

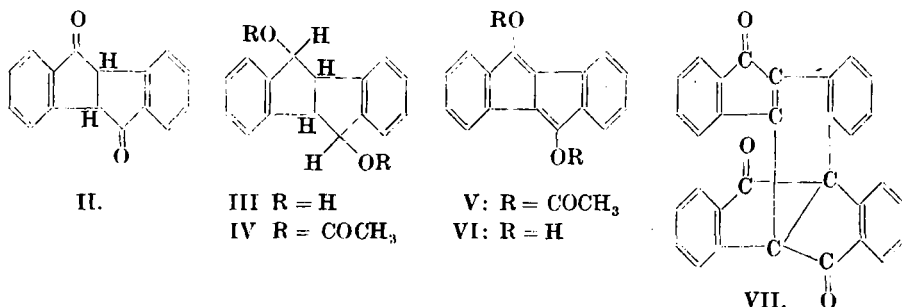
66. Kurt Brand und Wolfgang Hennig: Über einige Abkömmlinge des Diphensuccindandions-(9.12), XIX. Mitteil. über Verbindungen der Diphensuccindenreihe*).

[Aus dem Pharmazeut.-chemischen Institut der Philipps-Universität, Marburg/Lahn.]
(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 24. Oktober 1944.)

Bei Versuchen zur Darstellung des noch unbekannten, für die Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Konstitution organischer Verbindungen wichtigen Diphensuccindadiens-(9.11), dessen bekannte 9.12-substituierten Abkömmlinge alle farbig sind, wurden folgende für weitere in Aussicht genommene Versuche z.Tl. als Ausgangs- bzw. Zwischenstoffe in Frage kommenden Verbindungen gewonnen: Diphensuccindandiol-(9.12) und dessen beide isomere Diacetate, eine Verbindung $C_{32}H_{22}O$, 9.12-Dichlor-diphensuccindan, 9.12-Dimethoxydiphensuccindan, 9.12-Bis-[dimethylamino]-diphensuccindan und dessen Di-jodmethyleat.

Alle bekannten 9.12-substituierten Abkömmlinge des Diphensuccindadiens-(9.11) (I) sind farbig¹⁾. Das Diphensuccindandien-(9.11) (XIV) selbst ist noch nicht bekannt. Da dieser Kohlenwasserstoff für unsere Kenntnis von den Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe chemischer Verbindungen von einiger Bedeutung ist, haben wir Versuche zu seiner Darstellung angestellt. Wenn diese — wie auch frühere — noch nicht das gewünschte Ergebnis hatten, so führten sie doch zu einigen neuen Abkömmlingen des Diphensuccindandions-(9.12) (II), die als Ausgangsstoffe oder auch als Zwischenstufen für das gesuchte Diphensuccindandien-(9.11) in Frage kommen. Da die Untersuchung für einige Zeit unterbrochen werden muß, soll schon jetzt über die Ergebnisse berichtet werden.

Als geeignet für die Darstellung des Diphensuccindadiens-(9.11) erscheint das Diphensuccindandiol-(9.12) (III). Dieses konnte durch Hydrierung von Diphensuccindandion-(9.12) (II) mit Aluminiumisopropylat nach H. Meerwein²⁾ und W. Ponndorf³⁾ in der von H. Lund⁴⁾ empfohlenen Form erhalten werden.



ten werden. Von den zu erwartenden isomeren Diolen III wurde bisher nur eine Form gefaßt; sie schmilzt bei 174°.

*) XVIII. Mitteil.: K. Brand u. H. W. Stephan, B. 72, 2175 [1939].

1) Literatur s. XVIII. und vorangehende Mitteilungen.

2) H. Meerwein u. R. Schmidt, A. 444, 221 [1925]; Journ. prakt. Chem. [2] 147, 211 [1937].

3) Ztschr. angew. Chem. 39, 138 [1926].

