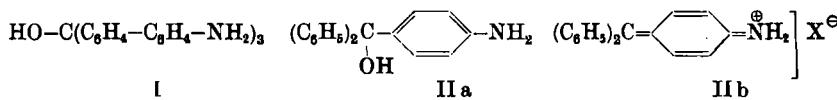


**142. Walter Theilacker und Hubertus Müller von Blumencron:
Diphenyl-[4'-amino-biphenyl-(4)]-carbinol**

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]
(Eingegangen am 16. Dezember 1955)

Das diazierte 4-Amino-triphenylcarbinol liefert bei der Kupplung mit Nitrobenzol Diphenyl-[4'-nitro-biphenyl-(4')]-carbinol. Durch Reduktion erhält man daraus das Diphenyl-[4'-amino-biphenyl-(4')]-carbinol, das sich mit oranger Farbe in konz. Schwefelsäure, farblos in Eisessig löst. Die Lösung in Eisessig färbt sich beim Erhitzen schwach grün und wird in der Kälte wieder farblos.

Um das phenylhomologe *p*-Rosanilin (I) darzustellen, hatten wir früher¹⁾ *p*-Rosanilin diazotiert und mit Nitrobenzol gekuppelt. Das Reaktionsprodukt ergab bei der Reduktion jedoch ein Gemisch von anderen Verbindungen, darunter auch eine um zwei Stickstoffatome reichere Azoverbindung. Die Bildung einer solchen Azoverbindung ist anomal, sie könnte vielleicht mit der Chinonimoniumstruktur eines Kernes im Farbsalz des *p*-Rosanilins in Zusammenhang stehen. Es wurde deshalb eine einfachere Verbindung dieser Art, das 4-Amino-triphenylcarbinol (IIa) bzw. das Fuchsonimoniumsalz (IIb) diazotiert und mit Nitrobenzol gekuppelt.



Die Darstellung von II wurde zunächst, wie es schon A. v. Baeyer und V. Villiger²⁾ versucht hatten, durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf *p*-Amino-benzophenon vorgenommen und dabei festgestellt, daß sich II wohl bildet, jedoch nicht in guter Ausbeute und mit der gewünschten Reinheit entsteht.

p-Amino-benzophenon läßt sich aus dem *p*-Nitro-benzophenon glatt durch katalytische Reduktion mit Platin und Wasserstoff gewinnen.

p-Nitro-benzophenon ergibt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Gemisch von 2 stereoisomeren 2,4-Dinitrophenylhydrazenen, das sich durch fraktionierte Kristallisation in ein orangefarbenes Hydrazon vom Schmp. 248° und ein orangegelbes Hydrazon vom Schmp. 211° trennen läßt.

Der beste Weg zur Gewinnung von II geht über das 4-Amino-triphenylmethan, das am günstigsten nach dem Verfahren von O. Fischer und L. Roser^{3,4)} aus Benzhydrol und Anilin-hydrochlorid mit Zinkchlorid zu erhalten ist. Das *N*-Acetyl-derivat läßt sich glatt mit Chromsäure zu *N*-Acetyl-II oxydieren, und das letztere zu II verseifen^{4,5)}. In Übereinstimmung mit den Literaturangaben konnte II nur als weißes, amorphes Pulver erhalten werden.

II ließ sich in schwefelsaurer Lösung glatt diazotieren, die Kupplung mit Nitrobenzol in essigsaurer, mit Natriumacetat gepufferter wässriger Lösung⁶⁾

¹⁾ W. Theilacker u. W. Schmid, Chem. Ber. 84, 204 [1951].

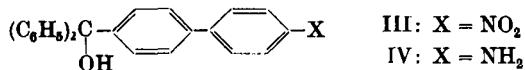
²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2794 [1903]. ³⁾ Liebigs Ann. Chem. **206**, 155 [1881].

⁴⁾ J. B. Shoesmith, C. E. Sosson u. A. C. Hetherington, J. chem. Soc. [London] 1997 2927. ⁵⁾ A. v. Baeyer, V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 87 509 [1904].

27, 2227. 3) A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 599 [1904].
3) J. Elks, J. W. Haworth u. D. H. Hay, J. Chem. Soc. [London] 1940, 1284.

