

Obwohl noch weitere 3 Stdn. unter 2-maliger Zugabe einiger Tropfen Hydrazinhydrat erwärmt worden war, fand keine vollständige Entfärbung der Flüssigkeit statt. Das Reduktionsprodukt bestand überwiegend aus Metallflocken neben etwas schwarzem Pulver und wog nach dem Auswaschen und Trocknen bei  $110^{\circ}$  0.2026 g.

Die zugesetzten 0.001 g Pd wurden nicht besonders bestimmt.

0.077 g Subst. = 0.3797 g  $C_8H_{14}O_4N_4Ni$  = 0.0771 g Ni. Gef. Ni 100.13.

Es lag somit reines Nickel vor. Im Filtrat vom Reduktionsprodukt waren noch 0.0934 g  $C_8H_{14}O_4N_4Ni$  = 0.019 g Ni enthalten. Im ganzen wurden somit 0.2216 g Ni gefunden, entsprechend dem höheren Nickelgehalt des teilweise verwitterten Salzes. Im reinen Salz sind 0.2089 g Ni, im verwitterten Salz dagegen 0.0127 g Ni mehr enthalten.

## 5. Arnold Weissberger und Herbert Bach: Über die stereoisomeren 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzole und 1.4-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-benzole.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. November 1931.)

Die Dipolmomente der stereoisomeren Stilben-dichloride<sup>1)</sup> — das der *d, l*-Verbindung I ist  $2.75 \times 10^{-18}$ , das der *meso*-Form II  $1.27 \times 10^{-18}$  e. s. E. —, sowie anderer Stereoisomere mit zwei gleichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen<sup>2)</sup> sprechen entschieden gegen die freie Drehbarkeit um die Äthan-C-C-Bindung bei diesen und ähnlichen Stoffen, wie z. B. dem 1.2-Dichlor-äthan. Im Einklang mit anderen Autoren<sup>3)</sup> nahmen wir deshalb an<sup>4)</sup>, daß die Momente der in Rede stehenden Verbindungen statistische Mittelwerte über mehr oder weniger begünstigte Lagen um die Äthan-C-C-Achsen sind, und daß die Begünstigung eine Folge der Wechselwirkung zwischen den Atomen und Gruppen, die an den Äthan-C-Atomen haften, ist. E. Bergmann und L. Engel<sup>5)</sup> dagegen meinen, die Substituenten nähmen bei jeder Verbindung nur eine bestimmte Lage um die C-C-Achse ein und berechnen mit Hilfe der Dipolmomente Winkel, die die Projektionen der Substituenten auf eine zu jener Achse senkrechte Ebene miteinander bilden sollen. Auch am Benzolring *para*-ständige, nicht axialsymmetrische Gruppen, wie -CHO, -CH<sub>2</sub>.Cl, -COOR, sollen nach den genannten Autoren

<sup>1)</sup> A. Weissberger u. R. Sängewald, Ztschr. Elektrochem. **36**, 737 [1930]; Ztschr. physikal. Chem. (B) **9**, 133 [1930]; A. Weissberger u. H. Bach, B. **64**, 1095 [1931].

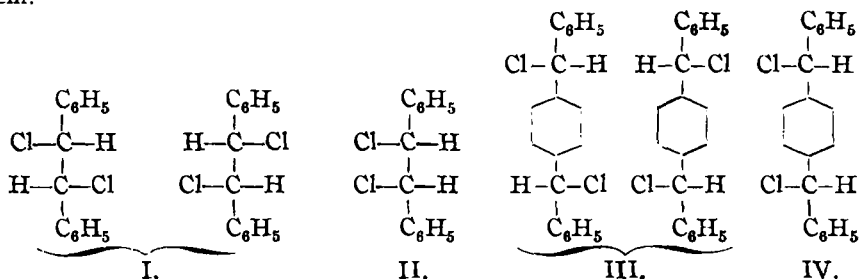
<sup>2)</sup> K. L. Wolf, Trans. Faraday Soc. **26**, 315 [1930]; O. Hassel u. E. Naeshagen, Tidsskr. Kjemi Bergvaesen **10**, 126 [1930]; A. Weissberger u. R. Sängewald, Ztschr. physikal. Chem. (B) **12**, 399 [1931]; O. Hassel u. E. Naeshagen, Ztschr. physikal. Chem. (B) **14**, 232 [1931].

