

tropfenweise mit 1.26 g ($7.9 \cdot 10^{-3}$ Mol) Brom (in 50ccm Wasser und 1.1g Natriumhydroxyd gelöst). Das *Dimere IIa* fällt aus. Ausb. 2.25 g (98% d. Th.) vom Schmp. 106°. Dehydrierungsgrad 98%. Das IR-Spektrum ist mit einer nach B. gewonnenen Probe identisch.

β) Wie unter α) behandelt man 2.0g ($8.7 \cdot 10^{-3}$ Mol) *Phenol I* in methanol.-währ. Lösung (20g Natriumhydroxyd) mit 0.5g ($7 \cdot 10^{-3}$ Mol) Chlor in 100ccm Wasser und 10g Natriumhydroxyd (1 Stde.). Der grünschwarze Rückstand (bei geringerer Chlormenge erhält man hellere Proben) löst sich in Benzol durch das anwesende Dimere IIa mit grüner Farbe und läßt sich unter großen Verlusten aus Petroläther (50–70°) umlösen. Reinausb. 270mg (12% d. Th.) chinolides Chlorid vom Schmp. 85–86°. Die Substanz wurde durch IR-Spektrum und Mischprobe charakterisiert. Durch Ansäuern des alkal. Filtrats gewinnt man 0.8g *Phenol I* vom Schmp. 141–142° zurück.

WALTER THEILACKER und RUDOLF HOPP

Beiträge zur Biphenylisomerie, I

Spaltung des Naphthidins und des 2.3.2'.3'-Tetramethyl-benzidins in optische Antipoden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 1. Juni 1959)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

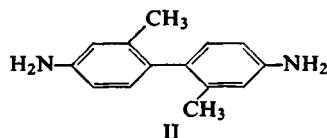
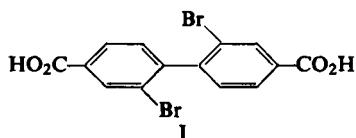
Biphenylderivate mit 2 kleineren Substituenten in 2.2'-Stellung können in Spiegelbildisomeren erhalten werden, wenn die Substituenten am Ausweichen, das jeweils unter Deformation des Valenzwinkels erfolgt, gehindert werden. Dies kann beim Naphthidin (4.4'-Diamino-binaphthyl-(1.1')) durch Einbau der Substituenten in ein relativ starres aromatisches Ringsystem, beim 2.3.2'.3'-Tetramethyl-benzidin durch Substituenten in 3.3'-Stellung („butressing“-Effekt, Stützeffekt) erfolgen. Aktivierungsenergie und Aktionskonstante bzw. Aktivierungsenthalpie und -entropie der Racemisierung wurden in beiden Fällen ermittelt.

Bei der 2.2'-*Dibrom-biphenyl-dicarbonsäure-(4.4')* (I) konnten N. E. SEARLE und R. ADAMS¹⁾ zeigen, daß sie gerade noch in optisch aktiver Form erhalten werden kann (Halbwertszeit der Racemisierung bei 0° in Lösung 9 Min.), eigene Versuche²⁾

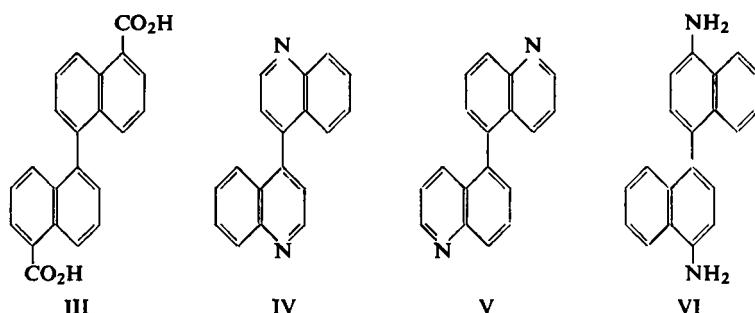
¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 56, 2112 [1934].

