

Analysen der Oxy-isobuttersäure-Salze: 0.1487 g Sbst.: 0.0761 g Ag.

$C_4H_7O_3Ag$. Ber. Ag 51.18. Gef. Ag 51.16.

0.1111 g Sbst.: 0.0253 g CaO.

$C_8H_{14}O_6Ca$. Ber. Ca 16.30. Gef. Ca 16.24.

Versuch 8: Um die schwach oxydative Wirkung des Kupferoxyds zu vermeiden, wurde es durch Bleioxyd ersetzt. Es wurden 3 g kryst. Oxy-aldehyd, 2 g Bleinitrat, 5 g Kaliumhydroxyd (4.3 g ber. für 1 g-Mol. Oxy-aldehyd : 2 g-Mol. KOH + 0.7 g KOH auf 2 g $Pb(NO_3)_2$) und 90 ccm Wasser angewendet. Wird zur Lösung des Oxy-aldehyds und Bleinitrats in 50 ccm Wasser eine Lösung von Kaliumhydroxyd in 40 ccm Wasser hinzugegossen, so scheidet sich beim Erhitzen im Wasserbade alsbald ein weißer Niederschlag ab, der sich rasch schwarz färbt, wobei die Flüssigkeit dunkel wird. Nach 2.5-stdg. Erhitzen wurde die Lösung mit Kohlendioxyd neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und Äther gewaschen und die neutralen und sauren Substanzen wie gewöhnlich verarbeitet.

Die neutralen Produkte (im ganzen 1.2 g = 40 %) lieferten 42 % Methylacetyl-carbinol, das als Semicarbazon und Osazon isoliert wurde, und außerdem noch 30 % des Ausgangs-Oxy-aldehyds.

Die sauren Produkte enthielten 2 g (40 %) Isobuttersäure, die durch ihr Silber- und Calciumsalz charakterisiert wurde. Oxy-isobuttersäure, die als Oxydationsprodukt des Oxy-aldehyds auftreten konnte, wurde bei diesem Versuch nicht gefunden.

Analyse der Isobuttersäure-Salze: 0.3031 g Sbst.: 0.0860 g CaO.

$C_8H_{14}O_4Ca$. Ber. Ca 18.69. Gef. Ca 18.83.

0.2529 g Sbst.: 0.1400 g Ag.

$C_4H_7O_2Ag$. Ber. Ag 55.38. Gef. Ag 55.35.

Bei diesem Versuch waren mithin 40 % neutrale Produkte entstanden, die 21 % Methylacetyl-carbinol und 19 % Oxy-isobutyraldehyd enthielten, außerdem 40 % einer sauren Substanz, der Isobuttersäure.

8. Richard Wegler: Über die scheinbare Isomerie des $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl-äthanols.

[Aus d. Laborat. für organ. u. pharmazent. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingegangen am 14. November 1933.)

Nachdem in neuerer Zeit verschiedene, der Annahme der freien Drehbarkeit in Äthanen widersprechende, Isomere als nicht existierend berichtet worden sind¹⁾, war es von Interesse, einen speziellen Fall in der aliphatisch-aromatischen Reihe näher zu untersuchen, da hier, ähnlich wie bei gewissen Diphenyl-Derivaten, eine behinderte Drehbarkeit vorzuliegen schien. Es handelt sich um das $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl-äthanol (I), das nach den verschiedensten Methoden schon dargestellt worden ist, z. B. von L. Engel und E. Bergmann²⁾ aus Diphenylmethyl-natrium und Benzophenon oder von Orechhoff und anderen Forschern³⁾ aus Triphenyl-äthanon und Phenylmagnesiumbromid, und übereinstimmend den Schmp. 235° zeigte. Dazu

¹⁾ B. 55, 2995 [1922]; Journ. chem. Soc. London 1930, 1395 usw.

