Mitarbeitern angewandten Tetraphenylcyclopentadienons und das andere (Ib) die Rolle des Maleinsäureanhydrids übernehmen.

Um einen Einblick in die chemische Struktur der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ zu gewinnen, wurde sie zunächst mit Eisessig-Chromsäure behandelt. Die Oxydation verlief zwar ganz glatt, aber sie führte zu Verbindungen, deren chemische Natur selbst erst noch ermittelt werden muß. Diese erlauben daher bislang keinen Rückschluß auf die Struktur der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ ⁴⁾ und bedürfen noch einer weiteren Untersuchung.

Ein wesentlich günstigeres Ergebnis hatte die Aufspaltung der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit alkohol. Kalilauge. Sie führte unter anderem zu einer gelben, bei 343—344⁰ schmelzenden Dicarbonsäure, welche zu dem von W. Schlenk und E. Bergmann⁵⁾ beschriebenen 1.2.3-Triphenyl-naphthalin (XII) abgebaut werden konnte.

Nimmt man für die statt des gesuchten Diphensuccinden-(10)-dions-(9.12) (I) erhaltene Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ die Strukturformel III an, so kann man sich über die Bildung der gelben Dicarbonsäure vom Schmp. 343—344⁰ und deren Abbau zum 1.2.3-Triphenyl-naphthalin (XII) folgende Vorstellung machen.

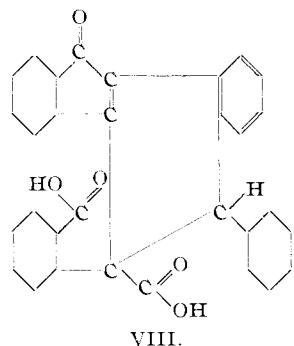
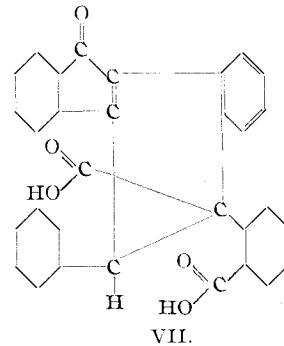
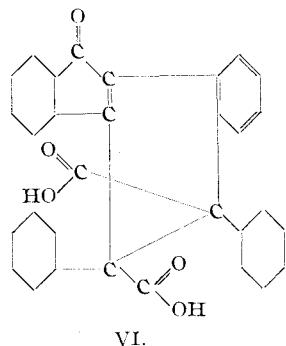
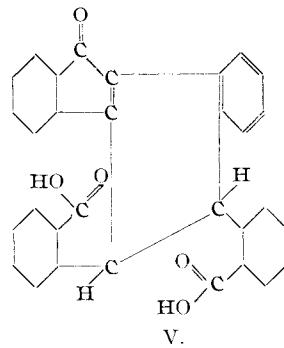
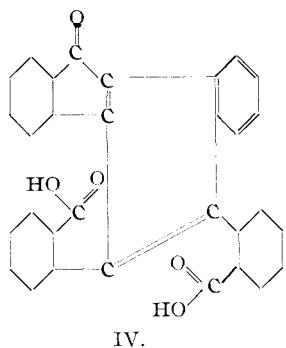
Die bei der Spaltung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit alkohol. Kalilauge erhaltene, aus Chloroform-Benzol in gelben Täfelchen oder Nadelchen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 343—344⁰ ergab bei der Verbrennung auf die Formeln $C_{31}H_{18}O_5$ oder $C_{31}H_{20}O_5$ stimmende Werte. Sie wurde von wäsr. Soda-, Alkali- und Ammoniaklösung leicht und vollständig aufgenommen und fiel beim Übersättigen dieser Lösungen mit Salzsäure unverändert wieder aus. Beim Behandeln mit Methanol und Chlorwasserstoff ging die Verbindung in einen in orangegelben Stäbchen krystallisierenden Dimethyl-ester der Zusammensetzung $C_{33}H_{24}O_5$ vom Schmp. 216⁰ über, der bei der Zeisel-Bestimmung auf zwei Methoxylgruppen stimmende Werte ergab. Wegen der geringen Löslichkeit dieses Esters in Jodwasserstoffsäure und wegen seines hohen Schmelzpunktes mußte die Methoxylgruppenbestimmung in Gegenwart von Phenol⁶⁾ durchgeführt werden.