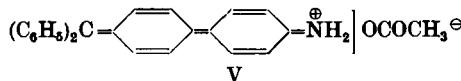
⁶⁾ J. Elks, J. W. Haworth u. D. H. Hey, J. chem. Soc. [London] 1940, 1284.

verlief jedoch schlecht, es entstand ein harziges Reaktionsprodukt, aus dem sich höchstens 2–4 % Diphenyl-[4'-nitro-biphenylyl-(4)]-carbinol (III) isolieren ließen. Auch die Kupplung in homogener Lösung durch Zusatz des hydrotropen xylolsulfosauren Natriums⁷⁾ ergab kein besseres Resultat. Mehr Erfolg hatten wir mit der Methode von H. H. Hodgson und E. Marsden⁸⁾.



Das als Naphthalin-disulfonat-(1.5) abgeschiedene und so stabilisierte Diazoiumsalz wurde in Nitrobenzol aufgeschlämmt und durch Zusatz einer Eisessig-Natriumacetat-Mischung zersetzt. Auf diese Weise konnte ein Reaktionsprodukt erhalten werden, das 7–15 % III ergab. Die Kupplungsreaktion verläuft also in diesem Falle normal, und es ist anzunehmen, daß das aus dem Reaktionsprodukt isolierte Diphenyl-nitrobiphenylyl-carbinol die *p*-Verbindung III ist, da diese von allen drei möglichen Kupplungsprodukten am schwersten löslich und so am leichtesten zu isolieren ist.

III ließ sich mit Palladium und Wasserstoff glatt zu dem Diphenyl-[4'-amino-biphenylyl-(4)]-carbinol (IV) reduzieren. IV löst sich in verd. Mineralsäuren farblos, in konz. Schwefelsäure und 70-proz. Überchlorsäure orangerot, in konz. Ameisensäure orangegelb; die Lösung in reinem Eisessig ist in der Kälte praktisch farblos und wird beim Erhitzen reversibel grün. Intensiver ist die Grünfärbung in geschmolzener Benzoesäure, doch tritt beim Siedepunkt der Benzoesäure rasch Zersetzung ein, und die Lösung wird mißfarben. Diese Grünfärbung muß auf der Bildung eines phenylhomologen Fuchsonimoniumsalzes V beruhen, das bei gew. Temperatur unbeständig ist und unter Hydrolyse (bzw. Acetolyse) wieder in IV übergeht.



Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir ergebenst für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

p-Nitro-benzophenon: Dargestellt nach G. Schroeter⁹⁾ unter Verwendung von rohem (phosphoroxychlorid-haltigem¹⁰⁾) *p*-Nitro-benzoylchlorid. Schmp. 138°.

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Berechnete Mengen Keton und 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden in Alkohol gelöst, die Lösung mit etwas konz. Schwefelsäure versetzt und über Nacht stehengelassen. Ausbeute quantitativ, Schmp. 245°. Durch fraktionierte Kristallisation aus mit Chloroform versetztem Alkohol erhält man schwerer lösliche orangefarbene Kristalle vom Schmp. 248° und leichter lösliche orangegelbe Kristalle vom Schmp. 211°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_5$ (407.3) Ber. N 17.20 Hydrazon vom Schmp. 248° Gef. N 17.11
Hydrazon vom Schmp. 211° Gef. N 17.49

⁷⁾ R. Dereser, Angew. Chem. 63, 327 [1951]. ⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1940, 208.

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3360, Anm. [1909].

¹⁰⁾ S. dazu J. Meisenheimer u. G. Gaiser, Liebigs Ann. Chem. 539, 97 [1939].

p-Amino-benzophenon: Reines *p*-Nitro-benzophenon wird in Dioxan gelöst, die Lösung mit Wasserstoff und Platin aus Platinoxyd nach Adams, das schon einmal als Katalysator gebraucht worden war, bei 2–3 at bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme geschüttelt, filtriert und dann so weit wie möglich i. Vak. eingeeengt. Man erhält so 70% d. Th. an rohem *p*-Amino-benzophenon, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 124° schmilzt.