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 133 [1930].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 25, 186; C. 1921, III 233.

in Widerspruch steht aber die Angabe von Paternò und Chieffie, nach der derselbe Alkohol, dargestellt durch Belichten von Benzophenon und Diphenyl-methan, den Schmp. 216° besitzen soll⁴⁾. Engel und Bergmann²⁾ bestätigten die Angaben von Paternò und führten die Verschiedenheit der Schmelzpunkte zurück auf eine Isomerie der beiden Verbindungen in Bezug auf freie Drehbarkeit. Da die Frage von Bedeutung ist für das Vorkommen weiterer ev. optisch spaltbarer Äthan-Isomerer, wiederholte ich die Untersuchungen.

Das Hauptinteresse richtete sich von Anfang an auf die niedriger schmelzende Form (Ia), da für die Einheitlichkeit der höher schmelzenden eine gewisse Gewähr geboten ist in den zahlreichen Darstellungsmethoden, die alle zu einem Alkohol vom selben Schmelzpunkt führten⁵⁾. Wie die folgenden Ausführungen zeigen werden, ist diese Form auch die allein existierende, und die niedriger schmelzende „isomere“ Form stellt nur ein schwierig zu trennendes Gemisch mehrerer Verbindungen dar.

Ich wiederholte die Versuche von Paternò und Chieffie in größerem Maßstabe und erhielt auch eine nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Aceton bei $215-217^{\circ}$ schmelzende Verbindung. Bei Versuchen, die Hydroxylgruppe durch Chlor zu ersetzen, zeigte es sich, daß zwar eine Veränderung der Substanz eingetreten war, sich jedoch nie ein halogen-haltiges Produkt isolieren ließ. Auffallend war dabei, daß aus (Ia) Reaktionsprodukte erhalten wurden, die erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren zu einer einheitlichen Verbindung (meist Tetraphenyl-äthylen) führten, während das höher schmelzende Isomere (Ib) sofort oder wenigstens nach einer Krystallisation schon dieselbe Verbindung ergab. Diese Befunde, die auf eine Uneinheitlichkeit von (Ia) hinwiesen, veranlaßten mich, eine größere Menge aus verschiedenen Lösungsmitteln 15-mal umzukrystallisieren, um eine möglicherweise geringe Änderung des Schmelzpunktes und der Analysen-Werte der beiden am weitesten auseinanderliegenden Krystallisationen feststellen zu können. Es ergab sich auch ein stetes Ansteigen des Schmelzpunktes bis zu 229° bei der 15. Krystallisation. Daß dieser Befund Paternò und Bergmann entging, ist nicht weiter verwunderlich, denn die Schmelzpunkts-Erhöhung betrug bei 4-maligem Umkrystallisieren nur etwa 2° , obwohl die Hälfte der Substanz in den Mutterlaugen verblieb. Daß hier nicht eine Umwandlung des Isomeren (Ia) in (Ib) vorliegt, zeigten Versuche, bei denen unter Vermeidung jeglicher Erwärmung umkrystallisiert wurde, und die dasselbe Resultat ergaben. Die so weitgehend gereinigte Substanz gab, mit etwas (Ib) gemischt, keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Bei Versuchen, Ester der beiden Isomeren darzustellen, die dann möglicherweise leichter zu reinigen wären, zeigte es sich, daß (Ia) durch Erhitzen in Pyridin auf 135° während ungefähr 4 Stdn. eine Schmelzpunkts-Steigerung auf 236° erlitt, wobei eine Substanz entstand, die in allen Eigenschaften vollständig mit (Ib) übereinstimmte. So naheliegend die Annahme ist, daß es sich hier um eine Umwandlung des Isomeren (Ia) in (Ib) handelte, schied diese Erklärungs-Möglichkeit doch aus, als gefunden wurde, daß (Ia) bei der Behandlung mit Pyridin keine Schmelzpunkts-Erhöhung, sondern eher eine Schmelzpunkts-Erniedrigung (bzw. ein frühzeitigeres Sintern beim

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. **39**, II 415 [1909].

⁵⁾ A. **481**, 106 [1930]; B. **63**, 2397 [1930]; Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1147 [1930].