²⁾ Diplomarb. P. POPPER, Hannover 1951.

zur optischen Aktivierung der *2,2'-Dimethyl-biphenyl-carbonsäure-(4,4')* und des *2,2'-Dimethyl-benzidins* (II) blieben erfolglos. Umso überraschender war es, daß



F. BELL, W. H. D. MORGAN und I. F. B. SMYTH³⁾ die *Binaphthyl-(1,1')*-dicarbon-säure-(5,5') (III) in optisch aktiver Form erhalten konnten. Die Halbwertszeit der Racemisierung der optisch aktiven Säure in 0.1*n* NaOH beträgt nach D. M. HALL, S. RIDGWELL und E. E. TURNER⁴⁾ 33 Min. bei 60°. Als etwas leichter racemisierbar erwiesen sich die von M. CRAWFORD und I. F. B. SMYTH⁵⁾ dargestellten optisch aktiven



Bichinolylo-(4,4') (IV) und *-(5,5')* (V), die aber immerhin noch in verd. Salzsäure bei 20° Halbwertszeiten der Racemisierung von 2.5 bzw. 1.3 Stunden hatten.

Wenn — wie anzunehmen ist — die hohe Konfigurationsstabilität von III, IV und V darauf zurückzuführen ist, daß die als 2,2'-Substituenten fungierenden CH-Gruppen der beiden an das Biphenylsystem ankondensierten aromatischen Ringe nicht in dem Maße wie die Substituenten in I oder II ausweichen können, dann sollte man erwarten, daß auch andere, ähnlich gebaute Derivate des Binaphthyls-(1,1') in optisch aktiver Form zu erhalten wären. Eigenartigerweise ist aber die Trennung des 4,4'-Diaminoderivats, des *Naphthidins* (VI), in optische Antipoden F. BELL und W. H. D. MORGAN⁶⁾ nicht gelungen. Wir haben deshalb diese Trennung noch einmal versucht und auch zu einem positiven Erfolg führen können.

DARSTELLUNG UND RACEMISIERUNG DES OPTISCH AKTIVEN NAPHTHIDINS (VI)

BELL und MORGAN konnten kein D-Tartrat von VI erhalten, mit der stärker sauren (—)-Dibenzoyl-D-weinsäure hatten wir Schwierigkeiten bei der Salzbildung. Dagegen konnten BELL und MORGAN ein (+)-D-Campher-β-sulfonat darstellen; damit läßt sich keine Spaltung erzielen, was wir bestätigen konnten. Eine Trennung in optische

³⁾ Chem. and. Ind. 1951, 634.

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1954, 2498.

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 4133.

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1950, 1763.

Antipoden kann man nur mit Hilfe der (+)- α -Brom-D-campher- π -sulfonsäure erreichen, die in vielen von uns untersuchten Fällen die einzige optisch aktive Säure ist, mit der eine Spaltung erzielt werden kann; offenbar kommt ihr eine überragende Stellung unter den optisch aktiven Säuren, die für die Spaltung racemischer Basen in optische Antipoden brauchbar sind, zu.

Setzt man das Hydrochlorid von VI und Ammonium-(+)- α -brom-D-campher- π -sulfonat in wäßriger Lösung um, so fällt ein Gemisch der diastereomeren Salze ($[\alpha]_D: +75$ bis $+80^\circ$) aus. Beim Umkristallisieren aus wasserhaltigen Alkoholen, am besten aus 60-proz. Äthanol, erhält man ein Salz vom Drehwert $[\alpha]_D: +99^\circ$. Das Drehvermögen dieses Salzes verändert sich in Lösung und strebt mit einer Halbwertszeit von rund 2 Stunden (in 60-proz. Aceton bei Raumtemperatur) einem Endwert von $[\alpha]_D: +74^\circ$ bzw. $[M]_D: +670^\circ$ zu. Der letztere Wert entspricht dem Doppelten der molekularen Drehung des Ammoniumbromcamphersulfonats, was darauf hindeutet, daß im Gleichgewicht die beiden diastereomeren Salze zu ungefähr gleichen Teilen vorliegen. Mehrmaliges Umkristallisieren führt zu keiner weiteren Erhöhung des Drehwertes, weil bei erhöhter Temperatur in Lösung rasch partielle Racemisierung eintritt und man wieder das ursprüngliche Gleichgewichtsgemisch kristallisiert. Andererseits ist es aber auf Grund dieser Gleichgewichtseinstellung und der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit möglich, das zuerst anfallende Diastereomergemisch praktisch vollständig in das eine Diastereomere ($[\alpha]_D: +99^\circ$) überzuführen (asymmetrische Umlagerung II. Art). Das aus einer Lösung dieses Salzes mit Ammoniak in Freiheit gesetzte (+)-Naphthidin besitzt eine spezifische Drehung von maximal $+42^\circ$ und racemisiert sich in Aceton bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von 3–4 Stunden. Das feste, kristallisierte (+)-VI zeigte nach 2 Monaten nur noch das halbe Drehvermögen. (+)-VI schmilzt bei $206\text{--}207^\circ$, die Racemform bei $199\text{--}200^\circ$.