Diphenyl-[4'-nitro-biphenyl- (4)]-carbinol (III): 17 g schwefelsaures 4-Amino-triphenylcarbinol bzw. Fuchsonimoniumsulfat vom Zers.-Pkt. 120° (orange Blättchen, Zusammensetzung $C_{19}H_{17}ON + \frac{1}{2}H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$) werden in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 7 ccm konz. Schwefelsäure in der Wärme gelöst. Man kühlst dann unter starkem Rühren möglichst rasch auf 0° ab, damit das Sulfat sehr fein verteilt ausfällt, lässt unter stetem Rühren bei dieser Temperatur eine Lösung von 7 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser im Verlaufe von 4 Stdn. zutropfen, röhrt noch 1 Stde. weiter, filtriert und gibt 40 g fein gepulvertes naphthalin-1.5-disulfonsaures Natrium zu. Nach 12 stdg. Rühren, wobei während der ersten 3 Stdn. noch gekühlt wird, haben sich etwa 36 g schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 100–105° (Zers.) abgeschieden, die im Exsiccator getrocknet und dann in 200 ccm Nitrobenzol aufgeschlämmt werden. Zu dieser Aufschlämmung gibt man unter heftigem Rühren 16 g einer fein gepulverten Mischung von Natriumacetat und Eisessig (4:3)¹¹) und noch 10 ccm Eisessig, setzt das Rühren etwa 48 Stdn. fort und erwärmt in der letzten Stunde auf 80°. Aus dem braunroten Nitrobenzollösung wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand gut zerrieben und getrocknet. 17 g eines hellbraunen Pulvers, das bei 80–70° erwiecht. Durch Extraktion mit Cyclohexan (~500 ccm) im Soxhlet und Abdestillieren erhält man 15 g eines rotbraunen schmierigen Produkts, das in Äther aufgenommen wird. Man trocknet die äther. Lösung mit Natriumsulfat, verjagt das Lösungsmittel, übergießt den Rückstand mit 3–4 ccm trockenem Benzol und lässt 4–5 Tage im Kühlschrank stehen. Aus der dunkelroten Benzollösung haben sich dann 3 g (15% d. Th.) hellgelbes, feinkristallines III abgeschieden, das bereits nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein ist und goldgelbe glänzende Blättchen vom Schmp. 172° bildet. Ausb. 7–15% d. Theorie.

$C_{25}H_{19}O_3N$ (381.4) Ber. N 3.67 Gef. N 3.90

Diphenyl-[4'-amino-biphenyl- (4)]-carbinol (IV): Eine Lösung von 3 g III in 50 ccm reinem Dioxan wird mit 0.5 g Palladium aus Pd^{II} -Oxyd und Wasserstoff bei 50–60° geschüttelt, wobei die für 3 Moll. berechnete Menge aufgenommen wird. Man filtriert, destilliert das Dioxan i. Vak. ab, nimmt den rötlichbraunen Rückstand in wenig wässr. Alkohol in der Wärme auf und lässt im Kühlschrank kristallisieren. 2 g (75% d. Th.) hellgelbes, krist. IV vom Schmp. 148–149°, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol bei 150° schmilzt.

$C_{25}H_{21}ON$ (351.4) Ber. C 85.44 H 6.03 N 3.99 Gef. C 85.23 H 6.17 N 3.75

Konz. Schwefelsäure und 70-proz. Überchlorsäure lösen orangerot, konz. Ameisensäure orangegegelb, verd. Mineralsäuren und Eisessig fast farblos. Die Eisessiglösung färbt sich bei Verwendung von reinem Eisessig in der Siedehitze schwach grün. Geschmolzene Benzoësäure löst zunächst farblos, bei stärkerem Erhitzen intensiv grün, in siedender Benzoësäure tritt jedoch Zersetzung ein, und die Lösung wird mißfarben.

Acetyl derivat: Aus IV durch Erhitzen mit Acetanhydrid. Aus Alkohol farblose Kristalle vom Schmp. 236–237°, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösen.

$C_{27}H_{23}O_2N$ (393.5) Ber. N 3.56 Gef. N 3.61

¹¹⁾ Das wasserfreie Natriumacetat wird in heißem Eisessig gelöst, beim Abkühlen erstarrt das Gemisch vollständig unter Bildung weißer Nadeln.