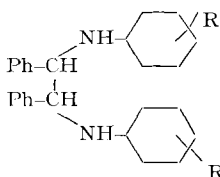


## 248. Séparation et différenciation des formes *d,l* et *méso* des diarylamino-1,2-diphényl-1,2-éthanes

par R. Jaunin et P. Courbat

(3 X 60)

Dans un précédent travail<sup>1)</sup>, nous avons constaté que les deux diastéréo-isomères du dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane (I) peuvent être aisément séparés sous forme de complexes avec le diméthylformamide (DMF); il suffit en effet de traiter le mélange des isomères par le diméthylformamide: le complexe *méso*-I, 2 DMF précipite, tandis que *d,l*-I reste en solution. Après avoir fait une constatation analogue dans le cas des dérivés *o*- et *p*-toluidino correspondants (resp. II et IV)<sup>1)</sup>, nous avons poursuivi cette étude en préparant une nouvelle série de diarylamino-1,2-diphényl-1,2-éthanes (III, V–IX, XI) et en examinant dans chaque cas les possibilités de séparation des formes *d,l* et *méso* au moyen de diméthylformamide. D'autre part, nous avons saisi cette occasion pour étudier d'une manière générale le problème de la différenciation des diastéréo-isomères des diarylamino-1,2-diphényl-1,2-éthanes.



- I: R = H  
 II, III, IV: R = *o*-CH<sub>3</sub><sup>1)2)</sup>, *m*-CH<sub>3</sub>, *p*-CH<sub>3</sub><sup>1)2)</sup>  
 V, VI, VII: R = *o*-Cl, *m*-Cl, *p*-Cl  
 VIII, IX: R = *m*-Br, *p*-Br  
 X, XI: R = *o*-OCH<sub>3</sub><sup>3)</sup>, *p*-OCH<sub>3</sub>

Pour la préparation du dérivé *m*-méthylé III, qui était encore inconnu, nous avons procédé comme pour les isomères *o*- et *p*-méthylés (II et IV): la *N*-benzylidène-*m*-toluidine a été traitée par une suspension de sodium en milieu étheré et les diastéréo-isomères de III ont été séparés sous forme de complexes avec le diméthylformamide.

A notre connaissance, la littérature ne donne aucune indication concernant la préparation des dérivés halogénés V–IX sous forme d'isomères purs. Mentionnons cependant que les dérivés *o*-, *m*- et *p*-chlorés (resp. V, VI et VII) ont déjà été obtenus, sous forme d'un mélange de diastéréo-isomères, par condensation réductive des aniles correspondants au moyen du réactif Mg + MgI<sub>2</sub><sup>4)</sup>; mais les formes *d,l* et *méso* n'ont apparemment pas été séparées<sup>5)</sup>. Pour préparer les dérivés V–IX, nous

<sup>1)</sup> R. JAUNIN, *Helv.* **39**, 111 (1956).

<sup>2)</sup> W. STÜHMER & G. MESSWARB, *Arch. Pharmaz.* **286**, 221 (1953).

<sup>3)</sup> R. JAUNIN & R. HOLL, *Helv.* **41**, 1783 (1958).

<sup>4)</sup> H. THIES, H. SCHÖNENBERGER & K. H. BAUER, *Arch. Pharmaz.* **291**, 620 (1958).

<sup>5)</sup> A juger d'après les F., les dérivés *m*-chloré (F. 153–155°) et *p*-chloré (F. 200–202°) de THIES, SCHÖNENBERGER & BAUER paraissent être fortement enrichis en forme *méso*; leur dérivé *o*-chloré (F. 132°), en revanche, semble être constitué par un mélange en quantités à peu près équivalentes des formes *d,l* et *méso*.

avons réduit les aniles correspondants au moyen de l'amalgame d'aluminium en solution étherée; la séparation des diastéréo-isomères a été effectuée de diverses façons suivant les cas:

a) Dérivés p-chloré VII et p-bromé IX: les deux formes se trouvent déjà séparées dans le milieu réactionnel; en effet, tandis que *méso*-VII et *méso*-IX précipitent avec l'hydroxyde d'aluminium, *d,l*-VII et *d,l*-IX restent en solution dans l'éther.

b) Dérivés o-chloré V et m-bromé VIII: les diastéréo-isomères ont été séparés, comme dans le cas des composés I-IV, sous forme de complexes avec le diméthylformamide.

c) Dérivé m-chloré VI: bien que la méthode au diméthylformamide soit utilisable, nous avons trouvé préférable de séparer les deux formes par cristallisation fractionnée dans l'éthanol.