In der bei der Spaltung der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit alkohol. Kalilauge erhaltenen gelben Säure vom Schmp. 343—344⁰ liegt inthrin eine Dicarbonsäure vor, welche durch Öffnen der beiden fünfgliedrigen Ringe B und C (in Formel III) entstanden sein dürfte. Ob mit dieser Spaltung eine Dehydrierung verbunden ist oder nicht, ob also der Dicarbonsäure die Formel $C_{31}H_{18}O_5$ oder aber $C_{31}H_{20}O_5$ zukommt, kann auf Grund der Analyse allein nicht entschieden werden, und es sind daher für die Dicarbonsäure vom Schmp. 343—344⁰ die Strukturformeln IV—VIII in Betracht zu ziehen:

⁴⁾ Siehe H. Ott, Dissertat. Marburg [1937] (D 4); H. W. Stephan, Dissertat. Marburg [1939] (D 4).

⁵⁾ A. 463, 76 usw. [1928]; s. a. E. Bergmann u. O. Zwecker, A. 487, 155 usw. [1931].

⁶⁾ F. Weishut, Monatsh. Chem. 33, 1165 [1912].



Da die Analyse des Dimethylesters der Dicarbonsäure vom Schmp. 343—344° besser mit der Formel $C_{33}H_{24}O_5$ als mit der Formel $C_{33}H_{22}O_5$ übereinstimmt, so geben wir für die Dicarbonsäure vom Schmp. 343—344° zur Zeit vorbehaltlich weiterer Untersuchungen der Formel $C_{31}H_{20}O_5$ den Vorzug. Welche der Strukturformeln V—VIII ihr zukommt, kann noch nicht entschieden werden.

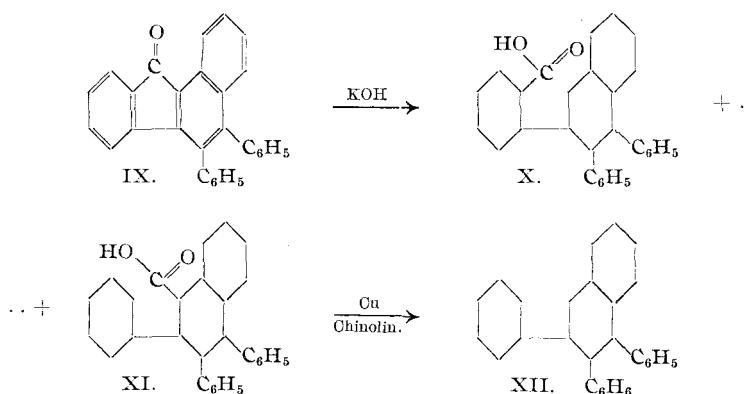
Neben der gelben Dicarbonsäure $C_{31}H_{20}O_5$ entstand bei der Behandlung der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit alkohol. Kalilauge eine aus Eisessig in orangefarbenen Blättchen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 312—313.5°, deren Analyse auf die Formel $C_{31}H_{16}O_4$ stimmte. Sie war in wässr. Soda- und Alkalilösung nur unvollkommen löslich und bedarf noch der näheren Untersuchung.

Die gelbe Dicarbonsäure $C_{31}H_{20}O_5$ (V—VIII) verlor beim Erhitzen in Chinolin unter dem Einfluß von Naturkupfer C zwei CO_2 -Gruppen und zwei Wasserstoffatome. Es entstand eine aus Essigester-Methanol in seideglänzenden orangefarbenen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 247.5—248.5° und der Zusammensetzung $C_{29}H_{18}O$, welche als das bisher noch nicht beschriebene 5.6-Diphenyl-chryso-fluorenon (IX) erkannt wurde.