Da kein Lösungsmittel gefunden wurde, in dem das andere diastereomere Salz schwerer löslich war, konnte (-)-VI so nicht erhalten werden. Eine gewisse Anreicherung kann jedoch durch Einfrieren des Diastereomerengleichgewichtes bei -2° erzielt werden. Beschleunigt man die Kristallisation des (+)-VI-Salzes durch Animpfen und Rühren, so kann man aus der Mutterlauge mit Ammoniak eine an (-)-VI angereicherte Base mit einer Drehung von $[\alpha]_D: -16^\circ$ ausfällen.

In 0.6- bis 1.3-proz. Lösungen in reinem trockenem Aceton wurde nun die *Racemisierungsgeschwindigkeit* von (+)-VI bei 7 Temperaturen gemessen (s. Tab. 1). Mit Hilfe der ARRHENIUSSEN Gleichung läßt sich daraus sowohl graphisch (Abbildung 1) als auch durch Ausgleichsrechnung für die Racemisierung eine *Aktivierungsenergie* von 21.4 ± 0.1 kcal/Mol und eine *Aktionskonstante* von $(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^{15}$ [Stdn. $^{-1}$] bzw. $(5.3 \pm 0.8) \cdot 10^{11}$ [Sek. $^{-1}$] ermitteln. Im Vergleich zu der großen Zahl der untersuchten optisch aktiven Biphenylderivate sind die Angaben über die Aktivierungsenergie für die Racemisierung solcher Verbindungen recht spärlich. Immerhin kann man feststellen, daß die Aktivierungsenergie bei VI fast den gleichen Wert hat wie bei der 2,2'-Dijod-biphenyl-dicarbonsäure-(5,5')⁷⁾ (21.6 kcal/Mol) und dem

⁷⁾ M. RIEGER und F. H. WESTHEIMER, J. Amer. chem. Soc. 72, 19 [1950].

bei der *6-Nitro-diphensäure*⁸⁾ (22.6 kcal/Mol) mit 3 Substituenten in *ortho*-Stellung zu der Biphenylbindung recht nahe kommt. Dieser Befund ist erstaunlich und spricht für die oben erörterte Auffassung, daß die erhebliche Starrheit des aromatischen Ringsystems bei VI für die Beständigkeit der optischen Isomeren verantwortlich ist.

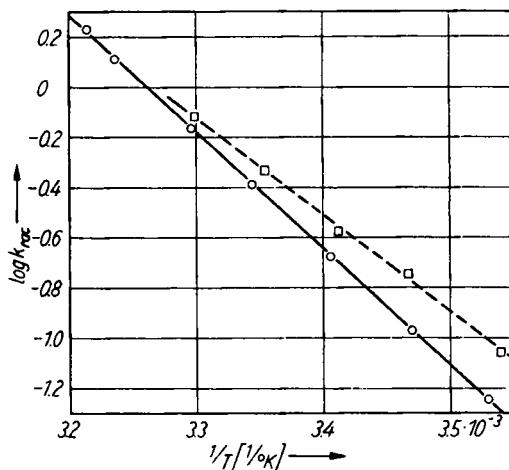


Abbildung 1. Temperaturabhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit (in Stdn.⁻¹)
— (+)-Naphthidin in Aceton; - - - (+)-2.3.2'.3'-Tetramethyl-benzidin in Äthylacetat