Enfin, le dérivé p-méthoxylé XI, qui est également un composé nouveau, a été préparé par condensation réductive de la N-benzylidène-p-anisidine au moyen de l'amalgame d'aluminium en solution étherée. Tandis que *méso*-XI précipite en grande partie avec l'hydroxyde d'aluminium, *d,l*-XI reste en totalité dans la solution étherée; pour séparer les isomères dissous dans l'éther, on traite par l'acide chlorhydrique dilué: seul le chlorhydrate de *d,l*-XI précipite. Dans ce cas, comme d'ailleurs dans celui de l'isomère o-méthoxylé X<sup>3)</sup>, la méthode au diméthylformamide est inutilisable: il ne se forme en effet aucun complexe avec ce réactif.

Pour la différenciation des formes *d,l* et *méso* des diarylamino-1,2-diphényl-1,2-éthanés, on pourrait en principe procéder d'après STÜHMER & MESSWARB qui, dans le cas des composés I, II et IV, ont réussi à dédoubler les sels des bases racémiques avec divers acides sulfoniques optiquement actifs<sup>2)</sup>. Cette méthode nous paraît toutefois longue et malcommode; de plus, son emploi est rendu particulièrement difficile en raison de la très faible basicité des composés à dédoubler. Nous proposons d'utiliser plutôt trois critères basés sur l'existence de différences systématiques entre les séries *d,l* et *méso*; ces trois critères sont les suivants:

1° *Points de fusion*. D'une manière générale, on constate que chez les dérivés  $\alpha,\alpha'$ -disubstitués du dibenzyle, le composé *méso*, qui possède un centre de symétrie, fond à une température plus élevée que le racémique, dont les composants sont dépourvus de centre de symétrie; c'est notamment le cas des dérivés dialcoylés, dihydroxylés et diaminés<sup>6)</sup>. Cette règle a d'ailleurs permis à plusieurs auteurs d'utiliser le seul critère des points de fusion pour différencier les formes *d,l* et *méso* d'une paire de diastéréo-isomères<sup>7)</sup>.

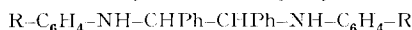
Le tableau 1 montre que les *d,l* et les *méso*-diarylamino-1,2-diphényl-1,2-éthanés que nous avons examinés suivent également cette règle, à l'exception toutefois du composé o-chloré (V) dont la forme *d,l* fond à 160,5° alors que la forme *méso* fond à 151–152°<sup>8)</sup>. Afin de prouver que, dans le cas de V, c'est bien le racémique qui fond

<sup>6)</sup> Voir p. cx.: C. H. CARLISLE & D. CROWFOOT, J. chem. Soc. 1941, 6; F. v. WESSELY & H. WELLEBA, Ber. deutsch. chem. Ges. 74, 777 (1941); NG. PH. BUU-HOÏ & NG. HOÁN, J. org. Chemistry 14, 1023 (1949); voir aussi réf. <sup>3)</sup>.

<sup>7)</sup> Voir p. ex.: C. A. GROB & H. KAMMÜLLER, Helv. 40, 2140 (1957); H. SCHÖNENBERGER, Chem. Ber. 91, 862 (1958).

<sup>8)</sup> Dans le cas des dérivés m-méthylé III et m-bromé VIII, la différence entre les F. des deux formes nous paraît trop faible pour être significative.

le plus haut, nous avons hydrogéné *d,l*-V et *méso*-V dans l'acide acétique glacial en présence de noir de platine; il en est résulté resp. le *d,l*- et le *méso*-dicyclohexyl-amino-1,2-diphényl-1,2-éthane, composés dont les configurations sont bien établies<sup>1)</sup>.

