

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.)

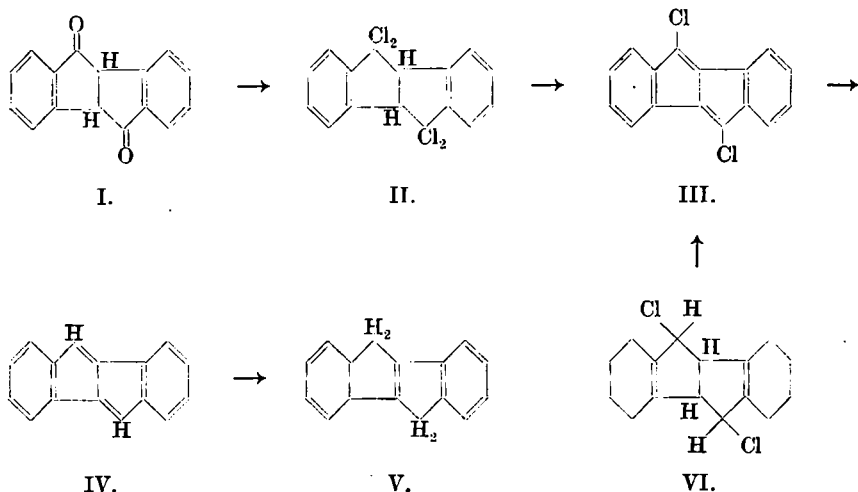
Eine Wiederholung der Reduktion von 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-(9.11) mit mehr Zinkstaub und bei längerer Reduktionsdauer als bei früheren Versuchen ergab in Übereinstimmung mit der Theorie ein vollkommen farbloses Diphensuccinden-(10), das mit konz. Schwefelsäure für sich allein nur ganz schwache, 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].

In den bei unvollständiger Reduktion mit Zinkstaub erhaltenen stärker bräunlichen Präparaten war Chlor mittels der Beilstein-Probe nicht nachweisbar. Sie müssen also einen farbigen Kohlenwasserstoff — möglicherweise das gesuchte Diphensuccindadien-(9.11) (IV) — enthalten. Diesen Farbträger durch chromatographische Adsorption abzutrennen, liegt nahe und soll später versucht werden.



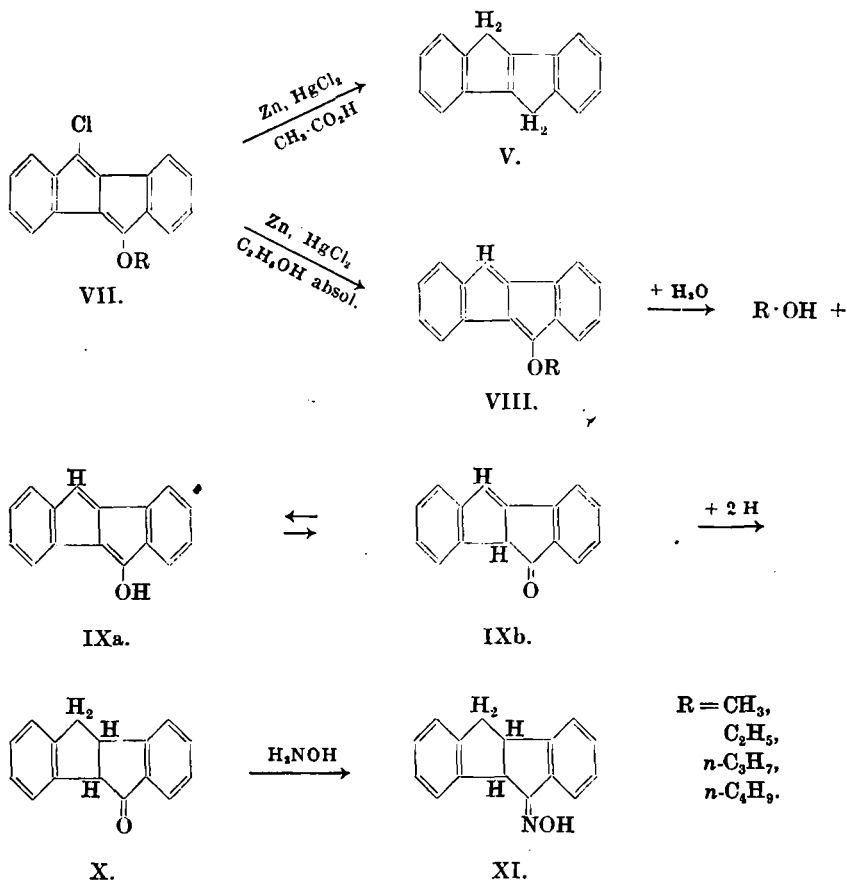
In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß im 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-(9.11) (III) beim Behandeln mit Natriumalkoholaten nur ein Chloratom durch einen Alkoxyrest ersetzt wird, daß also 9.12-Dialkoxy-diphensuccindadiene (III, Cl = OAlk.) auf diesem Weg nicht zu erhalten waren. Da jetzt das 9.12-Dimethoxy-diphensuccindan (VI, Cl = OCH₃) zugänglich ist, lag der Gedanke nahe, dieses durch Dehydrierung in 9.12-Dimethoxy-diphensuccindadien-(9.11) (III, Cl = OCH₃) überzuführen. Die Dehydrierung mit Seldioxid in Nitrobenzollösung hatte aber noch keinen Erfolg; es entstand nur ein bräunliches Harz. Auch 9.12-Dichlor-diphensuccindan (VI) konnte durch Seldioxid nicht zum 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-(9.11) (III) dehydriert werden. Die Versuche werden später fortgesetzt.