Tab. 1. Racemisierung des (+)-Naphthidins

°C	$1/T \cdot 10^3$	τ	k_{rac}	$\log k_{\text{rac}}$
10.44	3.526	12.2	0.0568	-1.246
15.02	3.470	6.5	0.1065	-0.972
20.44	3.406	3.30	0.210	-0.678
25.88	3.344	1.70	0.407	-0.390
30.28	3.296	1.02	0.680	-0.168
35.86	3.236	0.54	1.28	+0.108
37.96	3.214	0.41	1.69	+0.228

τ Halbwertzeit in Stdn. k_{rac} Racemisierungsgeschwindigkeit in Stdn.⁻¹.

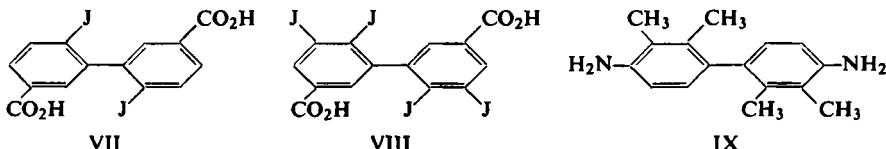
DER „BUTTRESSING“-(STÜTZ)-EFFEKT

S. L. CHIEN und R. ADAMS⁹⁾ haben gezeigt, daß die Stabilität der optisch aktiven 2-Nitro-2'-methoxy-biphenyl-carbonsäure-(6) bemerkenswert erhöht wird, wenn Substituenten in 3'-Stellung eingeführt werden. Der Substituent in 3'-Stellung erschwert das Ausweichen der 2'-ständigen Methoxygruppe und damit das Durchschwingen durch die koplanare Lage, das für den Racemisierungsvorgang erforderlich ist. Man hat diese Erscheinung in der angelsächsischen Literatur als „butressing“-Effekt, d.h. Stützeffekt bezeichnet. Quantitativ haben am Beispiel der 2.2'-Dijod-(VII) und 2.3.2'.3'-Tetrajod-dicarbonsäure-(5.5') (VIII) M. RIEGER und F. H. WEST-

8) J. W. BROOKS, M. M. HARRIS und K. E. HOWLETT, J. chem. Soc. [London] 1957, 1934.

9) J. Amer. chem. Soc. 56, 1787 [1934].

HEIMER⁷⁾ diesen Effekt untersucht und gefunden, daß die Aktivierungsenergie der Racemisierung bei VIII (28.9 kcal/Mol) beträchtlich größer ist als bei VII (21.6 kcal/Mol). Auf Grund dieser Tatsache konnte man vermuten, daß sich im Gegensatz zum 2,2'-Dimethyl-benzidin das 2,3,2',3'-Tetramethyl-benzidin (IX) noch in optisch aktiver Form erhalten ließe, und dies ist auch in der Tat der Fall.



DARSTELLUNG UND RACEMISIERUNG DES OPTISCH AKTIVEN 2,3,2',3'-TETRAMETHYL-BENZIDINS (IX)

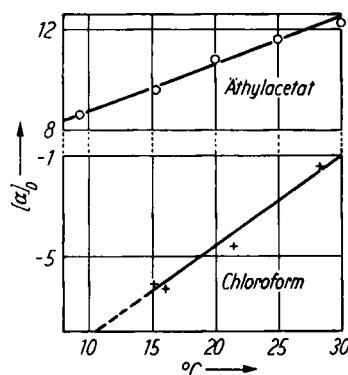
IX ist bereits von E. NOELTING und T. STRICKER¹⁰⁾ aus dem 3-Nitro-*o*-xylol über die entsprechende Hydrazoverbindung erhalten, aber nicht näher untersucht, sondern nur für die Synthese von Azofarbstoffen verwendet worden. Die Darstellung wurde verbessert und IX in reiner Form dargestellt.