<sup>3)</sup> K. Højendahl, Studies of Dipole Moments 1928; Physikal. Ztschr. **30**, 391 [1929]; W. Hückel, Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 451 [1929]; A. Eucken u. L. Meyer, Physikal. Ztschr. **30**, 197 [1929]; L. Meyer, Physikal. Ztschr. (B) **8**, 27 [1930]; K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. (B) **3**, 128 [1929]; L. Ebert, Leipziger Vorträge, 1929.

<sup>4)</sup> l. c., sowie A. Weissberger u. R. Sängewald, Physikal. Ztschr. **30**, 792 [1929], Ztschr. physikal. Chem. (B) **5**, 237 [1929].

<sup>5)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (B) **8**, 111 [1930].

— gegeneinander um etwa  $90^\circ$  um die C-C-Bindungen verdreht — festgelegt sein.



Der eine von uns hat gegenüber der Auffassung von Bergmann und Engel kürzlich betont<sup>6)</sup>, daß der Winkel von  $90^\circ$  aus vektor-analytischen Gründen immer dann errechnet wird, wenn sich das Moment einer Verbindung aus zwei Vektoren zusammensetzt, die gegeneinander frei drehbar sind. Wir folgern deshalb aus elektrischen Momenten von 1.4- bzw. 4.4'-Derivaten des Benzols und des Diphenyls mit nicht axialsymmetrischen Gruppen, aus denen Bergmann und Engel schließen, daß die Gruppen um einen Winkel von  $90^\circ$  verdreht festgelegt seien, daß die Gruppen frei drehbar sind, d. h. alle Lagen von  $0^\circ$  bis  $360^\circ$  einnehmen.

Ob die Deutung von Bergmann und Engel oder ob die unsere richtig ist, läßt sich experimentell prüfen. Nach unserer Auffassung muß sich die eingangs erwähnte Differenz in den Momenten von Stereoisomeren vom Typus der Stilben-dichloride verringern, wenn man die asymmetrischen C-Atome in Richtung der Äthan-C-C-Achse voneinander entfernt. Ein solches Auseinander-rücken um etwa  $4\text{Å}$  wird durch das Dazwischenschalten eines Benzolringes bewirkt; denn die von seinen *para*-ständigen C-Atomen ausgehenden Valenzen sind, wie die Momentlosigkeit von *para*-Substitutionsprodukten mit gleichen axialsymmetrischen Substituenten<sup>7)</sup> zeigt, entgegengesetzt gerichtet, und die an ihnen haftenden Substituenten haben nach röntgenographischen Daten<sup>8)</sup> die genannte Entfernung voneinander. Wenn also die elektrischen Momente der stereoisomeren 1.4-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-benzole III und IV wesentlich weniger voneinander verschieden sind, als die der Stilben-dichloride, so wird dadurch gezeigt, daß sich die  $-\text{CH}(\text{Cl})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen in der durch den Benzolring bedingten Entfernung nicht mehr oder nur noch wenig beeinflussen und unsere Ansicht vom Bau der Moleküle gegenüber der von Bergmann und Engel<sup>8a)</sup> vertretenen bestätigt.

Die beiden Stereoisomeren III und IV waren bisher unbekannt. Ihre Darstellung über die 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzole und ihr Ver-

<sup>6)</sup> A. Weissberger, Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 408 [1931].

<sup>7)</sup> P. Debye, Polare Molekeln [1929], S. 61.

<sup>8)</sup> W. H. u. W. L. Bragg, X-Rays and Crystal Structure [1925].

<sup>8a)</sup> Anm. bei d. Korrektur: Bergmann und Engel schreiben z. B. in einer eben (Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 97 [1931]) erschienenen Bemerkung zu den unter 6) zitierten Ausführungen: „Wir möchten . . . hervorheben, . . . daß die Vergrößerung der Entfernung zwischen den polaren Gruppen in unserem speziellen Fall keine wesentliche Einschränkung ihrer Wechselwirkung mit sich bringt, weil der Benzolkern als System konjugierter Doppelbindungen jede Wirkung leicht fortpflanzt.“

halten, sowie das der genannten Zwischenprodukte wird im folgenden beschrieben.