Schmelzen) erfuhr, wenn das Reaktionsprodukt nicht umkrystallisiert wurde. Allerdings genügt schon 1-maliges Umlösen aus Aceton, um den Schmp. 236° zu ergeben. Es muß also angenommen werden, daß sich in (Ia) Verunreinigungen befinden, die durch das Erhitzen mit Pyridin wohl verändert, jedoch nicht beseitigt werden, sich aber in ihrer veränderten Form, im Gegensatz zu vorher, sehr leicht entfernen lassen.

Das Literatur-Studium der Umsetzungen von Benzophenon mit aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Belichtung zeigt mit voller Deutlichkeit, daß nie einheitliche Reaktionsprodukte erhalten wurden⁶⁾, sondern daß, neben Alkoholen, stets wechselnde Mengen von Glykolen und damit äquivalente Mengen von Kohlenwasserstoffen gefunden worden sind. Im vorliegenden Falle wäre somit (Ia) durch $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl-äthylenglykol (II) und $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl-äthan (III) verunreinigt.

Ein absichtlich mit ungefähr 20 % (II) und (III) vermisches (Ib) ergab auch ein in Schmelzpunkt und Eigenschaften weitgehend mit (Ia) übereinstimmendes Produkt, das durch Krystallisation nicht mehr zu trennen war, jedoch wie (Ia) durch Erhitzen in Pyridin und nachfolgendes Umkrystallisieren wieder reines (Ib) lieferte. Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß bei der Behandlung des Gemisches mit Pyridin bei 135° das Glykol in Benzophenon und Benzhydrol zerfällt, analog seinem schon bekannten Zerfall in diese Verbindungen beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt⁷⁾. Die Erhöhung des Schmelzpunktes von (Ia) beim Umkrystallisieren wird nun auch verständlich, da sich in den Mutterlaugen stets ein an (II) und (III) reicheres Gemisch ansammelt, wobei sich aber im Filtrat etwas mehr (II) als (III) befindet, was auch mit den Löslichkeits-Verhältnissen der drei Verbindungen übereinstimmt. In Einklang mit diesen Tatsachen steht ferner der Befund, daß die Analysenzahlen vom 1. bis zum 15. Krystallisations-Rückstand des (Ia) Werte ergeben, die zuerst etwas unter den für (I) berechneten Kohlenstoff-Werten liegen, am Ende aber diese übersteigen infolge des gesteigerten Gehaltes an (III).

Zur weiteren Untersuchung der sog. „isomeren Äthane“ wurde eine zu I ähnlich gebaute Verbindung dargestellt: α, β, β -Triphenyl- α -*p*-tolyl-äthanol. Die Darstellungsweise war analog der für (Ia) und (Ib) angewandten. Auch hier ergibt sich dem ersten Augenschein nach eine Isomerie infolge verschiedenen Schmelzpunktes, doch gelingt es im vorliegenden Falle wesentlich leichter, das niedriger schmelzende Isomere durch wiederholtes Umkrystallisieren zu reinigen. Eine Reinigung durch Erhitzen in Pyridin mißlang, da der Alkohol selbst bei dieser Behandlung zerfällt, wobei Tetraphenyl-äthan entsteht.

Der Versuch das analog gebaute *o*-Methylderivat darzustellen, war von keinem Erfolg begleitet, da sich Triphenyl-äthanon mit der Grignard-Verbindung des *o*-Brom-toluols nicht zu dem gewünschten Alkohol umsetzen ließ.

Da das Verhalten von (I) gegenüber Natrium von Interesse war wegen der dabei möglichen Bildung von Radikalen, wurden diesbezügliche Versuche ausgeführt. Dabei ergaben sich als Reaktionsprodukte Diphenyl-

⁶⁾ Ciamician u. Silber, B. **43**, 1536 [1910].