Tableau 1. *Diarylamino-1,2-diphényl-1,2-éthanes*

	R		T °C	Bande C <sup>a)</sup>		Bande D <sup>a)</sup>	
				$\lambda$ m $\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda$ m $\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
I	H	<i>d,l</i>	146–149 <sup>b)</sup>	250	29,68	293	3,93
		<i>méso</i>	168–169	248	29,08	293	4,03
II	o-CH <sub>3</sub>	<i>d,l</i>	151–152	245	27,02	289	4,31
		<i>méso</i>	153–154	244,5	26,50	290,5	4,18
III	m-CH <sub>3</sub>	<i>d,l</i>	140–141	252	27,71	294	3,91
		<i>méso</i>	140,5–141,5	250,5	26,25	294	4,20
IV	p-CH <sub>3</sub>	<i>d,l</i>	140–142	251,5	29,40	300	3,75
		<i>méso</i>	180–181	250	28,87	300,5	3,82
V	o-Cl	<i>d,l</i>	160,5–161,5	248	28,40	295,5	5,05
		<i>méso</i>	151–152	248	27,81	295,5	5,10
VI	m-Cl	<i>d,l</i>	140–141	256,5	31,68	300,5	4,30
		<i>méso</i>	159–160	254,5	31,00	299	4,70
VII	p-Cl	<i>d,l</i>	113,5–114,5	259,5	37,20	305	3,80
		<i>méso</i>	209–210	258	36,35	304,5	4,00
VIII	m-Br	<i>d,l</i>	168–169	255,5	29,40	300	4,91
		<i>méso</i>	167,5–168,5	254,5	28,75	300	5,09
IX	p-Br	<i>d,l</i>	131–132	260	37,82	302,5	3,98
		<i>méso</i>	210,5–211,5	258	37,20	304	4,01
X	o-OCH <sub>3</sub>	<i>d,l</i>	137,5–139	248	25,47	292	7,52
		<i>méso</i>	199	247,5	24,95	290,5	7,20
XI	p-OCH <sub>3</sub>	<i>d,l</i>	110–111	248,5	27,20	311	4,48
		<i>méso</i>	141–142	247	26,62	311	4,54

<sup>a)</sup> Spectres UV, en solution éthanolique.

<sup>b)</sup> Ce composé est probablement polymorphe, voir à ce sujet: R. JAUNIN, *Helv. 43*, 564 (1960), note 9.

2° *Complexes avec le diméthylformamide*. Nous avons constaté que, chez le composé I et tous ses dérivés méthylés (II–IV) et halogénés (V–IX), seule la forme *méso* donne avec le diméthylformamide un complexe relativement stable et facile à isoler; en revanche, nous n'avons pu obtenir aucun complexe à partir des dérivés méthoxylés X et XI<sup>9)</sup>.

<sup>9)</sup> Ainsi que nous l'avons établi précédemment<sup>1)</sup>, ces complexes avec le diméthylformamide se réalisent à l'aide de liaisons hydrogène, et l'on sait qu'une liaison hydrogène est d'autant plus forte que l'atome d'hydrogène qui y participe a un caractère plus acide. Dans le cas du dérivé p-méthoxylé XI, nous avons affaire à un composé dont la basicité est vraisemblablement trop forte pour qu'il puisse donner un complexe stable (la p-anisidine est sensiblement plus basique que l'aniline). D'autre part, dans le cas du dérivé o-méthoxylé X, le groupe OCH<sub>3</sub> n'exerce probablement pas d'effet sensible sur la basicité (l'o-anisidine et l'aniline sont des bases de forces à peu près égales); en revanche, il est fort possible qu'il existe dans ce composé des liaisons hydrogène intramoléculaires (NH...O) qui s'opposent à la formation du complexe avec le diméthylformamide.

Nous avons également vérifié que, dans tous les nouveaux complexes obtenus, chaque molécule de base *méso* s'associe à deux molécules de diméthylformamide, que l'on peut libérer par décomposition thermique (Tabl. 2).

Tableau 2. Complexes  $R-C_6H_4-NH-CHPh-CHPh-NH-C_6H_4-R$ , 2 DMF

350 mg de complexe, préalablement séché 12 h à l'air libre à température ordinaire, sont maintenus 20 h à 105°; de la perte de poids, on déduit la teneur en diméthylformamide.

Base <i>méso</i>	R	F. déc. a)	% DMF calc.	% DMF trouvé
III	m-CH <sub>3</sub>	83–85°	27,2	26,6
V	o-Cl <sup>b)</sup>	96–98°	25,2	23,7
VI	m-Cl	124–126°	25,2	26,1
VII	p-Cl	106–108°	25,2	24,6
VIII	m-Br <sup>c)</sup>	125–127°	21,9	22,4
IX	p-Br	115–117°	21,9	22,7
a) Déterminé au bloc MAQUENNE. b) Il suffit de 3–4 h à 105° pour décomposer le complexe. c) Le DMF non lié n'est éliminé complètement qu'après 12 h de séchage au dessiccateur.				