Es lag nahe, die Spaltung in optische Antipoden auch in diesem Falle mit Ammonium-(+)-*α*-brom-*D*-campher-sulfonat zu versuchen. Das Gemisch der diastereomeren Salze mit $[\alpha]_D: +80^\circ$ bildete sich leicht beim Zusammengeben einer Lösung der Base in Aceton mit einer wäßrigen Lösung des Ammoniumbromcamphersulfonats und der äquivalenten Menge Salzsäure, wenn Base und Säure im Mol.-Verhältnis 1:2 vereinigt wurden. Die Salze lassen sich aus schwach wasserhaltigen Alkoholen umkristallisieren, wobei auch in diesem Falle die Kristallisationsgeschwindigkeit gering ist. Die Drehwerte der umkristallisierten Salze sind je nach Lösungsmittel und Größe der Kopffaktion unterschiedlich. Aus 95-proz. Äthanol und n-Propanol erhält man Kopffaktionen (20%) mit einer Drehung von $[\alpha]_D: +86$ bis $+87^\circ$ (Salz A), aus 95-proz. Methanol dagegen eine Kopffaktion (40%) mit einer Drehung von $[\alpha]_D: +70^\circ$ (Salz B). Beide Salze zeigen in Lösung Mutarotation, die Drehung strebt mit einer Halbwertszeit von 5 Stunden bei Raumtemperatur (in 60-proz. Aceton) einem Endwert von $[\alpha]_D: +79^\circ$ bzw. $[M]_D: +680^\circ$ zu, was wiederum der doppelten molekularen Drehung des Ammoniumbromcamphersulfonats entspricht, so daß im Gleichgewichtsgemisch ungefähr gleiche Teile der beiden diastereomeren Salze vorhanden sind. Mehrmaliges Umkristallisieren bringt keine Erhöhung der Drehung, weil bei der Siedetemperatur der Lösungsmittel rasch partielle Racemisierung erfolgt. Das Salz A kann man aber mit einer Drehung von $[\alpha]_D: +88^\circ$ in einer Ausbeute von 60% erhalten, wenn man bei der Darstellung der Salze die Kristallisation bei 40–50° erfolgen läßt. Maßgebend für das Gelingen ist die bei erhöhter Temperatur rascher verlaufende Racemisierung und die trotz starker Übersättigung der Lösung nur geringe Kristallisationsgeschwindigkeit.

Das aus dem höher drehenden Salz A gewonnene (+)-IX hat einen Drehwert von $[\alpha]_D: +10.8^\circ$, das aus dem niedriger drehenden Salz B erhaltene (-)-IX einen solchen

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 3139 [1888].

von $[\alpha]_D^{20} = -9.5^\circ$ in Äthylacetat. Die Drehung ist temperaturabhängig (s. Abbild. 2), auch in Chloroform, wo sie überraschenderweise das umgekehrte Vorzeichen besitzt.



Abbild. 2. Abhängigkeit der spezifischen Drehung des (+)-IX vom Lösungsmittel und von der Temperatur. Alle Drehwerte sind auf die Zeit $t = 0$ (Zeitpunkt des Lösens) extrapoliert

Diese Beobachtung zeigt, daß Chloroform für solche Zwecke ein anormales Lösungsmittel darstellt und daß es sehr fraglich erscheint, ob die von M. M. HARRIS¹¹⁾ beobachtete Temperaturabhängigkeit der optischen Drehung von Carbonsäure-Alkaloid-Salzen in Chloroform mit der Verschiebung eines Diastereomeren-Gleichgewichts zu deuten ist und damit den Nachweis von labilen optisch-aktiven Säuren erlaubt.

Nach einem Racemisierungsversuch in Chloroform, der zeigte, daß die Halbwertszeit bei derselben Temperatur in Chloroform und Äthylacetat gleich ist, wurde die *Racemisierungsgeschwindigkeit* von (+)-IX in 2-proz. Lösungen in Äthylacetat bei 5 Temperaturen gemessen (s. Tab. 2) und daraus sowohl graphisch (Abbild. 1) als auch durch Ausgleichsrechnung für die Racemisierung eine *Aktivierungsenergie* von 17.7 ± 0.3 kcal/Mol und eine *Aktionskonstante* von $(4 \pm 2) \cdot 10^{12}$ [Stdn.⁻¹] bzw. $(1 \pm 0.5) \cdot 10^9$ [Sek.⁻¹] ermittelt.