Chrysofluorenon (Chrysoketon) (IX, $C_6H_5=H$) wird von schmelzendem Kaliumhydroxyd zu der 2- β -Naphthyl-benzoësäure (X, $C_6H_5=H$) und zu der 2-Phenyl-naphthoësäure-(1) (XI, $C_6H_5=H$) aufgespalten⁷⁾.

Die Analyse der beim Behandeln von 5.6-Diphenyl-chrysofluorenon (IX) mit schmelzendem Kaliumhydroxyd erhaltenen farblosen Carbonsäure stimmte auf die Formel $C_{29}H_{20}O_2$, also auf eine Triphenyl-naphthalin-carbonsäure. Aber selbst nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz sie nicht scharf, sondern zwischen 238—243°. Wahrscheinlich sind also wie beim Chrysofluorenon (IX, $C_6H_5=H$) auch bei der Alkalispaltung des 5.6-Diphenyl-chrysofluorenons (IX) die beiden isomeren Triphenyl-naphthalin-carbonsäuren (X und XI) entstanden, deren Trennung bisher noch nicht gelang. Die eine dieser isomeren Säuren, die 1.2.3-Triphenyl-naphthalin-carbonsäure-(4) (XI) wurde bereits von W. Schlenk und E. Bergmann⁵⁾ beschrieben und soll bei 258° schmelzen.

Beim Erhitzen des Gemisches der beiden isomeren Triphenyl-naphthalin-carbonsäuren in Chinolin mit Naturkupfer C wurde ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{28}H_{20}$ und dem Schmp. 152—153.5° erhalten. Der Kohlenwasserstoff erwies sich als das bereits von W. Schlenk und E. Bergmann⁵⁾ aus Tolan über dessen Lithiumadditionsverbindung dargestellte 1.2.3-Triphenyl-naphthalin (XII).



Ein nach den Angaben von W. Schlenk und E. Bergmann⁵⁾ dargestelltes 1.2.3-Triphenyl-naphthalin schmolz bei 153—154°, das Gemisch dieses Kohlenwasserstoffes mit dem aus der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ auf dem oben angegebenen Wege erhaltenen Triphenyl-naphthalin bei 152.5—154°. Letzteres ist also ebenfalls Triphenyl-naphthalin (XII).

⁷⁾ Siehe Beilstein, Handbuch d. organ. Chem. (IV. Aufl.), Bd. VII, S. 520 [1925].
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LXXII.

Mithin muß die Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ das Kohlenstoffskelett des Naphthalins bzw. des Chrysofluorenons enthalten. Die mitgeteilten Versuchsergebnisse sind also mit der für die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ zunächst aufgestellten Strukturformel (III) durchaus in Einklang zu bringen und sprechen für die Auffassung, daß die Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ im Sinne einer Diels-Alderschen Synthese in der oben angegebenen Weise aus zwei Molekülen von zunächst gebildetem Diphensuccinden-(10)-dion-(9, 12) entsteht.

Die Versuche werden fortgesetzt und ergänzt.

Beschreibung der Versuche.

Die Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ wurde nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ durch Dehydrierung von Diphensuccindandion-(9,12) mit Selenigsäureanhydrid dargestellt.

Spaltung der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit alkoholischer Kalilauge.