Die früher beschriebenen 9-Chlor-12-alkoxy-diphensuccindadiene-(9.11) (VII) sowie das neuerdings dargestellte 9-Chlor-12-*n*-butyloxy-diphensuccindadien-(9.11) (VII, R = *n*-C₄H₉) lösen sich in konz. Schwefelsäure mit sattvioletter Farbe, die allmählich in sattes Grün übergeht.

K. Brand und H. Keßler¹⁾ erhielten bei der Reduktion von 9-Chlor-12-methoxy- und 9-Chlor-12-äthoxy-diphensuccindadien-(9.11) (VII, R = CH₃ bzw. C₂H₅) mit Zinkstaub in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Quecksilber(II)-chlorid-Lösung durch Abspaltung von Chlor und der Alkoxygruppe sowie Anlagerung von Wasserstoff in 9.12-Stellung Diphensuccinden-(10) (V). In äthylalkoholischer Lösung wurde dagegen eine farbige, damals nicht näher

untersuchte Verbindung gewonnen. Die Wiederaufnahme dieser Versuche ergab, daß bei nicht zu langer Einwirkung von Zinkstaub auf die absolut äthylalkoholische Lösung von 9-Chlor-12-methoxy- und 9-Chlor-12-äthoxy-diphen-succindien-(9.11) (VII, R = CH₃ und C₂H₅) bei Gegenwart von etwas wäßriger Quecksilber(II)-chlorid-Lösung nur das Chlor durch Wasserstoff ersetzt wird, die Alkoxygruppe dagegen erhalten bleibt. Es entstanden die entsprechenden rotbraunen 9-Alkoxy-diphen-succindiene (VIII, R = CH₃ bzw. C₂H₅). Beide Verbindungen werden von konz. Schwefelsäure mit sattvioletter Farbe aufgenommen, die nicht wie bei den Chloralkoxyverbindungen (VII) in sattes Grün, sondern in Graublau übergeht.

Ein höchst überraschendes Ergebnis wurde erhalten, als die Reduktion von 9-Chlor-12-alkoxy-diphenysuccindadienen-(9.11) (VII, R = CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇,



und $n\text{-C}_4\text{H}_9$) nicht in absolutem Äthanol, sondern in 90-proz. Äthanol unter Zusatz wäßriger Quecksilber(II)-chlorid-Lösung mit Zinkstaub bis zur Farblosigkeit der Lösung fortgesetzt wurde. Unabhängig von der Art der ange-

wandten Alkoxyverbindung wurde die gleiche chlorfreie, aus Benzin (Sdp. 120—130°) in farblosen, derben, kurzen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 117.5° erhalten. Ihre Analyse stimmt noch am besten auf die Formel $C_{16}H_{10}O$ und die Verbindung darf wohl als das bisher unbekannte Diphensuccindanon-(9) (X) angesprochen werden. Mit Hydroxylamin gibt sie das Diphensuccindanon-(9)-oxim (XI). Ob sich ihre Bildung nach den angegebenen oder einem anderen Reaktionsschema vollzieht, mag zunächst dahingestellt bleiben.