Tab. 2. Racemisierung des (+)-2.3.2'.3'-Tetramethyl-benzidins

°C	$1/T \cdot 10^3$	τ	k_{rac}	$\log k_{rac}$
9.30	3.5404	7.92	0.0875	-1.058
15.29	3.4669	3.87	0.179	-0.747
19.98	3.4115	2.56	0.271	-0.567
25.02	3.3538	1.48	0.468	-0.330
29.97	3.2990	0.91	0.762	-0.118

τ Halbwertszeit in Std. k_{rac} Racemisierungsgeschwindigkeit in Stdn.⁻¹

Die geglückte Trennung von IX in optische Antipoden ist ein Beweis dafür, daß der Stützeffekt durch Methylgruppen in 3.3'-Stellung für die Isolierung von Spiegelbildisomeren ausreichend ist. Das gilt nicht nur für das 2.2'-Dimethyl-, sondern, wie wir jetzt schon sagen können, auch für das 2.2'-Dichlor-benzidin.

¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1955, 4152.

F. KLAGES¹²⁾ gibt in seinem Lehrbuch an, daß für die Isolierung von optisch aktiven Verbindungen eine Aktivierungsenergie für die Racemisierung von mindestens 18 kcal/Mol erforderlich sei. Dieser Wert ist zu hoch, denn wir finden für IX 17.7 kcal/Mol, die Aktivierungsenergie für das optisch aktive 2.4.5.7-Tetramethyl-phenanthrolin-(1.8) beträgt 15.9 kcal/Mol¹³⁾, und J. W. BROOKS, M. M. HARRIS und K. E. HOWLETT¹⁴⁾ haben in der *N*-Benzoyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)-Reihe eine Aktivierungsenergie von 14.9 kcal/Mol gemessen.

THERMODYNAMISCHE BEZIEHUNGEN

F. H. WESTHEIMER¹⁵⁾ hat unter der Annahme eines aktivierten Komplexes nach EYRING für die Racemisierung die *Aktivierungsenthalpie* ΔH^\ddagger und die *Aktivierungsentropie* ΔS^\ddagger für VII und VIII ermittelt. Berechnet man unter dieser Annahme nach der Gleichung¹⁶⁾

$$k_{\text{rac}} = (kT/h) \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{-H^\ddagger / RT}$$

auch für VI und IX ΔH^\ddagger , indem man $\ln k_{\text{rac}}/T$ gegen $1/T$ aufträgt und die Steigung der Geraden mit R multipliziert, und ΔS^\ddagger , indem man ΔH^\ddagger und die Werte von k_{rac} und T für irgendeinen Punkt der Geraden in obige Gleichung einsetzt, so erhält man Werte, die zusammen mit denen für VII und VIII in der Tab. 3 aufgeführt und größtenteils vergleichbar sind. Außerdem ist in der Tabelle auch die *freie Aktivierungsenthalpie* $\Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger \cdot T$ aufgeführt, da diese auf Grund der Beziehung

$$k_{\text{rac}} = (kT/h) \cdot e^{-\Delta F^\ddagger / RT}$$

bei gegebener Temperatur direkt proportional dem Logarithmus der Racemisierungsgeschwindigkeit ist und so ein besseres Maß für den Vergleich der optischen Stabilität verschiedener Verbindungen darstellt.

Tab. 3. Thermodynamische Daten für die Racemisierung von VI, VII, VIII und IX

	A^\ddagger [kcal/Mol]	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [cal/Mol·Grad]	ΔF^\ddagger [kcal/Mol]
VII	21.6	21.0	-8.1	23.4
VIII	28.0	27.3	-8.8	30.4
IX	17.7	17.0	-19	22.7
VI	21.4	20.8	-7.1	22.9

* ARRHENIUSSCHE Aktivierungsenergie.

