

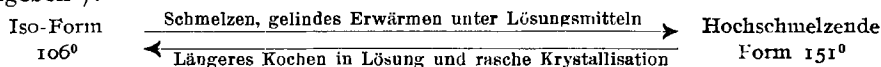
**386. Fritz Straus und Heinrich Demus¹⁾:
Über isomere Formen des Di-biphenyl-carbinols.**

[Vorläuf. Mitteilung aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 16. September 1926.)

Zu dem in der Literatur²⁾ beschriebenen Di-biphenyl-carbinol vom Schmp. 151⁰, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5(I)$, existiert eine zweite isomere Form, die bei 106⁰ schmilzt. Wir beobachteten sie, als wir, anstelle der Darstellung durch Hydrolyse des recht schwer zugänglichen Bromids³⁾, das leicht zugängliche Di-biphenyl-keton durch vielstündiges Kochen mit Zink in alkalischer Lösung reduzierten⁴⁾. Beide Formen sind sehr beständig, gegen Keime der anderen Form merkwürdig unempfindlich und daher nebeneinander haltbar. Wird die niedrigschmelzende Iso-Form auf dem Schmelzpunkt gehalten, so erstarrt sie allmählich zu Krystallen der bekannten hochschmelzenden Form. In der Kälte erfolgt die Umlagerung äußerst langsam, selbst unter Alkohol bleibt das darin schwer lösliche Carbinol lange unverändert. Erwärmt man aber die Suspension gelinde auf warmem (nicht siedendem) Wasserbade, so erfolgt in 1—2 Tagen Umwandlung in die hochschmelzende Form. Umgekehrt läßt sich aus einer Lösung der letzteren die Iso-Form erhalten, wenn man in Anlehnung an die bei der Reduktion herrschenden Verhältnisse die alkohol. Lösung ca. 70 Stdn. kocht und dann rasch abkühlt; ohne diese letztere Vorsichts-Maßregel kann die in der Kälte anscheinend stabilere hochschmelzende Form teilweise zurückgebildet werden, da offenbar ein Temperatur-Gebiet durchlaufen wird, in dem die Umwandlungsgeschwindigkeit noch genügend groß ist.

Nach diesen vorläufigen Versuchen haben wir es mit zwei Isomeren von nicht sehr verschiedener Stabilität und sehr geringer Umwandlungsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur zu tun. Daß späterhin die nur durch wenig zahlreiche Versuche gestützten Feststellungen auf Grund eines umfangreichen statistischen Materials im einzelnen noch modifiziert werden müssen, ist natürlich durchaus möglich. Vorerst werden die gegenseitigen Beziehungen der beiden Isomeren durch das folgende Schema wiedergegeben⁵⁾:



Die relative Beständigkeit beider Formen geht ferner daraus hervor, daß Gemische existieren, die unscharfe Schmelzpunkte zeigen, und die durch

¹⁾ Die Arbeit stellt einen Teil der noch ungedruckten Dissertation von H. Demus dar.

²⁾ Weiler, B. **7**, 1189 [1874]; Schlenk, B. **44**, 1181 [1911].

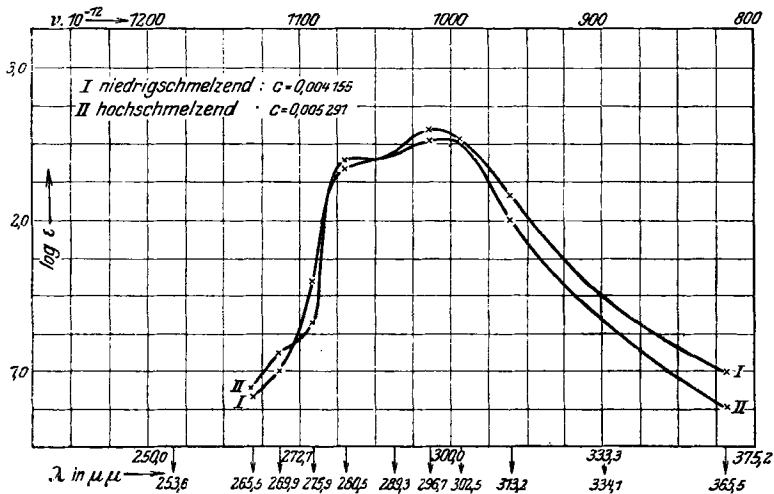
³⁾ Schlenk, a. a. O.