Bei der Umsetzung von Terephthalaldehyd mit Phenyl-magnesiumbromid erhielt Deluchat<sup>9)</sup> ein 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol vom Schmp. 172°. Wir gewannen hierbei unter den im Versuchs-Teil angegebenen Bedingungen aus nach verbesserter Methode dargestelltem Terephthalaldehyd die gleiche Verbindung, Schmp. 171–172° (unkorr.), 174–175° (korr.)<sup>10)</sup>, in größerer Menge aber ein Produkt derselben Zusammensetzung vom Schmp. 140–141° (unkorr.), 142–143° (korr.). Die Gesamtausbeute betrug 90% d. Th., ber. auf Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol. Der Stoff vom Schmp. 140° lieferte beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid ein Produkt, das sich durch fraktionierte Fällung und Krystallisation in zwei stereoisomere Diacetylverbindungen von den Schmp. 95–96° (unkorr.) und 143–143.5° (unkorr.), 145–145.5° (korr.) zerlegen ließ. Beim Verseifen ergab die letztere wieder 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol vom Schmp. 172°, die erstere eine Verbindung der gleichen Zusammensetzung und der gleichen Molekülgröße (in Dioxan) vom Schmp. 129–130° (unkorr.), 130.5–131.5° (korr.), das bisher unbekannte *iso*-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol. Der Stoff vom Schmp. 140–141° ist, wie das Schmelzdiagramm

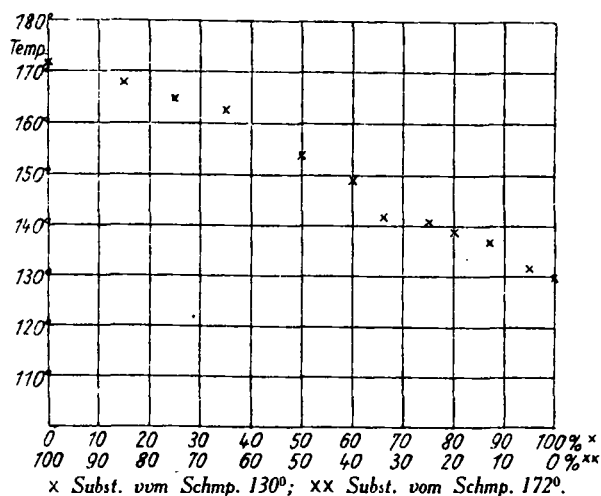


Fig. 1. Schmelzdiagramm der stereoisomeren 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzole.

(Fig. 1) zeigt, eine isomorphe Mischung mit  $\frac{2}{3}$  des niedriger und  $\frac{1}{3}$  des höher schmelzenden Isomeren, d. h. mit je 1 Mol. der beiden Antipoden und der *meso*-Form. Umlagerung der Stereoisomeren ineinander beim Schmelzen tritt nicht ein. Hierin, wie in den Löslichkeits-Verhältnissen besteht weitgehende Ähnlichkeit mit den Hydro-benzoinen.

<sup>9)</sup> Deluchat, Compt. rend. Acad. Sciences **190**, 438 [1930].

<sup>10)</sup> Die Schmp. der reinen Substanzen wurden dann, wenn die Korrektur mindestens 1° betrug, nach E. Berl u. A. Kullmann, B. **60**, 815 [1927], korrigiert. Schmp. ohne nähere Angabe sind unkorrigiert.

Beide Isomere sind sehr leicht löslich in Aceton und in Dioxan, etwas weniger leicht in Alkohol, aus dem das höher schmelzende, ebenso wie aus Essigester, umkrystallisiert werden kann, während sich das niedriger schmelzende auch in der Kälte leicht löst. In Ligroin sind beide wenig löslich, in Benzol löst sich das hochschmelzende auch in der Wärme schwer, das niedrigschmelzende besser. Aus diesem Lösungsmittel sind beide Isomere umkrystallisierbar.

Beim Behandeln jedes der beiden Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzole mit Chlorwasserstoff in Eisessig werden beide Oxygruppen durch Chlor ersetzt. In dem mit fast der theoretischen Ausbeute entstehenden 1.4-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-benzol überwiegt bei weitem ein Isomeres, das, aus Ligroin umkrystallisiert, bei etwa 140° schmilzt. Der Schmp. ist nicht scharf bestimmbar (s. den Versuchs-Teil). Da sich die Verbindung schon unter ihm in ein niedriger schmelzendes, primär nur in Spuren gebildetes Stereoisomeres (s. unt.) umlagert, hängt er von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab. Er sank auch beim vorsichtigen Zerreiben der Krystalle im Mörser oder auf dem Tonteller (wobei natürlich ein Erhitzen durch die Reibung tunlichst vermieden wurde). Die so behandelten Proben zeigten bei der Extraktion mit Petroläther (s. unt.) eindeutig die Anwesenheit des niedriger schmelzenden Isomeren. Wurde die feinere Verteilung dagegen nicht durch Zerreiben, sondern durch Störung beim Krystallisieren vorgenommen, so erhielten wir feine Nadeln, die denselben Schmelzpunkt wie die groben Krystalle zeigten und bei der Extraktion keine Spur des niedrig schmelzenden Isomeren erkennen ließen. Diese Erscheinungen sind entweder damit zu deuten, daß die mechanische Beanspruchung unmittelbar eine Umlagerung in das niedrige schmelzende Stereoisomere bewirkt oder damit, daß die Isomerisation topochemisch von Verletzungen der Krystalle ausgeht!

