

277. J. Salkind und V. Teterin:
Über die geometrischen Isomeren des Tetraphenyl-butendiols.

(Eingegangen am 27. April 1929.)

Außer beim Tetramethyl-butindiol wurde bis jetzt nur bei einem Glykol der Acetylen-Reihe, und zwar beim Tetraphenyl-butindiol, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C : C(OH)(C_6H_5)_2$, die Bildung von zwei geometrischen Isomeren des entsprechenden Äthylen-Derivates bei katalytischer Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium beobachtet¹⁾. Während aber das eine von den so erhaltenen Tetraphenyl-butendiolen, das als α -Isomeres bezeichnet und als malenoide Form erkannt wurde, sich durch den Schmp. (97°) und andere Eigenschaften vom entspr. Acetylen-glykol scharf unterscheidet, erwies sich das andere, daß β -Isomere, viel schwerer charakterisierbar. Zwar löst es sich in Benzol leichter und in Alkohol bedeutend schwerer als Tetraphenyl-butindiol, doch liegen die Schmpp. sehr nahe (195—196° bzw. 193°), und auch die Mischprobe schmilzt kaum niedriger; diese Körper scheinen feste Lösungen zu bilden. Die Analyse kann bei dem hohen Molekulargewicht (394) ebenfalls keinen sicheren Beweis für die Anwesenheit von 2 weiteren Wasserstoffatomen liefern.

Es erschien uns deswegen wünschenswert, die Tetraphenyl-butendiole näher zu untersuchen, um besonders die Frage der Individualität und der chemischen Struktur des β -Isomeren besser zu ergründen. Dabei wäre in Betracht zu ziehen, daß das β -Isomere nach Zusammensetzung und Schmelzpunkt nicht nur dem Acetylen-glykol, sondern auch dem gesättigten Glykol, dem Tetraphenyl-butandiol, nahe steht. Diese Verbindung schmilzt nach Valeur²⁾ bei 208°, nach Acree³⁾ bei 206°, nach Dilthey und Last⁴⁾ bei 202°. Wir haben dieses Glykol aus Phenyl-magnesiumbromid und Bernsteinsäure-ester als Krystalle vom Schmp. 202—203° erhalten. Eine Mischprobe mit dem β -Isomeren schmolz bei 194—196.5°, so daß auch hier nur eine unbedeutende Schmelzpunkts-Erniedrigung eintritt.

Zuerst haben wir die Löslichkeit aller drei Verbindungen in Benzol und absol. Alkohol verglichen.

Es werden gelöst

in	vom gesättigt.	β -Isomeren des	Acetylen-
100 g	Glykol	Äthylen-glykols	glykol
Benzol	0.335 g	0.018	0.0069 g
Äthylalkohol	0.45 g	0.96	3.17 g

Nun wäre es möglich, daß das β -Isomere eine Mischung bzw. eine Molekularverbindung von dem gesättigten Glykol und dem Acetylen- oder α -Äthylen-glykol darstellt. Wir haben deswegen diese Mischungen (im Molekularverhältnis) vorbereitet und untersucht. Die Mischung mit dem Tetraphenyl-butindiol hatte einen unscharfen Schmelzpunkt, der bedeutend niedriger lag (176—182°). Die beiden Komponenten konnten leicht durch Krystallisation aus Alkohol oder Aceton getrennt werden. Die Mischung mit dem α -Isomeren, sowie mit dem γ -Oxyd aus dem letzteren ließ sich ebenfalls leicht durch Krystallisation aus Benzol trennen. In keinem Falle konnte

¹⁾ J. Salkind, Protok. Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 14 [1925]; B. **60**, 1125 [1927].

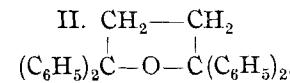
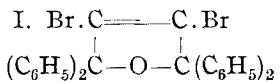
²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 694.

³⁾ Amer. chem. Journ. **33**, 191.

⁴⁾ B. **37**, 264 [1904].

in der Mutterlauge eine Substanz, die dem β -Isomeren ähnlich war, aufgefunden werden. Anders verhält sich ein Gemisch aus dem β -Isomeren und Tetraphenyl-butandiol. Es ist ziemlich schwer trennbar, und erst nach 6 Krystallisationen aus Benzol konnte reines Tetraphenyl-butandiol erhalten werden, das durch seinen Schmp. und die Produkte der Bromierung (s. unten) identifiziert wurde.