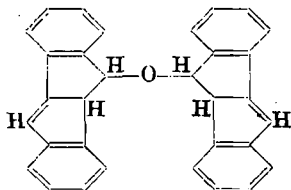
4) B. 70, 1520 [1939].

Wohl aber gelang es, zwei Diphensuccindandiol-(9.12)-diacetate (IV) zu gewinnen. Das Diacetat IV vom Schmp. 139° wurde aus dem Diol III mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Das bei 168—169° schmelzende Diacetat IV konnte in geringer Menge aus den bei der Herstellung von Diphensuccindandiol-(9.12) (III) anfallenden, nicht krystallisierenden Rückständen nach ihrer Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat abgetrennt werden.

Sowohl das bei 139° als auch das bei 168° schmelzende Diphensuccindandiol-(9.12)-diacetat wurde in Eisessig- und in Essigsäureanhydridlösung durch Selenodioxyd nicht verändert, in Nitrobenzollösung aber nicht zum erwarteten Diacetat des 9.12-Dioxy-diphensuccindadiens-(9.11) (V), sondern zu der früher beschriebenen⁵⁾, durch Dehydrieren von Diphensuccindandion-(9.12) (II) erhaltenen, roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ (VII) vom Schmp. 284° dehydriert. Man darf annehmen, daß zunächst das Diacetat des 9.12-Dioxy-diphensuccindadiens-(9.11) (V) gebildet wird. Dieses geht in 9.12-Dioxy-diphensuccindadien-(9.11) (VI), also in die Dienolform des Diphensuccindandions-(9.12) (II) über, welches zu der roten Verbindung VII dehydriert wird. Auch dieser Versuch zeigt, daß die Neigung des Diphensuccindandions-(9.12) (II) und diesem nahestehender Verbindungen zur Bildung der Verbindung VII sehr groß ist.

Ein Ersatz von Selenodioxyd durch Quecksilber(II)-acetat hatte keinen Erfolg.

Alle Versuche, von dem Diphensuccindandiol-(9.12) (III) durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser unmittelbar zum Diphensuccindadien-(9.11) zu gelangen, schlugen bisher fehl; sie werden später fortgesetzt. Beim Kochen des Diols III mit frisch entwässertem Kupfersulfat unter Zusatz von etwas Propionsäure in Xylollösung⁶⁾ entstand eine in farblosen, bei 222° schmelzenden Nadeln krystallisierende Verbindung, die im filtrierten UV-Licht stark blaue Fluorescenz zeigte. Die Analyse und die Mol.-Gew.-Bestimmung derselben stimmten auf die Formel $C_{32}H_{22}O$; vielleicht hat die Verbindung die Strukturformel VIII. Dem Diol III würde in diesem Falle 1 Mol. Wasser unter Bildung von 9-Oxy-diphensuccinden-(11) entzogen und 2 Mol. des letztgenannten würden dann ätherartig miteinander zur Verbindung VIII verknüpft worden sein.



VIII.

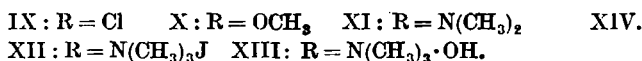
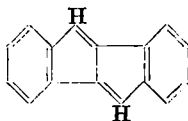
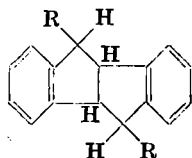
Von Thionylehlorid wurde Diphensuccindandiol-(9.12) (III) glatt in das 9.12-Dichlor-diphensuccindan (IX) vom Schmp. 138° verwandelt. Aus diesem konnte mit Natriummethylat 9.12-Dimethoxy-diphensuccindan (X) gewonnen werden, dessen Darstellung aus Diphensuccindandiol-(9.12) (III) bisher weder mit Diazomethan, noch mit Methyljodid und Kaliumcarbonat oder Silberoxyd, noch mit Dimethylsulfat gelang.