Die Fähigkeit zur Umlagerung erinnert an die gleiche Eigenschaft der Stilben-dichloride<sup>11)</sup>. Bei diesen ist aber zur Isomerisation eine viel energiereichere Einwirkung erforderlich (bei der *meso*-Form Erhitzen auf über 200°), als beim Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-benzol. Hier hat sich bereits nach 10 Min. langem Erhitzen auf 133° (Schmelzpunkts-Apparat) ein Gleichgewicht der Stereoisomeren mit einem Schmelzintervall von 117—121° eingestellt. Das niedriger schmelzende, in Hexan auch in der Kälte leichter lösliche 180-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-benzol durch Extraktion mit Petroläther aus diesen Schmelzen zu gewinnen, empfiehlt sich aber nicht, da sich mit ihm ein in geringer Menge entstehendes, halogen-ärmeres Zersetzungsprodukt anreichert. Letzteres tritt nicht auf, wenn man die Umlagerung durch Sieden der Lösung in Chloroform, also bei 61°, vornimmt<sup>12)</sup>. Durch 8-malige Behandlung von Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-benzol in Chloroform, Verdampfen desselben, Auskochen des Rückstandes mit Petroläther, Abfiltrieren nach Eiskühlung und Verdampfen des Petroläthers gewannen wir ein Produkt, das nach 3-maliger Extraktion mit Petroläther und Umkrystallisation aus Hexan bei 67—70° schmolz. Wurde nach dem Schmelzen sofort abgekühlt, so blieb der Schmelzpunkt unverändert. Ließ man dagegen die Schmelze bei der angegebenen Temperatur im Schmelzpunkts-Apparat, so erstarrte sie nach wenigen Minuten. Die Vorbehandlung des Präparates scheint für die Geschwindigkeit, mit der dieser Vorgang eintritt, ähnlich eine Rolle zu spielen wie bei der Umlagerung

<sup>11)</sup> Th. Zincke, A. 198, 132 [1879].

<sup>12)</sup> vergl. hierzu Th. Wagner-Jauregg, Monatsh. Chem. 53/54, 791 [1929].

der Stilben-dichloride<sup>11)</sup>. Nach 5 Min. langem Erhitzen auf 130–133° war aber bei jedem Präparat der Schmp. auf 117–121° gestiegen, und dieses Intervall blieb nach dem Zumischen einer gleichen Menge der aus dem hochschmelzenden Dichlorid durch Erhitzen auf 133° (s. o.) erhaltenen Substanz unverändert. Es stellt sich aus beiden Stereoisomeren bei der gleichen Temperatur dasselbe Gleichgewicht ein, worin wohl der schärfste Beweis für das angegebene Isomerie-Verhältnis liegt.

Das elektrische Moment des hochschmelzenden 1.4-Bis-[ $\alpha$ -chlorbenzyl]-benzols, das wegen der Krystallisationsfähigkeit und der Lage des Schmelzpunktes<sup>12a)</sup> als *meso*-Form anzusehen ist, betrug  $2.2_8 \times 10^{-18}$ , das des niedrigschmelzenden, als *d,l*-Form anzusehenden  $2.4_8 \times 10^{-18}$  e. s. E.<sup>13)</sup>. Die gegenseitige Beeinflussung der  $C_6H_5.(Cl)HC$ -Gruppen ist durch ihre Entfernung um etwa 4 Å geringfügig geworden. Die *d,l*-Form hat nur noch ein um  $0.2 \times 10^{-18}$  e. s. E. höheres Moment als die *meso*-Form, und diese geringe Verschiedenheit im Gegensatz zu der großen Differenz der Dipolmomente der Stilben-dichloride ( $1.48 \times 10^{-18}$  e. s. E.) bestätigt die von uns vertretene Anschauung über das Verhalten von Gruppen an einfachen Bindungen, während sie zu der Ansicht von Bergmann und Engel in Widerspruch steht.

### Beschreibung der Versuche.

1) 1.4-Bis-[dibrom-methyl]-benzol,  $C_6H_4(CHBr_2)_2$ : Zu 50 g *p*-Xylol (Kahlbaum) wurden in einem Ölbad von 140–160° unter Umschwenken innerhalb von 4–5 Stdn. 350 g Brom zugetropft<sup>14)</sup>. Nach wiederholter Umkrystallisation aus Chloroform erhielten wir 121 g, d. s. 61 % d. Th. des reinen Produktes.