Wenn auch somit die Verschiedenheit des β -Isomeren von dem Acetylen- und dem gesättigten Glykol deutlich hervortritt, so wollten wir doch noch das Verhalten dieser Körper bei einer chemischen Reaktion verglichen und haben daher die Einwirkung von Brom auf diese Körper studiert. Die Bromierungen wurden in Chloroform-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt. Tetraphenyl-butandiol reagiert mit Brom ziemlich langsam, besser bei mäßigem Erwärmen; hierbei resultierten Krystalle vom Schmp. 198°; diese Reaktion wurde zuerst von A. A. Kruglow⁵⁾ verfolgt, der den erhaltenen Körper als 2.2.5.5-Tetraphenyl-3.4-dibrom-2.5-dihydro-furan (I) erkannt hat.



Tetraphenyl-butandiol reagiert mit Brom unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Bei Zimmer-Temperatur tritt als Hauptprodukt das 2.2.5.5-Tetraphenyl-tetrahydro-furan (II) auf, das aus diesem Glykol durch Wasser-Abspaltung schon von Valeur⁶⁾ gewonnen wurde. Nebenbei wird auch 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-1.3, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, gebildet; bei leichtem Erwärmen erhöht sich die Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff beträchtlich. Das Tetraphenyl-butadien kann auch aus dem Tetraphenyl-tetrahydro-furan durch Einwirkung von Brom erhalten werden.

Was die beiden Glykole der Äthylen-Reihe anbetrifft, so liefert keines von ihnen ein Brom-Additionsprodukt. Das Halogen wird nur sehr langsam entfärbt, und dabei entweicht immer Bromwasserstoff. Das α -Isomere ergab 2 Produkte, und zwar das entsprechende γ -Oxyd, 2.2.5.5-Tetraphenyl-2.5-dihydro-furan, und ein Dibromid, dem die Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ oder $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Br}_2$ zukommt. Dieses Dibromid kann auch aus dem γ -Oxyd durch Einwirkung von Brom erhalten werden; es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß dieses Oxyd die Rolle eines Zwischenproduktes bei der Bildung des Dibromides spielt.

Das β -Tetraphenyl-butandiol reagiert mit Brom etwas leichter und schneller als das α -Isomere, bildet aber dasselbe Dibromid vom Schmp. 192°.

Die Untersuchung der Struktur dieses Dibromides, so wie des Mechanismus der Reaktion zwischen Brom und diesen Glykolen (der Butan- und Buten-Reihe) ist noch nicht abgeschlossen und wird den Inhalt einer weiteren Abhandlung bilden. Als wichtig möchten wir hier nur feststellen, daß das β -Isomere sich gegen Brom ganz anders verhält als das Tetraphenyl-butandiol unter denselben Bedingungen. Die Bildung von einem und demselben Dibromid beim β - wie beim α -Isomeren ist leicht verständlich, wenn man die beiden Körper als Stereoisomere auffaßt.

⁵⁾ Privatmitteilung von A. A. Kruglow, der seine Arbeit demnächst veröffentlicht wird.

⁶⁾ I. c.

Somit halten wir den Charakter des β -Isomeren als einer individuellen chemischen Verbindung, die vom Acetylen-, wie auch vom gesättigten Glykol verschieden ist, für bewiesen. Um die Struktur dieses Körpers zu erkennen, haben wir ihn der Oxydation und der Reduktion unterworfen. Die Oxydation mit Permanganat in Aceton-Lösung ergab Benzophenon und Benzilsäure, also dieselben Produkte, die früher bei der Oxydation des α -Isomeren erhalten worden sind. Bei der katalytischen Hydrierung mit kolloidalem Palladium, die sehr langsam vor sich ging, lieferten das α - und das β -Isomere ausschließlich Tetraphenyl-butandiol, das durch seinen Schmelzpunkt und die Bildung von Tetraphenyl-butadien bei der Einwirkung von Brom identifiziert wurde.

Diese Resultate bestätigen die Struktur des β -Isomeren als des zweiten Tetraphenyl-butendiols. Da es, im Gegensatz zum α -Isomeren, kein γ -Oxyd bildet, muß es die fumaroiden Formi sein.

Beschreibung der Versuche.

Tetraphenyl-butandiole.

Die Hydrierung des Tetraphenyl-butindiols wurde in derselben Weise wie früher (l. c.) durchgeführt und das Reaktionsgemisch ebenfalls wie dort angegeben verarbeitet. Bei Versuchen mit verschiedenen Mengen desselben Präparates von kolloidalem Palladium (nach C. Paal) konnten wir bestätigen, daß die Ausbeuten an dem β -Isomeren um so größer sind, je langsamer der Wasserstoff addiert wird, also je kleiner die Menge des angewandten Katalysators ist. Die reine Substanz schmilzt bei 195—196°.

0.1500 g Sbst.: 0.4708 g CO_2 , 0.0831 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Ber. C 85.67, H 6.17. Gef. C 85.50, H 6.11.

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (Acetylen-glykol) ber. C 86.11, H 5.69.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (gesättigt. Glykol) „ „ 85.24, „ 6.65.

Einwirkung von Brom.