⁷⁾ B. **44**, 1187 [1911]; vergl. B. **10**, 1473 [1877].

methan, Benzophenon, Benzhydrol, Benzoessäure und vor allem Tetraphenyl-äthan, was mit der Annahme von intermediär auftretenden Radikalen gut vereinbar ist. (Ia) ergab bei der Einwirkung von Natrium in siedendem Benzol nach kurzer Zeit eine intensiv blau-grüne Färbung, die durch den Gehalt an (II) bedingt ist⁸⁾; (Ib) färbte sich unter dem Einfluß von Natrium nur leicht gelblich, ergab aber nach Hinzufügen von etwas (II) auch sofort eine Blau-Färbung.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung von $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyl-äthanol (Rohprodukt Ia) geschah nach Paternò und Chieffie⁴⁾. Der reine Alkohol (Ib) wurde nach einem von Orechhoff ausgearbeiteten Verfahren gewonnen³⁾. Die Umsetzung des Triphenyl-äthanons mit Phenyl-magnesiumbromid führte zu derselben schlechten, aber bei zahlreichen Versuchen konstanten Ausbeute wie bei Orechhoff. Möglicherweise spielt hier die Fähigkeit des Ketons, tautomer zu reagieren, eine Rolle⁹⁾.

0.1583 g Sbst. (3-mal aus Aceton umkrystallisiert, Ia): 0.5180 g CO₂, 0.0878 g H₂O.
— 0.2313 g Sbst.: 0.1295 g H₂O.

C₂₆H₂₂O. Ber. C 89.09, H 6.34. Gef. C 89.24, H 6.21, 6.27.

0.1018 g Sbst. (nach 6 Krystallisationen): 0.3343 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — Gef. C 89.55, H 6.32.

4.005 mg Sbst. (nach 13 Krystallisationen, Schmp. 228.5—229.5°): 13.25 mg CO₂, 2.46 mg H₂O. — Gef. C 90.23, H 6.87.

4.28 mg Sbst. (nach 8 Krystallisationen aus den verschiedensten Lösungsmitteln unter Vermeidung jeglicher Erwärmung, Schmp. 225—226°): 14.115 mg CO₂, 2.605 mg H₂O. — Gef. C 89.94, H 6.81.

0.1680 g Sbst. (aus Triphenyl-äthanon, 3-mal aus Aceton umkrystallisiert): 0.5488 g CO₂, 0.0950 g H₂O. — Gef. C 89.09, H 6.33.

Reduktionsversuche mit Jodwasserstoff-Eisessig: 1 g reines $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyl-äthanol (Ib) mit 15 ccm HJ ($d = 1.7$) und $\frac{1}{2}$ g rotem Phosphor ergaben nach 6-stdg. Erhitzen auf 130° 0.9 g nach 1-maliger Krystallisation aus Aceton bei 228—229° schmelzendes Tetraphenyl-äthylen. Unter denselben Bedingungen liefert das Rohprodukt (Ia) eine erst nach 3-maligem Umkrystallisieren denselben Schmelzpunkt zeigende Substanz.

0.1144 g Sbst.: 0.3945 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

C₂₆H₂₀. Ber. C 93.91, H 6.09. Gef. C 94.05, H 6.65.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in Anisol bei 60°: 0.6350 g (Ia) bei 19°, 736 mm: 46.5 ccm CH₄, red. 41.4 ccm, ber. 40.6 ccm. — 0.2320 g (Ia) bei 19°, 736 mm: 16.4 ccm CH₄, red. 14.6 ccm, ber. 14.85 ccm. — 0.2560 g (Ib) bei 19°, 736 mm: 18.7 ccm CH₄, red. 16.65 ccm, ber. 16.4 ccm. — 0.2219 g (Ib) bei 19°, 736 mm: 17.0 ccm CH₄, red. 15.15 ccm, ber. 14.2 ccm.

0.5510, 0.4090 g des durch Erhitzen in Pyridin gereinigten Alkohols bei 19°, 742 mm: 40.0, 29.8 ccm CH₄, red. 35.9, 26.75 ccm; ber. 35.25, 26.2 ccm.

Zersetzung von (Ia) und (Ib) beim Schmelzen: 2.0 g Tetraphenyl-äthanol werden 2 Min. auf 240° und etwa 3 Stdn. auf 220° erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit 5 ccm 90-proz. Äthylalkohol aufgeköcht.

⁸⁾ B. 46, 2841 [1913], 47, 477 [1914]; Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1733, 55, 355.