10 g feinstgepulverte rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ wurden in kleinen Gaben in 300 ccm auf dem Wasserbad erwärmt 10-proz. alkohol. Kalilauge eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich alsbald schokoladenbraun, schließlich braunschwarz, und nach einige Minuten währendem Sieden der Mischung war die rote Verbindung nahezu vollkommen aufgenommen worden. Die tiefdunkle Lösung wurde zur Entfernung etwa noch vorhandener ungelöster Teilchen der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ durch eine Nutsche filtriert, das klare Filtrat mit 1000 ccm kaltem Wasser verdünnt⁸⁾ und die nunmehr aufgehelle, orangegelbe Flüssigkeit mit 100 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedenen orangegelben Flocken wurden abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und 2-mal mit Sodalösung ausgekocht, wobei im Durchschnitt höchstens 2–2.5 g eines rötlichen Pulvers (a) ungelöst zurückblieben. Die von diesem abgesaugte sodaalkalische Lösung ließ bei vorsichtigem Ansäuern mit Salzsäure gelbe Flocken fallen, die abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und auf Ton getrocknet wurden (b). Ausb. im Durchschnitt 8.4 g.

Zur Reinigung wurden die Flocken (b) mit Benzol übergossen und langsam wenig, aber so viel Methanol zugefügt, bis alles gelöst war. Beim langsamen Abdestillieren der Lösungsmittel schieden sich zunächst wenige rote, schön ausgebildete, nicht glänzende Krystallchen ab, deren Menge sich unter heftigem Stoßen der Flüssigkeit bald vermehrte. Erhalten wurden durchschnittlich 3.5 g. Das Filtrat von diesen lieferte nach weiterem Einengen im Durchschnitt noch weitere 1.3 g gelbe Krystallchen (c). Sowohl die roten als auch die gelben Krystallchen schmolzen bei etwa 320°; Mischschmelzpunkt ebenfalls etwa 320°. Beide Krystallisationen wurden in wenig Chloroform gelöst und die filtrierte Lösung mit Benzol versetzt. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wurden gelbe Nadeln oder Tafeln vom Schmp. 343–344° erhalten.

5.313, 4.536 mg Sbst.: 15.415, 13.120 mg CO_2 , 1.94, 1.60 mg H_2O .

$C_{31}H_{18}O_5$. Ber. C 79.12, H 3.86.

$C_{31}H_{20}O_5$. Ber. „ 78.79, „ 4.27.

Gef. „ 79.13, 78.88, „ 4.09, 3.95.

Die Dicarbonsäure (IV—VIII) löste sich leicht in Äthanol, Methanol, Eisessig, Aceton, Essigester und Chloroform, schwerer in kaltem Benzol und

⁸⁾ Aus konz. Lösung fällt das Reaktionsprodukt auf Zusatz von Salzsäure nicht in flockiger, sondern in zusammengeballter, schmieriger Form aus.

Toluol. Von Natronlauge, Sodalösung und Ammoniakflüssigkeit wurde sie leicht mit orangeroter Farbe aufgenommen und fiel aus diesen Lösungen auf Zusatz von Mineralsäuren unverändert wieder aus.

Die Mutterlauge der Krystallisation (c) lieferte beim vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels ein in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht lösliches, sprödes Harz, das von Eisessig vollständig und mit roter Farbe aufgenommen wurde. Diese Lösung setzte nach längerem Stehenlassen orangefarbene und gelbe Krystallchen ab, die nach häufigem Umkristallisieren aus Chloroform-Benzol gelbe Nadelchen der eben beschriebenen Dicarbonsäure vom Schmp. 343—344° gaben.

Der von kochender Sodalösung nicht gelöste Anteil (a) wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig in orangefarbene, äußerlich an Azobenzol erinnernde Blättchen vom Schmp. 312—313.5° erhalten.

5.301, 5.040 mg Sbst.: 15.885, 15.045 mg CO₂, 1.92, 1.81 mg H₂O.

C₃₁H₁₈O₄. Ber. C 81.91, H 3.99. Gef. C 81.73, 81.41, H 4.05, 4.02.