Beschreibung der Versuche.

9.12-Dichlor-diphensuccindadien-(9.11) (III).

a) Versuche zur Dehydrierung von 9.12-Dichlor-diphensuccindan (VI): 1.) Bei 9- und mehrstdg. Kochen einer Lösung von 0.25 g 9.12-Dichlor-diphensuccindan (VI) in 10 ccm Essigester mit 0.25 g Selenioxyd entstand zwar etwas rotes Selen, aber die Chlorverbindung wurde unverändert zurückerhalten. 2.) Bei 8-stdg. Kochen der Lösung von 0.55 g 9.12-Dichlor-diphensuccindan in 10 ccm Eisessig mit 2.2 g Selenioxyd entstand neben schwarzem Selen ein braungelbes, in Alkohol lösliches, aber nicht krystallisierendes Öl neben einem hellgelben, ebenfalls nicht krystallisierenden Pulver, doch wurde die Bildung von III nicht beobachtet.

b) Umwandlungen von 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-(9.11): Für die folgenden Versuche wurde III nach den Angaben von K. Brand und K. O. Müller¹⁾, denen nichts zuzufügen ist, dargestellt.

Diphensuccinden-(10) (V): Die Lösung von 1.35 g 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-(9.11) (III) in 96-proz. Äthanol und 1 ccm kalt gesättigter Quecksilber(II)-chlorid-Lösung wurde mit 13.5 g Zinkstaub 20 Stdn. bis zur vollständigen Entfärbung gekocht. Das vom Zinkstaub abgetrennte heiße Filtrat schied beim Erkalten farblose Nadeln ab, die aus gereinigtem Benzin (Sdp. 120—130°) umkrystallisiert farblose Blättchen vom Schmp. 210° gaben. Ausb. 0.6 g; Fluoreszenz stark blau.

$C_{18}H_{12}$ (204.1) Ber. C 94.03 H 5.92 Gef. C 93.52 H 6.04.

9-Chlor-12-*n*-butyloxy-diphensuccindadien-(9.11) (VII, $R = n-C_4H_9$): Die Mischung einer Lösung von 2.7 g 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-(9.11) (III) in 100 ccm über Natrium getrocknetem, siedendem Toluol mit einer Lösung von 3 g Natrium in 100 ccm *n*-Butanol wurde 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abtreiben des Toluols mit Wasserdampf hinterblieb eine rote, ölige, beim Abkühlen erstarrende Masse, welche beim Umkrystallisieren aus *n*-Butanol oder Äthanol rote Nadeln vom Schmp. 86° bildete. Die Verbindung löst sich gut in den üblichen Lösungsmitteln.

$C_{20}H_{17}OCl$ (308.6) Ber. C 77.77 H 5.55 Gef. C 77.46, 77.27 H 5.76, 5.95.

9-Methoxy-diphensuccindadien-(9.11) (VIII, $R = CH_3$): Die mit 1 ccm kalt gesätt. wäßr. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung und 7.5 g Zinkstaub versetzte Lösung von 1.5 g 9-Chlor-12-methoxy-diphensuccindadien-(9.11) (VII, $R = CH_3$) in 100 ccm absol. Äthanol wurde 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die noch heiß vom Zinkstaub abfiltrierte Flüssigkeit schied beim Erkalten hellrote Krystalle ab, welche nach der Beilstein-Probe frei von Halogen waren und nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol bei 120° schmolzen; Ausb. 1.1 g. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Benzol, etwas weniger leicht in Alkohol und wird von konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe aufgenommen.

$C_{17}H_{12}O$ (232.1) Ber. C 87.86 H 5.21 OCH_3 13.37
Gef. C 87.84, 87.77 H 5.57, 5.21 OCH_3 13.23.

Die Abspaltung der OCH_3 -Gruppe war erst nach 2-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vollständig.