Beim Kochen mit äthylalkoholischer Natriumacetat-Lösung gibt das 9.12-Dichlor-diphensuccindan (IX) zwar beide Chloratome ab, aber statt des erwarteten Diphensuccindadiens-(9.11) (XIV) wurde ein braunes Harz — vielleicht ein Polymeres oder Umwandlungsprodukt von XIV — erhalten, das bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Von nicht besonders getrocknetem Pyridin und Chinolin wurde das 9.12-Dichlor-diphensuccindan nicht verändert; es krystallisierte aus der erkalteten Pyridinlösung in durchsichtigen großen Rhomben aus. Wohl aber verlor es bei 16-stdg. Kochen mit

⁵⁾ K. Brand, W. Gabel u. H. Ott, B. **69**, 2504 [1936]; K. Brand u. H. W. Stephan, B. **72**, 2168 [1939].

⁶⁾ J. C. Eck u. E. W. Hollingsworth, Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 2986 [1941] (C. 1942 I, 2652).

über festem Kaliumhydroxyd getrocknetem Pyridin Chlorwasserstoff. Aber auch hierbei entstand nicht das erwartete Diphensuccindadien-(9.11), sondern



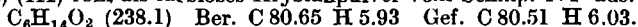
eine violettbraune, pulvrige Masse — wahrscheinlich ebenfalls ein Polymeres oder Umwandlungsprodukt von XIV —, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Beim Erhitzen des 9.12-Dichlor-diphensuccindans (IX) mit alkohol. Dimethylamin-Lösung im Einschlußrohr auf 100° wurde das 9.12-Bis-[dimethylamino]-diphensuccindan-dihydrochlorid in farblosen hygroskopischen Nadeln vom Schmp. 190° erhalten. Seine Base (XI) bildet farblose, nahezu quadratische Tafeln vom Schmp. 81.5° und gibt mit Goldchloridchlorwasserstoffsäure ein gut krystallisierendes Salz, während ihr Salz mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure bisher keine Krystallisationsneigung zeigte. In äther. Lösung addierte die Base Methyljodid, doch konnte die entstandene hygroskopische Verbindung, die wohl der Formel XII entspricht, noch nicht analysenrein erhalten werden. Der Versuch des Hofmannschen Abbaus zu XIV muß daher auf eine spätere Zeit verschoben werden.

Beschreibung der Versuche.

Diphensuccindandiol-(9.12)(III).

In einem Rundkolben, der einen von A. Hahn⁷⁾ empfohlenen, mit Methanol gefüllten Fraktionieraufsatz trug, so daß das bei der Reaktion entstehende Aceton abdestillierte und das Isopropanol zurückfloß, wurden 15 g Diphensuccindandion-(9.12) (II) mit 250 ccm Aluminiumpropylat-Lösung (30 g Aluminium in 400 ccm Isopropanol) so lange schwach erhitzt, bis nach 72 Stdn. in dem Destillat Aceton weder mit Nitroprussidnatrium noch mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin nachweisbar war. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Wasser gegossen und auf dem Wasserbad unter Ergänzung des verdampfenden Wassers so lange erhitzt, bis kein Geruch von Isopropanol mehr wahrgenommen wurde. Nun wurde zur Trockne eingeeengt und der Rückstand im Soxhlet-Apparat mit Methylenechlorid ausgezogen. Aus der angereicherten Methylenechloridlösung schied sich das Diphensuccindandiol-(9.12) (III) rein als farbloses Krystallpulver vom Schmp. 174° aus.



In Methanol und Athanol leicht löslich; krystallisiert aus sehr konz. Lösung langsam in großen, farblosen, durchsichtigen Krystallen. Auch in den meisten anderen organ. Lösungsmitteln gut löslich, weniger gut in Benzol; Fluorescenz⁸⁾ blau.

Bei einem anderen Ansatz wurden 30 g Diphensuccindandion-(9.12) (II) mit 800 ccm Aluminiumisopropylat-Lösung (aus 60 g Aluminium) 180 Stdn., wie oben beschrieben, behandelt. Das mit Wasser versetzte Reaktionsgemisch wurde mehrmals zur Trockne gedampft und 3mal mit Methanol + Essigester ausgekocht. Erhalten 14 + 5 + 2 g = 21 g Diol vom Schmp. 174°.