3° Spectres UV. En comparant les spectres UV. des différents diarylamino-1,2-diphényl-1,2-éthanes (Tabl. 1), on remarque que, contrairement à la bande D, dont les variations sont irrégulières, la bande C subit des variations systématiques lorsqu'on passe d'un racémique au *méso* correspondant. Plus précisément, on constate que, pour une paire donnée de diastéréo-isomères, a) la *position* de la bande C est, soit la même chez les deux formes, soit légèrement décalée vers les courtes longueurs d'onde chez le *méso*, b) l'*intensité* de la bande C est systématiquement plus faible chez le *méso*.

En conclusion, on voit que les trois critères proposés pour la différenciation des diarylamino-1,2-diphényl-1,2-éthanes ne possèdent pas le même degré de généralité. Le critère des points de fusion nous paraît le moins sûr, puisqu'il est mis en défaut dans certains cas; le critère des complexes avec le diméthylformamide est limité par le fait que toutes les formes *méso* ne réagissent pas avec le diméthylformamide; enfin, le critère des spectres UV. est à notre avis le meilleur, car il s'applique dans tous les cas examinés.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'appui qu'il a bien voulu nous accorder.

### Partie expérimentale

Tous les F. ont été déterminés sur la platine chauffante de KOFLER et sont corrigés. Les microanalyses ont été effectuées par M. le Dr. K. EDER, Ecole de Chimie, Genève.

Les aniles nécessaires à la préparation des diarylamino-1,2-diphényl-1,2-éthanes étaient tous connus à l'exception de la N-benzylidène-bromo-3-aniline.

1. *N-benzylidène-bromo-3-aniline*. Des quantités équimoléculaires de benzaldéhyde et de m-bromaniline sont chauffées 30 min au bain-marie à 70–80°. Après refroidissement, on extrait à l'éther, sèche sur MgSO<sub>4</sub> anhydre, chasse l'éther et recristallise dans l'éthanol absolu; rendement 90%, F. 52–52,5°.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>NBr Calc. C 60,02 H 3,87% Tr. C 60,20 H 4,11%

2. *Di-m-toluidino-1,2-diphényl-1,2-éthane* (III). On émulsionne<sup>10</sup>) 15 g (0,65 équiv.) de sodium dans 200 ml de xylène bouillant, laisse refroidir en agitant énergiquement et remplace le xylène par 500 ml d'éther anhydre. On introduit alors 39 g (0,2 mole) de N-benzylidène-m-toluidine<sup>11</sup>) préalablement dissous dans 100 ml d'éther anhydre et chauffe 6 h à reflux dans une atmosphère d'azote purifié par barbotage dans une solution de FIESER<sup>12</sup>). On refroidit ensuite à environ 5°, neutralise prudemment en ajoutant goutte à goutte 50 ml d'acide acétique glacial sous forte agitation et laisse reposer durant la nuit. Après s'être assuré de la dissolution intégrale du sodium, on ajoute avec précaution 100 ml d'eau afin de dissoudre entièrement l'acétate de sodium. La solution étherée est alors séchée rapidement sur KOH solide, et l'éther, chassé au bain-marie puis au dessiccateur sous pression réduite. Rendement: 34–38 g de produit brut.

*Séparation des diastéreo-isomères.* On dissout 10 g de produit brut dans 10 ml de diméthylformamide (DMF) bouillant, laisse refroidir à la température ordinaire et, après frottement avec une baguette de verre, abandonne une nuit à la glacière: le complexe *méso*-III, 2 DMF cristallise. On filtre (filtrat A), lave avec 2–3 ml de diméthylformamide et sèche une nuit à l'air libre.

a) *Isomère méso-III*: On dissout le complexe dans 5 ml d'acétate d'éthyle bouillant, ajoute 10 ml d'éthanol absolu, laisse refroidir, essore et recristallise dans l'éthanol absolu. Rendement: 3–3,5 g (26–34%) de *méso*-III, F. 140,5–141,5°.