9-Äthoxy-diphensuccindadien-(9.11) (VIII, $R = C_2H_5$): Die mit 1 ccm kalt gesätt. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung und 7.5 g Zinkstaub versetzte Lösung von 1 g 9-Chlor-12-äthoxy-diphensuccindadien-(9.11) (VII, $R = C_2H_5$) in 100 ccm absol. Äthanol wurde 2 Stdn. unter Rückfluß stark gekocht. Die vom Zinkstaub abfiltrierte und eingeengte Lösung schied hellrote Nadelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren

aus Äthanol bei 111—112° schmelzen, sich in Äthanol, Benzol und Essigester leicht lösen und von konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe aufgenommen werden.

$C_{18}H_{14}O$ (246.1)	Ber. C 87.76	H 5.73	OC_2H_5 18.30
	Gef. „ 87.59, 87.75	„ 5.95, 6.52	„ 18.05.

Die Abspaltung des Äthoxyls war erst nach 3-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vollständig.

Diphensuccindanon-(9) (X).

a) Die Lösung von 1 g 9-Chlor-12-methoxy-diphensuccindadien-(9.11) (VII, $R = CH_3$) in 100 ccm 90-proz. Äthanol und 1 ccm kalt gesätt. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung wurde mit 10 g Zinkstaub unter Rückfluß bis zur Farblosigkeit stark gekocht; hierzu waren 12 Stdn. nötig, doch hängt die Reaktionsdauer von der Güte des Zinkstaubs ab. Die noch heiß vom Zinkstaub abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit Tierkohle gekocht und aus dem von dieser abgetrennten Filtrat die Hauptmenge des Äthanol abdestilliert. Der Rückstand schied beim Erkalten das Diphensuccindanon-(9) (X) in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 117—118° ab. Aus gereinigtem Benzin (Sdp. 120 bis 130°) kurze derbe Nadeln vom Schmp. 117.5°.

$C_{16}H_{12}O$ (220.1) Ber. C 87.26 H 5.49 Gef. C 86.28, 86.22 H 5.73, 5.55.

b) Da eine mit 1 ccm Quecksilber(II)-chlorid-Lösung und 7.5 g Zinkstaub versetzte Lösung von 1 g 9-Chlor-12-äthoxy-diphensuccindadien-(9.11) (VII, $R = C_2H_5$) nach 10-stdg. starkem Sieden noch nicht entfärbt worden war, wurden nochmals 2.5 g Zinkstaub zugegeben und weitere 5 Stdn. gekocht. Die nun leicht gelbliche, fast farblose Lösung wurde wie unter a) angegeben weiter behandelt. Erhalten wurden aus Benzin Nadeldrusen oder derbe breite Nadeln vom Schmp. 117°. Misch-Schmelzpunkt mit dem bei a) erhaltenen Diphensuccindanon-(9) 117°.

c) Die Lösungen von je 1 g 9-Chlor-12-*n*-propyloxy- (VII, $R = C_3H_7$) und 9-Chlor-12-*n*-butyloxy-diphensuccindadien-(9.11) (VII, $R = C_4H_9$) in je 150 ccm 90-proz. Äthanol und je 1 ccm kalt gesätt. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung wurden in der oben angegebenen Weise so lange mit Zinkstaub gekocht, bis die Lösungen farblos geworden waren. Beim Aufarbeiten der Reaktionsflüssigkeiten wurde in beiden Fällen das Diphensuccindanon-(9) (X) in farblosen Krystallen vom Schmp. 117.5° erhalten. Misch-Schmelzpunkte mit dem nach a) erhaltenen Diphensuccindanon-(9) (X) 117.5°.

Diphensuccindanon-(9)-oxim (XI): Die Lösung von 0.2 g Diphensuccindanon-(9) (X) in 20 ccm Äthanol wurde mit 2.3 ccm einer 10-proz. wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und mit 0.13 g Natriumacetat 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der durch Destillation vom Äthanol befreiten Reaktionsflüssigkeit schieden sich nahezu farblose Krystalle ab, die mit Wasser vom Natriumchlorid und Natriumacetat befreit wurden. Das Diphensuccindanon-(9)-oxim zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzin den Schmp. 195°.

$C_{16}H_{13}ON$ (235.1) Ber. N 5.96 Gef. N 5.86, 5.88.