2) Terephthalaldehyd: 24 g des  $\omega, \omega'$ -Tetrabrom-xylols wurden fein gepulvert mit 100 g konz. Schwefelsäure übergossen und unter Evakuieren und Durchleiten eines Luft-Stromes (Siede-capillare) bei 120–130° (Ölbad) zur Reaktion gebracht. Der auftretende Bromwasserstoff, sowie das Brom wurden auf diese Weise rasch entfernt und die Ausbeute gegenüber dem Arbeiten ohne Vakuum und Luft-Strom, wobei als Nebenprodukte Phthalaldehydsäure und Phthalsäure entstehen<sup>15)</sup>, beträchtlich verbessert. Die Operation ist beendet, wenn eine klare Lösung entstanden ist. Nach Ausgießen auf Eis wurde der Krystallbrei aus Wasser mit ca. 10 % Methylalkohol umkrystallisiert. Ungelöst blieben 2 g nicht umgesetztes Ausgangsmaterial. Erhalten wurden 6.3 g Terephthalaldehyd (Schmp. 115–116°, unkorrr.), d. s. 90 % d. Th., berechnet auf das umgesetzte Tetrabrom-xylol.

3) 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol, *iso*-1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol und deren Diacetate.

5 g Terephthalaldehyd, gelöst in etwa 300 ccm Äther wurden allmählich unter gutem Umschwenken zu einer Lösung von Phenyl-magne-

<sup>12a)</sup> s. B. 64. 1095 [1931], u. zw. S. 1100.

<sup>13)</sup> Der ausführliche Bericht über die von R. Sängewald ausgeführten Messungen an diesen und einigen anderen Stoffen erscheint demnächst in der Ztschr. physikal. Chem. (B).

<sup>14)</sup> Wir erhielten die Verbindung auf diese Weise bequemer und in besserer Ausbeute als durch Einleiten von Bromdampf nach M. Hönig, Monatsh. Chem. 9, 1150 [1888] bzw. J. Thiel u. O. Günther, A. 347, 110 [1906].

<sup>15)</sup> J. Thiel u. O. Günther, A. 347, 110 [1906].

siumbromid in Äther zugetropft, die aus 47 g Brom-benzol, 7.5 g Magnesium und 150 ccm Äther dargestellt und unter Stickstoff durch Glaswolle filtriert worden war. Nach 2—3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde auf Eis gegossen und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Der vorhandene Äther löste die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, während ein kleinerer Teil übrig blieb: Fraktion I. Von dieser wurde abfiltriert und mit wenig Äther nachgewaschen. Die Äther-Lösung ergab nach dem Verdampfen einen Rückstand, der zur Entfernung der Nebenprodukte (Biphenyl, Phenol) mit wenig Benzol verrührt und nach dem Absaugen mit Ligroin nachgewaschen wurde: Fraktion II. 24 g Terephthalaldehyd, portionsweise wie oben angegeben verarbeitet, lieferten 15 g der Fraktion I, und 32 g der Fraktion II. Die Gesamtausbeute betrug 90% d. Th., ber. auf  $C_{20}H_{18}O_2$ .

Fraktion I lieferte nach 1-maliger Krystallisation aus Essigester 12.5 g, d. s. 24% d. Th., 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol, die bei 168—171° schmolzen. Nach weiterem Umkrystallisieren wurde ein Schmp. von 171 bis 172° (unkorr.), 174—175° (korr.) erhalten. Die Krystallisation der Fraktion II aus Benzol bis zur Konstanz des Schmp. ergab ein bei 140—141° schmelzendes Produkt, das sich aber bei der Umkrystallisation aus anderen Lösungsmitteln noch im Schmp. veränderte. Die hierdurch begründete Vermutung, daß es aus Mischkrystallen der isomeren 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzole bestehe, wurde durch die Zerlegung über die Diacetate bestätigt.

Fraktion II (32 g) wurde mit 200 ccm Essigsäure-anhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen auf Eis gegossen und ausgeäthert. Die Äther-Lösung wurde nach Durchschütteln mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung und Trocknen mit Natriumsulfat auf etwa 100 ccm eingeengt und fraktioniert mit Ligroin gefällt. Dabei ergaben sich als erste Fraktion 12 g vom Schmp. 129—138°, als zweite 14 g vom Schmp. 87—93°, als dritte 14.5 g vom Schmp. 85—89°. Aus der ersten Fraktion wurden durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol 10.2 g vom Schmp. 140—142°, d. s. 15% d. Th., und 1.5 g vom Schmp. 88—93° gewonnen. Nach nochmaliger Umkrystallisation aus Methylalkohol schmolz ersteres konstant bei 143—143.5° (unkorr.), 145—145.5° (korr.). Es lieferte beim Verseifen in theoretischer Ausbeute 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol vom Schmp. 171—172°.