⁷⁾ B. 43, 419 [1910].

⁸⁾ Unter der Analysenquarzlampe beobachtet; Diphensuccindandion-(9.12) zeigt keine wahrnehmbare Fluorescenz.

Diphensuccindandiol-(9.12)-diacetate (IV).

a) Die bei 1-stdg. Kochen von 2 g Diphensuccindandiol-(9.12) (III) mit 2 g geschmolzenem Natriumacetat und 16 ccm Essigsäureanhydrid entstandene Masse schied auf Zusatz von Wasser Krystalle ab. Farblose Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 139°; Ausb. 80% der Theorie.

$C_{26}H_{18}O_4$ (322.1) Ber. C 74.51 H 5.63 Gef. C 74.45 H 5.76.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich; Fluorescenz^{a)} blau.

b) Die bei der Herstellung von Diphensuccindandiol-(9.12) (III) anfallende Methylenchlorid-Mutterlauge hinterließ beim Einengen ein Harz. 2 g hiervon wurden mit 2 g Natriumacetat und 16 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. gekocht. Aus der rötlichen Mischung schieden sich beim allmählichen Zusatz von wenig Wasser — bei stärkerem Wasserzusatz fielen harzige Stoffe aus — wenig nahezu farblose Krystalle ab, die aus verd. Äthanol umkrystallisiert wurden; Schmp. 168—169°. Fluorescenz blau; Ausb. 0.2 g, je nach der Zusammensetzung des Harzes wechselnd.

$C_{26}H_{18}O_4$ (322.1) Ber. C 74.51 H 5.63 Gef. C 74.43 H 5.67.

Auch dieses Diacetat ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Der Misch-Schmelzpunkt der beiden Diacetate lag bei 121°.

Versuche zur Dehydrierung der Diacetate der Diphensuccindandiole-(9.12) (IV).

a) Diacetat vom Schmp. 139°: 1.) Die Lösung von 0.8 g Diacetat IV in 10 ccm Essigsäureanhydrid wurde mit 0.23 g Selendioxyd 3 Stdn. erhitzt, wobei sich etwas schwarzes Selen abschied und Geruch nach Selenwasserstoff auftrat. Aus der Lösung konnte aber nur unverändertes Diacetat vom Schmp. 134° erhalten werden. 2.) Die Lösung von 0.5 g Diacetat IV in 10 ccm Nitrobenzol^{a)} wurde mit 0.5 g Selendioxyd 10 Stdn. gekocht und dann das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen. Dem abfiltrierten Rückstand wurde zunächst mit siedendem Methanol eine rötliche, nicht krystallisierende Verbindung entzogen und der in Methanol unlösliche Rest mit Benzol ausgekocht. Es hinterließ rotes Selen; aus der Benzollösung schieden sich rote Nadeln der von K. Brand und Mitarbeitern^{b)} beschriebenen Verbindung VII vom Schmp. 282—284° ab.

b) Diacetat vom Schmp. 168°: 1.) Die mit wenigen Tropfen Essigsäureanhydrid versetzte Lösung von 0.2 g Diacetat IV und 0.1 g Selendioxyd in 5 ccm Eisessig schied zwar nach 10-stdg. Kochen etwas rotes Selen ab, das Diacetat war aber nicht dehydriert worden. Dasselbe Ergebnis hatte 5-stdg. Kochen von 0.35 g Diacetat und 0.25 g Selendioxyd in 10 ccm Essigester. 2.) Die Lösung von 0.35 g Diacetat und 0.35 g Selendioxyd in 20 ccm Nitrobenzol wurde 5 Stdn. gekocht, dann das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und der Kolbeninhalt ausgeäthert. Der Ätherauszug hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers außer wenig rotem Selen Krystalle des unveränderten Diacetats sowie orangefarbene Flocken. Der in Äther nicht gelöste Rückstand bestand im wesentlichen aus der bei 284° schmelzenden roten Verbindung VII.