⁹⁾ B. 32, 650 [1899], 35, 248 [1902], 39, 1286 [1906]; C. 1923, III 760; Journ. Amer. chem. Soc. 49, 3181 [1927], 54, 2045 [1932]; Journ. chem. Soc. London 97, 482 [1910].

Es scheidet sich in kurzer Zeit eine in feinen Nadelchen krystallisierende Substanz aus, die nach 1 Stde. abgesaugt wird. Ausbeute ungefähr 0.6 g. Nach 1-maligem Umkrystallisieren konstanter Schmp. bei 208—209°. Aus dem alkohol. Filtrat wird im Vakuum eine nach Diphenyl-methan riechende Flüssigkeit und etwas Benzophenon isoliert.

0.0997 g bei 208—209° schmelzend. Subst.: 0.3426 g CO₂, 0.0563 g H₂O.

C₂₆H₂₂. Ber. C 93.9, H 6.1. Gef. C 93.7, H 6.32.

Reinigung von (Ia) durch Erhitzen in Pyridin. Es werden etwa 2 g in 20 ccm Pyridin 3—5 Stdn. auf 135—140° erhitzt. Zweckmäßigerweise werden der Lösung in Abständen von 1/2 Stde. Proben entnommen, die nach 2-maliger Umkrystallisation auf ihren Schmelzpunkt geprüft werden; allzulanges Erhitzen kann zu einem Zerfall des Alkohols führen.

0.1131 g so gereinigt. Alkohol: 0.3691 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — Gef. C 89.01, H 6.28.

Tetraphenyl-äthylenglykol, aus Benzophenon mit Zink in Eisessig nach Beilstein (Bd. VII, S. 1059) dargestellt.

Löslichkeiten in 96-proz. Äthylalkohol: In den siedenden Alkohol wird solange Substanz eingetragen, bis keine Lösung mehr eintritt, hierauf wird auf 20° abgekühlt. Nachdem die alkohol. Lösung 3—4 Stdn. bei 20° in Gegenwart von ausgeschiedenem Bodenkörper gestanden hatte, wurden vorsichtig 50 ccm in eine gewogene Schale abpipettiert. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Trocknen des Rückstandes bei 120° wurde der Rückstand gewogen:

$\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl-äthanol	0.0227 g bei 19°, 0.0215 g bei 16.5°.
$\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl-äthylenglykol	0.3828 g bei 19°, 0.3493 g bei 18°.
Triphenyl-acetophenon	0.0552 g bei 19°, 0.0528 g bei 17.5°.
$\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl-äthan	0.0318 g bei 20°.

Die Löslichkeit des Triphenyl-acetophenons (Schmp. 182°) wurde bestimmt, da sich Tetraphenyl-äthylenglykol unter dem katalytischen Einfluß von Säuren leicht in diese Verbindung umwandelt. Die Verbindung wird erhalten durch Aufkochen von (II) mit 12-n. Salzsäure und Eisessig.

9. Erich Strack und Herbert Schwaneberg: Zur Darstellung der Diamino-butane, II. Mitteil.: *d,l*-1.3-Diamino-2-methyl-propan; *d,l*-1.3-Diamino-butan; 1.4-Diamino-butan.

[Aus d. Physiol.-chem. Institut d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 29. November 1933.)

Unsere Aufgabe, die Diamino-butane leicht zugänglich zu machen, um ihr Verhalten im Tierkörper prüfen zu können, erfüllten wir für die 1.2-Diamino-butane durch die katalytische Hydrierung der dazugehörenden α -Amino-nitrile in salzsaurer, alkohol. Lösung mit Palladium¹⁾. Da diese Art der Hydrierung, wie wir früher ebenfalls schon am Benzylcyanid als Beispiel zeigten²⁾, bei einfachen Nitrilen recht gut geht, haben wir sie zur Darstellung von weiteren Diamino-butanen geprüft und ausgebaut, soweit sich Nitrile als Ausgangsmaterial dazu leicht beschaffen ließen. Die Nitrile und Oxime muß man nach Skita und Keil³⁾

¹⁾ B. 66, 1330 [1933].

²⁾ B. 65, 710 [1932].

³⁾ B. 65, 424 [1932].