$C_{28}H_{28}N_2$  Calc. C 85,67 H 7,19% Tr. C 85,93 H 6,91%

b) *Isomère d, l-III*: Le filtrat A est dilué avec 150 ml d'eau puis acidifié avec de l'acide chlorhydrique dilué. Il se sépare une huile qui cristallise par frottement avec une baguette de verre; on essore, sèche et recristallise dans l'éthanol absolu. Rendement: 3–4 g (26–39%) de *d, l-III*, F. 140–141°.

$C_{28}H_{28}N_2$  Calc. C 85,67 H 7,19% Tr. C 85,90 H 7,01%

3. *Di-o-chloranilino-1,2-diphényl-1,2-éthane* (V). On dissout 15 g (0,07 mole) de N-benzylidène-chloro-2-aniline<sup>13</sup>) dans 200 ml d'éther anhydre, ajoute 10 g d'amalgame d'aluminium<sup>14</sup>) fraîchement préparé et introduit sous forte agitation 10 ml d'eau en 8 h (pas de chauffage externe). Après un repos d'une nuit, on essore et lave à l'éther (précipité P). Le filtrat étheré est séché sur  $MgSO_4$  anhydre et le solvant, évaporé au bain-marie; le résidu cristallise après adjonction éventuelle d'éther de pétrole et frottement avec une baguette de verre (résidu R).

*Séparation des diastéreo-isomères.* Le résidu R est traité par le diméthylformamide, comme ci-dessus dans le cas du dérivé m-méthylé (III).

a) *Isomère méso-V*: Rendement après recristallisation dans un mélange acétate d'éthyle - éthanol absolu: 33–40%; F. 151–152°.

$C_{28}H_{22}N_2Cl_2$  Calc. C 72,05 H 5,12% Tr. C 71,95 H 4,92%

Une quantité supplémentaire de *méso*-V peut être obtenue en extrayant le précipité P au soxhlet avec 150 ml de benzène pendant 24 h; après évaporation du solvant sous pression réduite et recristallisation du résidu dans un mélange acétate d'éthyle - éthanol absolu, on obtient 1–2 g (7–13%) de *méso*-V, F. 151–152°.

b) *Isomère d, l-V*: Rendement après recristallisation dans un mélange acétate d'éthyle - éthanol absolu: 46–53%; F. 160,5–161,5°.

$C_{28}H_{22}N_2Cl_2$  Calc. C 72,05 H 5,12% Tr. C 72,22 H 5,19%

*Hydrogénation catalytique de V.* 400 mg de *méso*-V sont mis en suspension dans 15 ml d'acide acétique glacial et hydrogénés à température et pression ordinaires en présence de 40 mg d'oxyde de platine. L'hydrogénation s'arrête après consommation de 8 moles  $H_2$ /mole de base (env. 24 h). Après filtration du catalyseur, on neutralise prudemment avec de la soude caustique diluée, laisse reposer 30 min à 5°, puis essore, sèche et recristallise dans l'éthanol absolu. Rendement: 328 mg d'un produit F. 142–143°, identique au *méso*-dicyclohexylamino-1,2-diphényl-1,2-éthane obtenu à partir du *méso*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane<sup>1</sup>) (F. et F. du mélange).

<sup>10</sup>) Nous utilisons un «Vibro-Mischer», AG. FÜR CHEMIE-APPARATEBAU, Männedorf-Zürich.

<sup>11</sup>) H. D. LAW, J. chem. Soc. 107, 154 (1912).

<sup>12</sup>) L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 46, 2639 (1924); L. J. BRADY, Anal. Chemistry 20, 1033 (1948).

<sup>13</sup>) A. ROÉ & J. A. MONTGOMERY, J. Amer. chem. Soc. 75, 910 (1953).

<sup>14</sup>) Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 233 (1946).

400 mg de *d, l*-V ont donné d'une manière analogue 285 mg d'un produit F. 129–130°, identique au *d, l*-dicyclohexylamino-1,2-diphényl-1,2-éthane obtenu à partir du *d, l*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane<sup>15</sup>) (F. et F. du mélange).

4. *Di-m-chloranilino-1,2-diphényl-1,2-éthane* (VI). Préparation à partir de N-benzylidène-chloro-3-aniline<sup>15</sup>), cf. dérivé o-chloré V.