Darstellung der Verbindung VIII aus Diphensuccindandiol-(9.12) (III).

Die Lösung von 2 g Diphensuccindandiol-(9.12) in 40 ccm Xylol wurde mit 4 g frisch entwässertem Kupfer(II)-sulfat und 2 Tropfen Propionsäure^{a)} 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die noch heiße, rotbraune Lösung vom Sulfat abfiltriert. Das bei 36 bis 37°/20—22 Torr auf 2 ccm eingeeengte rotbraune Filtrat schied beim Erkalten farblose, nadelförmige Krystalle aus, die aus Essigester umkrystallisiert wurden. Sie schmolzen bei 222° unter Gelbfärbung; Fluorescenz^{a)} stark violettblau.

$C_{32}H_{22}O$ (422.2) Ber. C 90.95 H 5.25 Gef. C 90.76 H 5.31.

9.3 mg Sbst. in 134.4 mg Campher: $\Delta = 6.64^\circ$. Ber. Mol.-Gew. 422 Gef. Mol.-Gew. 416.

Die von den bei 222° schmelzenden Nadeln abgetrennte Mutterlauge lieferte mit Cyclohexan ockerfarbene, nicht krystallisierende Flocken.

9.12-Dichlor-diphensuccindan (IX).

Beim Eintragen von 10 g fein gepulvertem Diphensuccindandiol-(9.12) (III) in 12.5 g frisch destilliertes Thionylchlorid entstand zunächst eine klare Lösung, aus der sich später, besonders nach Entfernung des überschüss. Thionylchlorids mit Äthanol (Methanol ist weniger geeignet, da es schmierige Produkte gibt), das 9.12-Dichlor-diphensuccindandiol-(9.12) (IX) abgetrennt wurde.

^{a)} Das bei diesem und dem Versuch b) verwandte Nitrobenzol war vorher 2 Stdn. mit Selendioxyd gekocht und dann mit Wasserdampf destilliert worden.

cindan als weißes krystallines Pulver abschied. Dieses wurde abgesaugt, mit wenig Äthanol nachgewaschen, mit 100 ccm verd. wäßr. Natriumcarbonat-Lösung angeschüttelt und auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Äthanol umkrystallisiert; Schmp. 138°. Fluorescenz⁸⁾ blau; Ausb. 8 g (64% d.Th.).

$C_{16}H_{12}Cl_2$ (275.0) Ber. Cl 25.79 Gef. Cl 25.80, 25.75.

9.12-Dimethoxy-diphensuccindan (X).

Alle Versuche, das Diphensuccindandiol-(9.12) (III) mit nach den Angaben von B. Eistert¹⁰⁾ bereitetem Diazomethan zu methylieren, schlugen trotz Wechsels der Bedingungen fehl; neben Polymethylen wurde unverändertes Diol III zurückerhalten. Auch mit Methyljodid lieferte das Diol III weder in Ggw. von Kaliumcarbonat noch von Silberoxyd beim Erhitzen im offenen Gefäß oder im Einschlußrohr den gesuchten Dimethyläther X. Dasselbe negative Ergebnis hatten Versuche mit Dimethylsulfat.

Wohl aber konnte der Dimethyläther X folgendermaßen erhalten werden: Die Lösung von 2 g 9.12-Dichlor-diphensuccindan (IX) in 20 ccm absol. Methanol wurde mit 13.8 ccm Natriummethylat-Lösung (= 0.2665 g Natrium) 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das von Natriumchlorid und Spuren brauner Flocken abgetrennte Filtrat wurde bei 40%/40 Torr vom Methanol befreit und das 9.12-Dimethoxy-diphensuccindan (X) aus heißem Äthanol umkrystallisiert. Schmp. 86°; Fluorescenz⁸⁾ blau.

$C_{18}H_{18}O_2$ (266.1) Ber. C 81.16 H 6.82 Gef. C 80.78 H 6.90.