Die Glykole wurden in Chloroform gelöst, Brom in Chloroform-Lösung tropfenweise zugegeben und die Mischung einige Stunden stehen gelassen. Dann wurde das Chloroform unter verminderter Druck abdestilliert und der Rückstand mit Ligroin oder Methylalkohol aufgenommen. Die aus Tetraphenyl-butandiol erhaltenen Krystalle erwiesen sich in jeder Hinsicht mit den von A. Kruglow in derselber Weise hergestellten identisch.

Das Tetraphenyl-butandiol wurde mit Brom 6—7 Stdn. stehen gelassen, wobei viel Bromwasserstoff entwich und 2 Produkte resultierten, die nach einigen Krystallisationen brom-frei wurden. Das eine löste sich leichter in Methylalkohol, schmolz bei 182° und änderte seinen Schmelzpunkt beim Vermischen mit Tetraphenyl-tetrahydro-furan (nach Valeur aus Tetraphenyl-butandiol hergestellt) nicht. Das andere war in Methylalkohol sehr schwer löslich und schmolz bei 192—193°; wenn man aber die Schmelze in der Capillare erstarren ließ und dann wieder erwärmt, so erhöhte sich der Schmp. auf 200—201°, wie es G. Arbusoff⁷⁾ beim Tetraphenyl-butadien beobachtet hat. Die Mischprobe mit dem nach A. Valeur dargestellten Tetraphenyl-butadien ergab die Identität dieser Produkte.

⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 53, 297.

Wenn man α -Tetraphenyl-butendiol mit 2 Atomen Brom in Chloroform-Lösung stehen lässt, findet man als Hauptprodukt das entsprechende γ -Oxyd (Schmp. 185°, Mischprobe, charakteristische Färbung mit konz. Schwefelsäure) und neben ihm nur wenig Dibromid, welches hier nur schwer rein zu erhalten ist. Vorteilhafter ist es, mehr Brom zu nehmen. So wurden 2 g Glykol in 6 ccm Chloroform gelöst und langsam mit 0.5 ccm Brom in 2 ccm Chloroform versetzt. Nach 6–7 Stdn. wurde das Chloroform im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 10 ccm heißem Ligroin behandelt und das ungelöste γ -Oxyd abfiltriert. Nach dem Erkalten fällt das Dibromid in feinen Nadeln aus. Schmp., nach einigen Krystallisationen aus Ligroin oder Äther, 192°; die Mischprobe mit dem Dibrom-oxyd aus dem Acetylen-glykol schmilzt unscharf gegen 170°. Die Mutterlauge hinterlässt nur wenig von einem Gemisch (Schmp. 50–60°), das beim Behandeln mit Methylalkohol noch etwas Dibromid abgibt und einen ganz kleinen Rückstand (Schmp. 38–45°) hinterlässt, der nicht weiter untersucht wurde. Aus 2 g Glykol wurden 0.5 g reines Dibromid und 1.2 g Gemisch von Oxyd und Dibromid erhalten.

Das Dibromid wurde nach Dennstedt verbrannt.

0.0952 g Sbst.: 0.2269 g CO₂, 0.0352 g H₂O, 0.0294 g Br. — 0.1203 g Sbst.: 0.2862 g CO₂, 0.0441 g H₂O, 0.0368 g Br. — 0.1114 g Sbst. in 13.59 g Benzol: Δ 0.08°.

C ₂₈ H ₂₀ Br ₂ .	Ber. C 65.12,	H 3.91,	Br 31.17,	M 516.
C ₂₈ H ₂₂ Br ₂ .	„ „ 64.86,	„ 4.28,	„ 31.05,	„ 518.
Gef.	„ 65.00,	„ 64.88,	„ 4.14,	4.10, „ 30.88, 30.59, „ 522.

Das Dibromid kann auch aus dem Tetraphenyl-dihydro-furan, besonders bei etwas energischerer Reaktion, erhalten werden: Zu 3.75 g Substanz in 7 g Chloroform wurden auf ein Mal 3.1 ccm Brom zugegeben. Hierbei erwärmt sich das Gemisch, und es entweicht Bromwasserstoff. Die anfangs ungelöste Substanz löst sich auf, und bald beginnt dann die Ausscheidung der nadelförmigen Krystalle des Dibromides. Ausbeute an reinem Dibromid 2.1 g (etwa 39% der Theorie).

Bei vorsichtiger Behandlung des α -Isomeren mit einer Lösung von Brom in Chloroform unter Kühlung mit Eiswasser konnte ein recht unbeständiger, krystallinischer, gelber Körper isoliert werden, der im vorgewärmten Bade bei 110° schmilzt und, der Zusammensetzung nach, ein Pentabromid darstellt. Beim Erwärmen in Chloroform-Lösung verwandelt es sich in das Dibromid vom Schmp. 192°; im übrigen gibt es schon beim Stehen leicht Brom ab. Beim Behandeln mit Methylalkohol wird ein anderer Körper, weiße Krystalle vom Schmp. 115°, gebildet, der ein Monobromid zu sein scheint. Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt.