*Séparation des diastéréo-isomères.* – a) *Isomère méso-VI*: Le résidu R est extrait par 50–70 ml d'éthanol absolu bouillant pendant 5–10 min; l'insoluble est séparé par filtration à chaud puis recristallisé dans un mélange acétate d'éthyle – éthanol absolu. Rendement: 5–6,5 g (33–43%); F. 159–160°.

$C_{26}H_{22}N_2Cl_2$  Calc. C 72,05 H 5,12% Tr. C 72,21 H 5,26%

b) *Isomère d, l-VI*: Le filtrat éthanolique obtenu ci-dessus donne *d, l*-VI par refroidissement; on recristallise dans l'éthanol absolu. Rendement: 6–7 g (40–46%); F. 140–141°.

$C_{26}H_{22}N_2Cl_2$  Calc. C 72,05 H 5,12% Tr. C 72,18 H 5,17%

5. *Di-p-chloranilino-1,2-diphényl-1,2-éthane* (VII). Préparation à partir de N-benzylidène-chloro-4-aniline<sup>16</sup>), cf. dérivé o-chloré V.

*Séparation des diastéréo-isomères.* – a) *Isomère méso-VII*: Le précipité P est extrait 24 h au soxhlet avec 300 ml de benzène; on chasse ensuite le solvant sous pression réduite et recristallise le résidu dans l'acétate d'éthyle. Rendement: 5–6 g (33–40%); F. 209–210°.

$C_{26}H_{22}N_2Cl_2$  Calc. C 72,05 H 5,12% Tr. C 72,39 H 5,28%

b) *Isomère d, l-VII*: Le résidu R est recristallisé dans le méthanol. Rendement: 7–8 g (46–53%); F. 113,5–114,5°.

$C_{26}H_{22}N_2Cl_2$  Calc. C 72,05 H 5,12% Tr. C 72,35 H 5,17%

6. *Di-m-bromanilino-1,2-diphényl-1,2-éthane* (VIII). Préparation à partir de N-benzylidène-bromo-3-aniline, cf. dérivé o-chloré V, mais en prenant 0,12 mole d'anile, 200 ml d'éther, 15 g d'amalgame d'aluminium et 10 ml d'eau.

*Séparation des diastéréo-isomères.* Le précipité P est extrait 24 h au soxhlet avec 150 ml de benzène; en évaporant le solvant, on obtient 1–3 g d'un produit qui est joint au résidu R. Ce dernier est alors traité par le diméthylformamide, comme ci-dessus dans le cas du dérivé m-méthylé III; toutefois, au lieu de détruire le complexe par dissolution dans un mélange acétate d'éthyle – éthanol, on le décompose thermiquement en le mettant 24 h à l'étuve à 105°.

a) *Isomère méso-VIII*: Rendement après recristallisation dans un mélange acétate d'éthyle – éthanol absolu: 42–49%; F. 167,5–168,5°.

$C_{26}H_{22}N_2Br_2$  Calc. C 59,79 H 4,25% Tr. C 60,05 H 4,68%

b) *Isomère d, l-VIII*: Rendement après recristallisation dans l'éthanol absolu: 31–37%; F. 168–169°.

$C_{26}H_{22}N_2Br_2$  Calc. C 59,79 H 4,25% Tr. C 59,71 H 4,53%

7. *Di-p-bromanilino-1,2-diphényl-1,2-éthane* (IX). Préparation à partir de N-benzylidène-bromo-4-aniline<sup>16</sup>), cf. dérivé o-chloré V, mais en prenant 0,12 mole d'anile, 200 ml d'éther, 15 g d'amalgame d'aluminium et 10 ml d'eau.

*Séparation des diastéréo-isomères.* On procède comme pour le dérivé p-chloré VII.

a) *Isomère méso-IX*: Rendement après recristallisation dans l'acétate d'éthyle: 11 g (35%); F. 210,5–211,5°.

$C_{26}H_{22}N_2Br_2$  Calc. C 59,79 H 4,25% Tr. C 60,07 H 4,38%

b) *Isomère d, l-IX*: Rendement après recristallisation dans l'éthanol absolu: 15,5 g (49%); F. 131–132°.