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 9.12-Dichlor-diphensuccindan (IX).

a) Mit Natriumacetat: 1.) Bei 4-stdg. Kochen der Lösung von 0.5 g IX und 0.5 g kryst. Natriumacetat in 10 ccm Äthanol entstand ein Harz. 2.) Die Lösung von 0.3706 g IX und 4 g Natriumacetat wurde 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht und mit Wasser stark verdünnt. Das ausgeschiedene Harz wurde abfiltriert und gut ausgewaschen. In dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat wurden die Chlor-Ionen titrimetrisch bestimmt; das Chlor war praktisch quantitativ abgespalten worden.

b) Mit Pyridin oder Chinolin: 1.) 9.12-Dichlor-diphensuccindan blieb beim Behandeln mit nicht besonders getrocknetem käuflichem Pyridin unverändert und krystallisierte beim Erkalten der Pyridinlösung in sehr großen Rhomben aus. Wie käufliches Pyridin verhielt sich käufliches Chinolin. 2.) Bei 16-stdg. Kochen der Lösung von 1 g IX in 10 ccm über festem Kaliumhydroxyd getrocknetem Pyridin entstand eine nicht krystallisierende, violettbraune, pulvrige Masse.

9.12-Bis-[dimethylamino]-diphensuccindan (XI).

5.5 g 9.12-Dichlor-diphensuccindan (IX) wurden mit 8.1 g = 12 ccm 33-proz. Äthylalkohol. Dimethylamin-Lösung und 8 ccm absol. Alkohol 6 Stdn. im Einschlußrohr auf 100° erwärmt. Die entstandene klare, bräunliche Lösung wurde zur Entfernung des überschüss. Dimethylamins mit 10 ccm 2-proz. Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das nach dem Abkühlen des Destillationsrückstands abgeschiedene braune Öl wurde in Äther aufgenommen. In die mit Natriumsulfat gut getrocknete äther. Lösung wurde durch konz. Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Sofort schied sich salzsaures 9.12-Bis-[dimethylamino]-diphensuccindan ölig ab. Nach Klärung der Flüssigkeit wurde von dem öligen Bodensatz abgegossen, der auf Zusatz von wenig absol. Äthanol krystallisierte. Aus wenig Äthanol schwach hygroskopische, flache, farblose Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Schmp. 190° (Zers.); Ausb. 1.2 g. Aus der vom Hydrochlorid abgegossenen äther. Flüssigkeit wurde etwas unverändertes 9.12-Dichlor-diphensuccindan vom Schmp. 138° erhalten.

Bei tropfenweisem Zusatz von 0.1 n NaOH zur wäßr. Lösung von salzsaurem 9.12-Bis-[dimethylamino]-diphensuccindan schied sich das Amin XI zunächst in öligen Tröpfchen, die nach und nach zu flachen, nahezu gleichseitigen, schiefwinkligen Tafeln vom Schmp. 81.5° erstarrten, ab. Die Verbindung zeigt unter der Analysenquarzlampe keine wahrnehmbare Fluorescenz, aber braungelbe Farbe.

$C_{20}H_{24}N_2$ (292.2) Ber. C 82.15 H 8.30 N 9.59
Gef. " 82.05, 82.16 " 8.31, 7.88 " 9.41, 9.33.

Goldchlorid-chlorwasserstoffsäures 9.12-Bis-[dimethylamino]-diphensuccindan: Der beim Versetzen der Lösung von 9.12-Bis-[dimethylamino]-diphensuccindan-hydrochlorid in wenig Wasser mit Goldchlorid-chlorwasserstoffsäure ent-

¹⁰⁾ Angew. Chemie 54, 130 [1941].

standene pulverige Niederschlag wurde aus Wasser unter Zusatz von wenig Aceton umkrystallisiert. Gelbe 6-seitige Tafeln; Schmp. (Aufblähen und Schwärzung) 192°.