Die Verbindung ging bei kurzer Einwirkung von alkohol. Kalilauge vollkommen in Lösung und fiel beim sofort anschließenden Ansäuern der Lösung mit Salzsäure unverändert wieder aus. Bei 15 Min. langem Erwärmen der Lösung der Verbindung in alkohol. Kalilauge wurde sie dagegen in eine in Sodalösung lösliche Verbindung übergeführt. Die Untersuchung der Verbindung C₃₁H₁₈O₄ vom Schmp. 312—313.5° und ihrer Umwandlungsprodukte ist noch nicht abgeschlossen.

Dimethylester C₃₃H₂₄O₅ der Dicarbonsäure C₃₁H₂₀O₅
vom Schmp. 343—344°.

In die auf dem Wasserbade siedende Lösung von 1 g der Dicarbonsäure C₃₁H₂₀O₅ in 70 ccm Methanol wurde getrockneter Chlorwasserstoff 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. eingeleitet. Das heiße Filtrat schied beim Erkalten kleine orangefarbene Krystalle ab, deren Menge durch weiteres Einengen der Flüssigkeit vermehrt werden konnte. Nach häufigem Umkristallisieren aus siedendem Methanol wurden orangefarbene Stäbchen vom Schmp. 216° erhalten, die sich nicht in wässr. Soda- und Alkalilösung lösten.

4.904, 5.091 mg Sbst.: 14.180, 14.735 mg CO₂, 1.99, 2.05 mg H₂O.

C₃₂H₂₂O₅. Ber. C 78.98, H 4.56.

C₃₃H₂₂O₅. Ber. „, 79.49, „, 4.45.

C₃₃H₂₄O₅. Ber. „, 79.17, „, 4.84.

Gef. „, 78.86, 78.94, „, 4.54, 4.51.

Die Verbrennung gibt keinen Aufschluß über die Zahl der in dem Ester enthaltenen Methoxylgruppen. Da der Ester einen über dem Siedepunkt der konz. Jodwasserstoffsäure liegenden Schmelzpunkt (216°) besitzt und sich in letzterer nur sehr schwer löst, wurde er bei der Methoxylgruppenbestimmung nach Zeisel nur unvollkommen angegriffen. Das Zersetzungskölbchen enthielt daher nach der Analyse ein Gemisch der bei 343—344° schmelzenden Säure und des unzersetzten, bei 216° schmelzenden Esters, dem die Säure mit Sodalösung entzogen werden konnte.

Deshalb wurde die Methoxylbestimmung in Gegenwart von Phenol nach den Angaben von F. Weishut⁶⁾ vorgenommen. Die Substanz wurde in 3.0 g

geschmolzenem Phenol gelöst und mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7) erhitzt.

Ohne Phenol: 0.159 g Sbst.: 0.0166 g AgJ. Mit Phenol: 0.1518 g Sbst.: 0.1284 g AgJ.

$C_{32}H_{22}O_5$. Ber. OCH_3 6.4.

$C_{33}H_{24}O_5$. Ber. „ 12.4.

Gef. „ 1.4 (ohne Phenol). Gef. OCH_3 11.2 (mit Phenol).

5.6-Diphenyl-chrysofluorenon (IX.).

Die Lösung von 200 mg der Dicarbonsäure $C_{31}H_{20}O_5$ vom Schmp. 343 bis 344^0 in 15 ccm Chinolin wurde mit 1 g Naturkupfer C versetzt und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die allmählich grünlichbraun gewordene Flüssigkeit wurde abgekühlt, mit Äther versetzt und vom Kupfer durch Filtration in einen Scheidetrichter befreit. Nach dem Übersättigen mit 25-proz. Salzsäure wurde das Filtrat so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis dieser farblos blieb. Die vereinigten Ätherauszüge wurden nacheinander mit Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschen, dann mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und vom Äther durch Destillation befreit. Es hinterblieb ein orangeroter krystalliner Rückstand.