$C_{26}H_{22}N_2Br_2$  Calc. C 59,79 H 4,25% Tr. C 59,94 H 4,53%

8. *Di-p-anisidino-1,2-diphényl-1,2-éthane* (XI). Préparation à partir de N-benzylidène-p-anisidine<sup>13</sup>), cf. dérivé o-chloré V; toutefois, au lieu d'évaporer à sec le filtrat éthéré initial, on le traite comme indiqué ci-dessous.

<sup>15</sup>) B. A. PORAI-KOSHITS, E. M. POZNANSKAYA, V. S. SHEVCHENKO & L. A. PAVLOVA, Z. obšč. Chim. 17, 1774 (1947); Chem. Abstr. 42, 5863 (1948).

<sup>16</sup>) A. HANTZSCH & O. SCHWAB, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 822 (1901).

a) *Isomère d,l-XI*: Le filtrat étheré initial est agité avec 100–150 ml d'acide chlorhydrique 1 N; il en résulte un précipité volumineux de chlorhydrate de *d,l-XI*, une solution étherée qui contient un peu de *méso-XI* et une solution aqueuse d'où l'on peut extraire 2–3 g de N-benzyl-p-anisidine.

Pour obtenir *d,l-XI*, on traite le chlorhydrate par 50 ml d'ammoniaque 2 N et 150 ml d'éther, puis sèche la solution étherée sur  $\text{MgSO}_4$  anhydre, chasse le solvant et recristallise le résidu dans l'éthanol absolu. Rendement: 7–8 g (46–53%); F. 110–111°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$  Calc. C 79,21 H 6,65% Tr. C 79,36 H 6,64%

b) *Isomère méso-XI*: Le précipité P initial est extrait 24 h au soxhlet avec 250 ml de benzène; après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu huileux est repris dans un mélange acétate d'éthyle – éthanol absolu bouillant: le *méso-XI* cristallise par refroidissement. Rendement après une nouvelle cristallisation dans le même mélange: 5–5,5 g (33–36%); F. 141–142°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$  Calc. C 79,21 H 6,65% Tr. C 79,39 H 6,77%

Une quantité supplémentaire de *méso-XI* peut être retirée de la solution étherée obtenue après extraction de *d,l-XI* (voir sous a)). On sèche sur  $\text{MgSO}_4$  anhydre, chasse l'éther et recristallise le résidu dans un mélange acétate d'éthyle – éthanol absolu; on obtient 1–2 g (7–13%) de *méso-XI*, F. 141–142°.

#### SUMMARY

Several new 1,2-diarylamino-1,2-diphenylethanes have been synthesized by reductive condensation of the corresponding N-benzylidene-arylamines. In each case, the *d,l*- and *meso*-forms have been separated by a convenient process and characterized.

For the general differentiation of the *d,l*- and *meso*-forms of 1,2-diarylamino-1,2-diphenylethanes, three criteria are discussed: 1° melting points, 2° ability to give complexes with dimethylformamide, 3° UV. spectra.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université

### 249. Die Cardenolide der Wurzeln von *Pachycarpus distinctus* (N. E. BR.) BULLOCK<sup>1)</sup>

Glykoside und Aglykone, 221. Mitteilung<sup>2)</sup>

von T. Golab, Herb. Jäger und T. Reichstein

(23. IX. 60)

*Pachycarpus distinctus* (N. E. BR.) BULLOCK ist eine in Südafrika heimische *Asclepiadacee*<sup>3)</sup>. Über eine chemische Untersuchung der Pflanze ist uns nichts bekannt. Andere Vertreter der Gattung *Pachycarpus*, z. B. *P. schinzianus* (SCHLTR.) N. E. BR.<sup>4)</sup> und *P. concolor* E. MEYER<sup>5)</sup> sind relativ reich an digitaloiden Glykosiden. Im folgenden beschreiben wir eine Analyse der Wurzeln von *P. distinctus*.

<sup>1)</sup> Auszug aus Diss. T. GOLAB, Basel 1960.

<sup>2)</sup> 220. Mitt.: J. BINKERT, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **43**, 1984 (1960).

<sup>3)</sup> Zur Systematik vgl. A. A. BULLOCK, Notes on African *Asclepiadaceae* III, *Kew Bulletin* **1953**, 334 (1953).

<sup>4)</sup> W. SCHMID, H. P. UEHLINGER, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 72 (1959).

<sup>5)</sup> Orientierende Untersuchung von Frau Dr. E. ABISCH in unserem Institut, sowie genaue Analyse, siehe spätere Publikation.