4.476 mg 1.4-Bis-[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-benzol: 12.630 mg  $CO_2$ , 2.420 mg  $H_2O$ .  
 $C_{24}H_{22}O_4$ . Ber. C 76.97, H 5.93. Gef. C 76.95, H 6.05.

Aus den vereinigten übrigen Fraktionen (einschließlich der 1.5 g vom Schmp. 88—93°) wurden durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Ligroin 20 g, d. s. 30% d. Th., einer bei 90—93° schmelzenden Substanz erhalten, die nach mehrmals wiederholtem Umkrystallisieren aus Cyclohexan konstant bei 95—96° (unkorr.) schmolz. Bei der Verseifung lieferte sie in theoretischer Ausbeute iso-1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol: Schmp. 129—130° (unkorr.), 130.5°—131.5° (korr.).

4.287 mg iso-1.4-Bis-[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-benzol: 12.060 mg  $CO_2$ , 2.270 mg  $H_2O$ . — 8.120 mg Stbst. verbraucht. 4.273 ccm  $n_{100}^{20}$ -NaOH.  
 $C_{24}H_{22}O_4$ . Ber. C 76.97, H 5.93,  $CO.CH_3$  22.98. Gef. C 76.72, H 5.92,  $CO.CH_3$  22.63.

Zur Verseifung wurden die Diacetate 10—15 Min. mit dem 1½-fachen der berechneten Menge 10-proz. methylalkohol. Kali auf dem Wasserbade

gekocht. Beim Eingießen in Wasser fielen die Dioxyverbindungen in Nadeln vom konstanten Schmp. 129–130° (unkorr.) bzw. 171–172° (unkorr.) aus.

4.283 mg 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol (Schmp. 171°): 13.005 mg CO<sub>2</sub>, 2.460 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1628, 0.2805, 0.3729 g in 15.5 g Dioxan (Schmp. 11.0°; K<sub>x</sub> 4950):  $\Delta$  = 0.175°, 0.299°, 0.397°.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.71, H 6.25, Molgew. 290.

Gef. C 82.79, „ 6.43, „ 297, 300, 300.

4.128 mg *iso*-1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol (Schmp. 130°): 12.480 mg CO<sub>2</sub>, 2.380 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1126, 0.2145, 0.2851 g in 15.5 g Dioxan:  $\Delta$  = 0.129°, 0.245°, 0.327°.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.71, H 6.25, Molgew. 290.

Gef. „ 82.45, H 6.45, „ 270, 280, 278.

Nach 20 Min. langem Erhitzen auf 200–205° zeigten sowohl 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol wie *iso*-1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol nach dem Wiedererstarren die unveränderten Schmelzpunkte.

#### 4) Misch-Schmelzpunkte der stereoisomeren 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzole.

Die betreffenden Mengen der beiden Isomeren wurden fein verrieben, durchgeschmolzen und nach dem Wiedererstarren die Schmelzpunkte in einem Thieleschen Apparat bei einem Temperatur-Anstieg von 1° pro Min. bestimmt. In das Diagramm auf S. 26 wurden diejenigen Temperaturen, bei denen alles durchgeschmolzen war, eingezeichnet.

1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol, Schmp. 171–172°	<i>iso</i> -1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol, Schmp. 129–130°	Schmelzpunkte
85 %	15 %	151–168°
75 %	25 %	149–165°
65 %	35 %	148–163°
50 %	50 %	140–154°
40 %	60 %	140–149°
34 %	66 %	140–142°
25 %	75 %	139–141°
20 %	80 %	132–139°
13 %	87 %	130–137°
5 %	95 %	128–132°

#### 6) 1.4-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-benzol und *iso*-1.4-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-benzol.