Das β -Isomere (0.4 g) wurde in 6 ccm Chloroform mit 0.1 ccm Brom vorsichtig vermischt. Bald begann die Entwicklung von Bromwasserstoff, und nach 1–1 $\frac{1}{2}$ Stdn. war die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt. Bei Verarbeitung der Produkte dieser Reaktion wurden 0.13 g (25% d. Th.) reines Dibromid, das nach Schmelzpunkt (192°; Mischprobe) und Zusammensetzung mit dem oben beschriebenen sich als identisch erwies. In der Mutterlauge verblieb ein Gemisch, das sich ganz so, wie der oben erwähnte Rückstand vom α -Isomeren verhielt. Tetraphenyl-dihydro-furan konnte nicht aufgefunden werden.

Oxydation des β -Isomeren.

1.87 g Sbst. wurden in 50 ccm Aceton gelöst und zur Lösung allmählich in kleinen Portionen eine Lösung von 1 g Permanganat in 60 ccm Aceton und 10 ccm Wasser zugegeben. Die Reaktion dauerte 11 Tage (bei 9–13°). Beim Verarbeiten des Reaktionsgemisches wurden 1.2 g des Glykols zurückgewonnen. Von neutralen Oxydationsprodukten wurde nur Benzophenon (0.25 g) aufgefunden. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung ergaben sich Krystalle, die durch ihren Schmp. (149°; Mischprobe) und die rote Färbung mit konz. Schwefelsäure als Benzilsäure erkannt wurden.

Hydrierung der Tetraphenyl-butendiole.

2.2 g α -Tetraphenyl-butendiol wurden in 70 ccm Alkohol gelöst und 20 mg kolloidales Palladium in 2 ccm Wasser zugegeben. In 2 Tagen wurden 110 ccm Wasserstoff aufgenommen. Es resultierte Tetraphenylbutandiol, das durch seinen Schmp. (202°; Mischprobe) und die Bildung von Tetraphenyl-butadien bei der Einwirkung von Brom erkannt wurde.

Das β -Isomere, das in Alkohol viel schwerer löslich ist, ließ sich noch langsamer hydrieren (0.2 g Glykol in 2 Tagen), lieferte aber dasselbe gesättigte Glykol, welches wie oben identifiziert wurde.

Leningrad, Chem. Laborat. d. Pädagog. Instituts, 22. April 1929.

278. G. Ponzio: Untersuchungen über Dioxime.

(Eingegangen am 13. Mai 1929.)

In meiner L. Mitteilung¹⁾ habe ich berichtet, daß das α -*p*-Methoxybenzil-dioxim, $C_6H_5.C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H_4.OCH_3$, bei 223° schmilzt und nicht bei 206–207° wie Meisenheimer, Lange und Lamparter²⁾ geglaubt hatten. Jetzt bin ich genötigt, ergänzend mitzuteilen, daß auch der Schmelzpunkt des β -*p*-Methoxy-benzil-dioxims, das von den obengenannten Forschern ebenfalls bereitet worden ist, nicht richtig ist und um 9° höher liegt, d. h. bei 185°, anstatt bei 176°. Das letztere Dioxim, welches nach meiner Nickelsalz-Methode dargestellt und gereinigt wurde, schmolz, aus wässrigem Alkohol krystallisiert, bei 185°. Als das Präparat aus seinem Diacetyl-derivat (Schmp. 130°) oder aus seinem Dibenzoyl-derivat (Schmp. 129–130°) durch Hydrolyse mit Natriumhydroxyd wieder-gewonnen wurde, blieb der Schmelzpunkt unverändert.

Wenn das β -*p*-Methoxy-benzil-dioxim (Schmp. 185°) nach meiner Natrium-hypochlorit-Methode³⁾ dehydrogeniert wird, scheidet sich sofort das Oxydationsprodukt mit quantitativer Ausbeute als feste, flockige Substanz ab. Das Rohprodukt verflüssigt sich bei 101–102°; der Schmelzpunkt steigt aber nach dem Umkristallisieren aus Alkohol sofort auf 106–107°, bei welcher Temperatur auch das sog. α -Phenyl-anisil-furoxan schmilzt, das Meisenheimer, Lange und Lamparter aus ihrem γ -*p*-Methoxy-benzil-dioxim erhalten haben.

Turin, Chem. Institut d. Kgl. Universität.

¹⁾ B. 61, 1316 [1928]. ²⁾ A. 444, 94 [1928]. ³⁾ Gazz. chim. Ital. 36, II 101 [1906].