Den FARBFABRIKEN BAYER AG., Herrn Prof. Dr. O. BAYER, danken wir für die Überlassung von Chemikalien, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, für finanzielle Unterstützung.

¹²⁾ Lehrbuch der organ. Chemie, Bd. 2, S. 444, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1954.

¹³⁾ Dissertat. E. WEGNER, Techn. Hochschule Hannover 1956.

¹⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1957, 2380.

¹⁵⁾ M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York 1956, S. 549.

¹⁶⁾ Siehe dazu A. A. FROST und R. G. PEARSON, Kinetics and Mechanism, John Wiley & Sons, Inc., New York 1953, S. 95-99.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Naphthidin (VI): Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach S. COHEN und R. E. OESPER¹⁷⁾. Die Reinigung und Trennung von Dinaphthylin und 1.2;7.8-Dibenzocarbazol gelingt durch Umkristallisieren schlecht, sie lässt sich viel besser über die Hydrochloride durchführen. Man suspendiert das rohe Hydrochlorid, wie es bei der Benzidinum-lagerung anfällt, mit 0.5-proz. Salzsäure, erhitzt einige Zeit zum Sieden und filtriert vom Rückstand ab. Das Filtrat lässt man erkalten und setzt dann ein Zehntel des Volumens an konz. Salzsäure zu, wobei sich das VI-Hydrochlorid in sehr reiner Form abscheidet. Mit dem Rückstand wiederholt man die Operation, bis sich aus dem Filtrat kein Hydrochlorid mehr abscheidet. Das aus dem Hydrochlorid in Freiheit gesetzte VI schmilzt bei 198–199°, aus Methyläthylketon umkristallisiert bei 199–200° (Lit.: 198–199°). Ausb. 20% d. Th. Gut löslich in Aceton, Methyläthylketon, Pyridin, Tetrahydrofuran, schlecht in Alkoholen und Benzol.

Aus dem salzauren Filtrat vom VI-Hydrochlorid lässt sich mit Alkali eine Base vom Schmp. 270° abscheiden (Dinaphthylin, Schmp. 278–279°).

Optische Aktivierung von Naphthidin (VI): Man löst 2.84 g (0.01 Mol) VI in etwa 50 ccm heißem Aceton, gießt in 400 ccm Wasser, dem 40 ccm *n*HCl zugefügt sind, und setzt sofort eine Lösung von 6.54 g (0.02 Mol) (+)-Ammonium- α -brom- α -campher- π -sulfonat zu. Nach einigen Stunden kann das VI-Bromcamphersulfonat abgesaugt werden. Ausb. 6.8 g (79% d. Th.). Weitere Anteile kann man noch durch Abdestillieren des Acetons i. Vak. erhalten. $[\alpha]_D$ in 60-proz. Aceton zwischen +75° und +80°.

Durch Kristallisation aus 60-proz. Äthanol gelingt es, 65% an VI-Bromcamphersulfonat mit $[\alpha]_D$: +99° zu erhalten. Man suspendiert dieses Salz in der zehnfachen Menge Alkohol, setzt einige Stückchen Eis zu und macht mit verd. Ammoniak alkalisch. Aus der zunächst klaren Lösung kristallisiert bald das (+)-*Naphthidin* vom Schmp. 206–207°. $[\alpha]_D^{25}$: +42 ± 1° (*c* = 0.30, in wasserfreiem Aceton). Löst man in Alkohol und erhitzt 1/2 Stde. zum Sieden, so kristallisiert nach dem Erkalten racem. VI vom Schmp. 199–200° aus.

Um (–)-*Naphthidin* zu isolieren, lässt man das hochdrehende Bromcamphersulfonat bei 0° auskristallisieren, wobei die Kristallisation durch Animpfen und Rühren beschleunigt wird, saugt nach einigen Stunden ab und macht die Mutterlauge sofort mit verd. Ammoniak alkalisch. Ein so erhaltenes (–)-Naphthidin zeigte in Aceton eine spezif. Drehung von –16° (*c* = 0.34).