In eine Aufschlammung von 4 g fein gepulvertem 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol in 100 ccm Eisessig wurde  $\frac{1}{4}$  Stde. lang in starkem Strom trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Ausgangsprodukt ging in Lösung, und bereits während des Einleitens schied sich 1.4-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-benzol aus. Nach 1-stdg. Stehen wurden 3.1 g weiße Nadeln abgenutscht, die nach Trocknen auf Ton bei 90° in den Schmelzpunkts-Apparat gebracht und, mit einer Geschwindigkeit von ca. 2° pro Min. erhitzt, bei 117–120° schmolzen. Nach Verdampfen des Eisessigs im Vakuum bei 30° wurden weitere 1.2 g erhalten, deren Schmp., in der oben angegebenen Weise bestimmt, bei 111–115° lag. Ausbeute 4.3 g, d. s. 95 % d. Th., ber. auf C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Fraktion von 3.1 g wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt erwies sich als abhängig von der Beschaffenheit der Krystalle und der

Geschwindigkeit des Erhitzens. Er schwankte bei gut ausgebildeten Krystallen, die bei  $90^{\circ}$  eingetragen und dann mit einer Geschwindigkeit von etwa  $2^{\circ}$  pro Min. erhitzt wurden, zwischen  $128-130^{\circ}$  (unkorr.),  $129.5-131.5^{\circ}$  (korr.) und  $132-134^{\circ}$  (unkorr.),  $133.5-135.5$  (korr.). Wurden die Krystalle fein verrieben, so erniedrigte sich der Schmelzpunkt auf etwa  $120^{\circ}$  (unkorr.), dagegen veränderte er sich nicht, wenn die feinere Verteilung nicht durch Zerreiben, sondern durch Störung beim Krystallisieren vorgenommen wurde. Bei der Extraktion einer Probe, die vor dem Zerreiben bei  $132-134^{\circ}$ , nach dem Zerreiben bei  $123-125^{\circ}$  schmolz, mit Petroläther wurde nach dessen Verdampfen im Vakuum ein Rückstand erhalten, der von  $122-124^{\circ}$  schmolz. Ein Parallelversuch mit dem Produkt der gestörten Krystallisation ergab eine Substanz vom unveränderten Schmp.  $132-134^{\circ}$ .

Die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Erhitzens zeigte sich am deutlichsten in folgendem: Wurde eine Substanz, deren Schmp., in der oben angegebenen Weise bestimmt, bei  $128-130^{\circ}$  (unkorr.) gefunden worden war, bei  $130-133^{\circ}$  eingetragen, so fand erst nach Verlauf mehrerer Minuten bei dieser Temperatur Schmelzen statt. Erst beim Eintragen der Schmelzröhrchen in den Apparat gegen  $140^{\circ}$  trat rasches Durchschmelzen ein. Der Schmelzpunkt der wiedererstarteten Schmelzen lag unter der zuerst beobachteten Schmelztemperatur. Ein Produkt, dessen Schmp. bei  $131-133^{\circ}$  gefunden worden und dessen Schmelze 10 Min. bei dieser Temperatur gehalten worden war, schmolz nach dem Wiedererstarren von  $117-121^{\circ}$ .

8.786 mg Subst.: 7.730 mg AgCl. — 4.186 mg Subst.: 11.235 mg  $\text{CO}_2$ , 1.890 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
— 0.2263, 0.3885, 0.5352 g in 13.1 g Benzol:  $\Delta = 0.290^{\circ}$ ,  $0.483^{\circ}$ ,  $0.660^{\circ}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 21.68, C 73.39, H 4.93. Molgew. 327.

Gef. „ 21.77, „ 73.18, „ 5.05. „ 305, 314, 317.

Das niedriger schmelzende Isomere, dessen Bildung die eben beschriebenen Merkwürdigkeiten veranlaßt, ist in geringer Menge in dem nach dem Verdampfen des Eisessigs erhaltenen Produkt vom Schmp.  $111-115^{\circ}$  enthalten. Dieses (1.2 g) wurde mit Petroläther aufgeköcht, nach Abkühlen mit Eis vom Ungelösten abfiltriert und der Äther verdampft. Nachdem dies 3-mal mit je 30 ccm Petroläther vorgenommen worden war, wurden 0.45 g Substanz vom Schmp.  $97-113^{\circ}$  erhalten. Schmp. des ungelösten Rückstandes  $118-120^{\circ}$ . Nochmalige Extraktion der vereinigten Extrakte lieferte 0.2 g zwischen  $70^{\circ}$  und  $83^{\circ}$  schmelzende Substanz, d. s. 5% d. Th., ber. auf  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ .

Die Chlorierung des *iso*-1.4-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-benzols verlief analog. 0.4 g in 10 ccm Eisessig lieferten nach Einleiten von Chlorwasserstoff 0.34 g vom Schmp.  $117.5-119.5^{\circ}$ . Beim Verdampfen des Eisessigs hinterblieben 0.08 g vom Schmp.  $110-115^{\circ}$ . Die Chlorierung von 10 g eines Gemisches der beiden isomeren 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzole, das bei  $139-141^{\circ}$  schmolz, also etwa 70% *iso*- und 30% Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol enthielt, in 200 ccm Eisessig lieferte 7.8 g Substanz vom Schmp.  $119-120^{\circ}$ . Durch Verdampfen des Eisessigs wurden 3 g vom Schmp.  $109-119^{\circ}$  gewonnen. Gesamt-Ausbeute 96% d. Th. Aus den 3 g vom Schmp.  $109-119^{\circ}$  gewannen wir durch mehrmalige Extraktion mit Petroläther in der oben angegebenen Weise 0.5 g = 5% d. Th. Substanz, die zwischen  $71-80^{\circ}$  schmolz.

Zur Darstellung des niedriger schmelzenden *iso*-1.4-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-benzols wurden 16 g 1.4-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-benzol, dessen Schmp., in der oben angegebenen Weise bestimmt, bei  $130-132^{\circ}$  (unkorr.)



gefunden worden war, in 100 ccm Chloroform gelöst auf dem Wasserbade 2 Stdn. erhitzt, das Chloroform abdestilliert und die letzten Reste davon im Vakuum entfernt. Der feinpulverisierte Rückstand wurde mit Petroläther (Sdp. 30–50°) aufgekocht, mit Eis abgekühlt, abfiltriert und die Lösung zunächst bei gewöhnlichem Druck, schließlich im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das Ungelöste wurde wieder, wie oben angegeben, mit Chloroform erhitzt, dann mit Petroläther extrahiert u. s. f. Diese Operationen wurden 8-mal wiederholt. Die Extraktion wurde zunächst mit 200 ccm Petroläther, später, der Abnahme des Ausgangsmaterials entsprechend, mit weniger (bis 50 ccm) ausgeführt. So gewannen wir 12.7 g einer Substanz, deren Schmp. zwischen 69° und 100° lag. Diese wurden durch nochmalige Extraktion mit Petroläther in 5.8 g vom Schmp. 65–74°, 1.5 g vom Schmp. 69–81° und einen höher schmelzenden Rückstand zerlegt. Die weitere Extraktion des ersten Produktes lieferte 4 g vom Schmp. 65–71°, die nach Umkrystallisation aus Hexan 2.8 g vom Schmp. 67–70° ergaben. Aus der Mutterlauge wurden 1.1 g vom Schmp. 65–71° gewonnen.

9.755 mg Subst. vom Schmp. 67–70°: 8.500 mg AgCl. — 4.226 mg Subst.: 11.395 mg CO<sub>2</sub>, 1.870 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1300, 0.3204, 0.4589 g in 13.2 g Benzol:  $\Delta = 0.165^\circ, 0.400^\circ, 0.575^\circ$ .

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 21.69, C 73.39, H 4.93. Molgew. 327.

Gef. „ 21.56, „ 73.53, „ 4.95, „ 308, 313, 312.

Die Wiederholung der Extraktion und Umkrystallisation an 1.5 g des bei 67–70° schmelzenden *iso*-1.4-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-benzols lieferte 0.4 g Substanz mit durchaus den gleichen Eigenschaften.

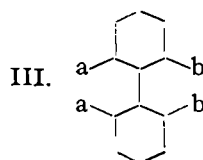
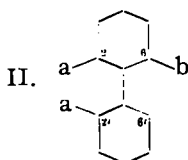
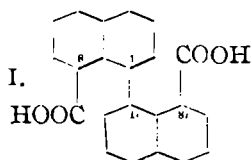
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft) sagen wir für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (Bach) ergebensten Dank, der Vereinigung von Förderern und Freunden der Universität Leipzig für Übernahme eines Teiles der entstandenen Unkosten.

## 6. Jakob Meisenheimer und Otto Beißwenger: Über optisch aktive Dinaphthyl-carbonsäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. November 1931.)

Im Mai dieses Jahres hat A. Corbellini<sup>1)</sup> eine Untersuchung über die Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') (I) veröffentlicht, in welcher es ihm gelungen ist, diese Säure in optische Antipoden zu spalten; die Mitteilung wurde uns leider erst durch das Zentralblatt-Referat bekannt. Mittlerweile ist noch eine zweite Abhandlung über den gleichen Gegenstand, von W. M. Stanley<sup>2)</sup>, erschienen, welche die Ergebnisse von Corbellini im



<sup>1)</sup> Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **13**, 702 [1931].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3104 [1931].