Dieser wurde zur Reinigung in ganz wenig Essigester aufgenommen, in dem er sich leicht löste. Die filtrierte Lösung schied auf Zusatz von Methanol das 5.6-Diphenyl-chrysofluorenon in feinen, seideglänzenden, orangefarbenen Nadeln ab, die nach einigen Minuten abgesaugt und mit kaltem Methanol nachgewaschen wurden. Sie schmolzen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester unter Zusatz von Methanol scharf bei $247.5-248.5^0$. Ausb. bis 92% der Theorie.

5.302, 4.393 mg Sbst.: 17.710, 14.665 mg CO_2 , 2.28, 1.90 mg H_2O .

$C_{29}H_{18}O$. Ber. C 91.07, H 4.75. Gef. C 91.19, 91.04, H 4.81, 4.84.

Alkalischmelze des 5.6-Diphenyl-chrysofluorenons (IX.).

In die in einem kleinen Nickeltiegel im Metallbade auf $320-330^0$ erhitzte Schmelze von 20 g Kaliumhydroxyd und 2 ccm Wasser wurden unter dauerndem Umrühren nach und nach in kleinen Gaben 300 mg Diphenyl-chrysofluorenon eingetragen, wobei vor jedem neuen Zusatz gewartet wurde, bis die vorher zugefügte Menge aufgenommen worden war. Nach etwa 30 Min. war die Reaktion beendet. Auf der Schmelze schwamm in geringer Menge ein Öl, das beim Abkühlen zu einem spröden Harz erstarrte, aber beim Behandeln der Schmelze mit heißem Wasser ebenfalls in Lösung ging. Die heiße Lösung der Schmelze wurde filtriert und noch heiß mit konz. Salzsäure übersättigt. Die in grauweißen Flocken abgeschiedene Säure wurde nach einiger Zeit abgesaugt und mit Wasser gründlich gewaschen. Sie wog nach dem Trocknen 300 mg, sah bräunlichgrau aus und löste sich ohne Rückstand in heißer Sodalösung. Die Lösung der Säure in Äthanol wurde einige Zeit am Rückflußkühler mit Sorboid II gekocht, und das heiße, farblose Filtrat mit heißem Wasser bis zur milchigen Trübung versetzt. Nach einmaligem Aufkochen der Mischung schieden sich farblose, glänzende Blättchen ab, die unter dem Mikroskop federartige Struktur zeigten und trotz häufigem Umkristallisieren unscharf bei $238-243^0$ schmolzen. Wahrscheinlich lag ein Gemisch der beiden isomeren 1.2.3-Triphenyl-naphthalincarbonsäuren (X u. XI) vor (s. o.).

4.024 mg Sbst.: 12.845 mg CO_2 , 1.75 mg H_2O .

$C_{29}H_{20}O_2$. Ber. C 86.96, H 5.04. Gef. C 87.06, H 4.87.

1.2.3-Triphenyl-naphthalin (XII.).

Die Lösung von 250 mg der bei der Alkalischmelze des 5.6-Diphenyl-chrysofluorenons 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 geblümtem 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 Umkristallieren aus Äthanol das 1.2.3-Triphenyl-naphthalin in schneeweissen Nadelchen vom Schmp. 152—153.5°.

5.410 mg Sbst.: 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. Bergmann⁵⁾ dargestellten 1.2.3-Triphenyl-naphthalin lag bei 152.5—154°.

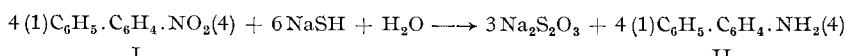
369. Kurt Brand und Hans Werner Stephan: Über das 9.12-Bis-(*p*-diphenylyl)-diphensuccindien-(9.11) (XVIII. Mitteil. über Verbindungen der Diphensuccinden-Reihe)*).

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

(Eingegangen am 20. November 1939.)

9.12-Diphenyl-diphensuccindien-(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)-diphen-succindien-(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-diphensuccindiene-(9.11) kennenzulernen, wurde das 9.12-Bis-(*p*-diphenylyl)-diphensuccindien-(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 Natriumsulfhydrat³⁾ 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].