2.3.2'.3'-Tetramethyl-hydrazobenzol: Die Darstellung nach NOELTING und STRICKER¹⁰⁾ wurde wie folgt geändert:

Einer Suspension von 35 g Zinkstaub in einer siedenden Lösung von 20 g *I-Nitro-2.3-dimethyl-benzol* in 150 ccm Äthanol lässt man unter Rühren allmählich 25 ccm 40-proz. Natronlauge zutropfen. Nach etwa 1 Stde. wird die fast farblos gewordene Lösung heiß dekantiert, der Rückstand zweimal mit je 50 ccm siedendem Alkohol extrahiert und die Extrakte mit der dekantierten Lösung vereinigt. Man kühlte dann auf 0° ab, saugt das abgeschiedene *2.3.2'.3'-Tetramethyl-hydrazobenzol* ab (11.2 g vom Schmp. 146–147° = 70% d. Th.) und kristallisiert zweimal aus Petroläther um (Schmp. 148–149°).

2.3.2'.3'-Tetramethyl-benzidin (IX): Eine Suspension von 10 g Hydrazoverbindung in 100 ccm Methanol wird unter Kühlung mit einer Lösung von 1 g Zinn(II)-chlorid in 40 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach 12 Stdn. saugt man das IX-Hydrochlorid ab, wascht mit verd. Salzsäure und setzt mit verd. Natronlauge IX in Freiheit. Ausb. 8.5 g (85% d. Th.),

¹⁷⁾ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 8, 306 [1936].

einmal aus Isopropylalkohol umkristallisiert, 7.5 g vom Schmp. 190°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol und Äthanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 191°.



Destilliert man aus der salzsäuren Mutterlauge das Methanol i. Vak. ab und macht mit Natronlauge alkalisch, so erhält man eine flockig anfallende Base, die bei der Kristallisation aus Isopropylalkohol eine erste Fraktion vom Schmp. 122—125° liefert, die nach weiterem Umkristallisieren aus 50-proz. Isopropylalkohol und Diisopropyläther bei 131—132° schmilzt und in Petroläther löslich ist. Die zweite Fraktion vom Schmp. 130—140° ist ein Gemisch. Der Rückstand aus der Mutterlauge ergibt beim Digerieren mit Diisopropyläther und Umkristallisieren aus Benzol und Äthanol Kristalle vom Schmp. 179—180°, die in Petroläther schwer löslich sind. Für eine weitere Untersuchung war die Menge dieser beiden Substanzen zu gering, sie dürften das entsprechende *Diphenylin* und ein *Semidin* sein.

Spaltung von IX in optische Antipoden: Man löst 2.40 g IX in 20 ccm Aceton, gibt eine Lösung von 6.54 g (+)-Ammonium- α -brom- α -campher- π -sulfonat in 250 ccm Wasser und 20 ccm *n*HCl zu und lässt über Nacht im Kühlschrank stehen. Es sind dann 60% d. Th. an IX-Bromcamphersulfonat auskristallisiert; weitere Anteile lassen sich durch Einengen der Mutterlauge erhalten. $[\alpha]_D$ in 60-proz. Aceton um +80°.

Läßt man bei +40 bis +50° stehen, so kristallisiert mit derselben Ausbeute das höher drehende Salz A ($[\alpha]_D$: +88°) aus. Dieses Salz wird bei —5° in 70-proz. Alkohol gelöst und mit verd. Ammoniak zersetzt. Das auskristallisierte (+)-IX trocknet man im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid. Die spezifischen Drehungen von (+)-IX in Chloroform ($c = 1.8—2.3$) und Äthylacetat ($c = 1.8—2.2$) sind in der Abbild. 2 angegeben.

Das niedriger drehende Salz B mit $[\alpha]_D$: +70° in 60-proz. Aceton erhält man durch Kristallisation des IX-Bromcamphersulfonats mit $[\alpha]_D$: +80° aus 95-proz. Methanol (Ausb. 40—45% d. Th.). Das daraus dargestellte (-)-IX hatte eine spezif. Drehung von —9.5° ($c = 0.97$, in Äthylacetat).