$C_{20}H_{24}N_2Cl_3Au_2$ (970.3) Ber. Au 40.65 Gef. Au 40.86, 40.59.

Di-jodmethylat des 9.12-Bis-[dimethylamino]-diphensuccindans(XII): Die äther. Lösung von 9.12-Bis-[dimethylamino]-diphensuccindan (XI) schied auf Zusatz von Methyljodid einen gelben hygroskop. Niederschlag ab, der bisher noch nicht vollkommen rein und wasserfrei erhalten werden konnte (Jodgeh. zu niedrig).

$C_{22}H_{30}N_2J_2$ (576.1) Ber. J 44.07 Gef. 43.15.

67. Kurt Brand und Wolfgang Hennig: Über 9.12-substituierte Abkömmlinge des Diphensuccindadiens-(9.11), XX. Mitteil. über Verbindungen der Diphensuccindenreihe*).

[Aus dem Pharmazeut.-chemischen Institut der Philipps-Universität, Marburg/Lahn.]
(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 24. Oktober 1944.)

Eine Wiederholung der Reduktion von 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-(9.11) mit mehr Zinkstaub und bei längerer Reduktionsdauer als bei früheren Versuchen ergab in Übereinstimmung mit der Theorie ein vollkommen farbloses Diphensuccinden-(10), das mit konz. Schwefelsäure für sich allein nur ganz schwache, in Gegenwart von Alkohol aber gar keine Halochromie zeigte. Bei kürzerer Reduktionsdauer mit weniger Zinkstaub wurden zwar chlorfreie, aber noch braun gefärbte Mischungen, wohl von Diphensuccinden-(10) mit dem gesuchten Diphensuccindadien-(9.11) erhalten. Die Dehydrierung des 9.12-Dimethoxy-diphensuccindans zum 9.12-Dimethoxy-diphensuccindadien-(9.11) gelang noch nicht. 9-Chlor-12-alkoxy-diphensuccindadiene-(9.11) wurden von Zinkstaub in absol. alkohol. Lösung nur bis zu farbigen 9-Alkoxy-diphensuccindadienen-(9.11), in 90-proz. Alkohol aber bis zum farblosen Diphensuccindanon-(9) reduziert.

Diphensuccindandion-(9.12) (I) gibt mit Phosphorpentachlorid 9.9.12.12-Tetrachlor-diphensuccindan (II), welches unter dem Einfluß von Natriumacetat zwei Mol. Chlorwasserstoff abgibt und in 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-(9.11) (III) übergeht¹⁾. Dieses geht bei der Reduktion mit Zinkstaub in Äthylalkohol unter Zusatz von etwas Quecksilber(II)-chlorid in Diphensuccinden-(10) (V) über. Dieser Kohlenwasserstoff sollte farblos sein, doch wurde er früher in blaßgelben Blättchen erhalten¹⁾. Eine Wiederholung der früheren Versuche ergab, daß Diphensuccinden-(10) in farblosen Kristallen vom Schmp. 210° entsteht, wenn man den Zinkstaub genügend lange auf die Chlorverbindung III einwirken läßt. Die früher erhaltenen blaßgelblichen Präparate färbten konz. Schwefelsäure grün, Äthanol und konz. Schwefelsäure rot. Diese Farbreaktionen dürften durch die infolge unvollständiger Reduktion in diesen Präparaten noch vorhandenen Spuren farbiger Stoffe verursacht worden sein, denn bei dem jetzt erhaltenen farblosen Diphensuccinden-(10) blieben diese Farbreaktionen — bis auf eine blaßgelbgrüne Färbung durch konz. Schwefelsäure allein — aus.

*) XIX. Mitteil.: K. Brand u. W. Hennig, s. vorstehende Mitteilung. Die Verbindungen der Diphensuccindenreihe werden von mir weiterhin bearbeitet. K. Brand.

¹⁾ K. Brand u. K. O. Müller, B. 55, 605 [1922]; K. Brand, K. O. Müller u. H. Kessler, B. 59, 1962 [1926].