⁴⁾ Mit der von Weiler (a. a. O.) angegebenen Reduktion des Ketons mit Natrium-amalgam hatten wir schlechte Ergebnisse.

⁵⁾ Wie weit die Formen als reine Individuen anzusprechen sind oder Misch-Krystalle darstellen (vergl. Stobbe und Schönburg, A. **402**, 242 [1913]; Schaum und Mitarbeiter, A. **411**, 162 [1915]), kann noch nicht erörtert werden. Am ehesten dürften unsere Isomeren nach ihrer Stabilität den beiden Formen des Methyl-phenyl-pikramids (vergl. Hantzsch, B. **43**, 1651 [1910] und B. **45**, 362 [1912]) vergleichbar sein, während sie sich von den Zimtsäuren, den isomeren Benzophenonen und den von Weygand, A. **411**, 29 [1926], untersuchten Chalkonen stark unterscheiden.

einfaches Umkrystallisieren weder ohne weiteres zu trennen, noch in die reine hochschmelzende Form überzuführen sind.

Nach vorläufiger Untersuchung, die wir der Freundlichkeit von Hrn. Dr. Huppert im Phys.-Chem. Institut der Hochschule verdanken, absorbieren die Lösungen beider Carbinole in Benzol deutlich verschieden (vergl. Tafel 1).



Tafel 1. Di-biphenyl-carbinol in Benzol.

Die Spektren sind mit einer Kaliumzelle nach einer von Suhrmann und Huppert⁶⁾ veröffentlichten Methode aufgenommen. Dabei ist auf der Ordinate der Logarithmus des Absorptionskoeffizienten aufgetragen, auf der Abzisse in üblicher Weise Schwingungszahl bzw. Wellenlänge.

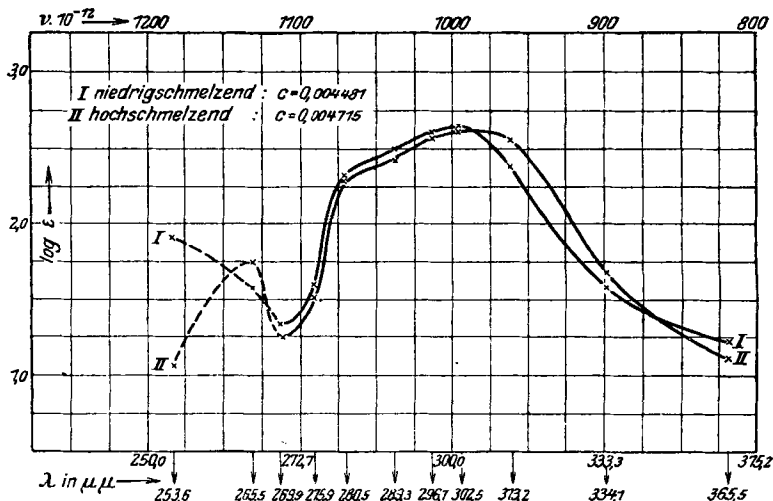
Die beobachtete Isomerie bleibt in dem Di-biphenyl-chlor-methan, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ (II), erhalten. Auch diese Verbindung, die wir neu darstellten, existiert in zwei Formen, die bei 97° bzw. 130–131° schmelzen, und in ihrem Absorptionsspektrum Verschiedenheiten zeigen (s. Tafel 2). Ihre gegenseitige Umwandlungsfähigkeit entspricht im wesentlichen den Erfahrungen bei den Carbinolen. Vor allem scheint es möglich zu sein, bei wechselseitiger Überführung die isomere Reihe festzuhalten. Wenigstens haben wir aus dem niedrigschmelzenden Carbinol mit Salzsäure das reine niedrigschmelzende Chlorid, aus dem hochschmelzenden unter gleichen Bedingungen das hochschmelzende Isomere erhalten. Die umgekehrte Reaktion verlief nicht so eindeutig, indem nur das hochschmelzende Chlorid wieder reines hochschmelzendes Carbinol lieferte, das niedrig schmelzende aber ein Gemisch beider Formen. Doch ist zu berücksichtigen, daß die Hydrolyse in der Kälte viele Stunden benötigt, und daß Erfahrungen über den Einfluß, welchen die Natur des Lösungsmittels auf die Stabilität ausübt⁷⁾, noch fehlen.

Das Bemerkenswerte der beobachteten Isomerie scheint uns darin zu liegen, daß sie an einer Verbindung vom Typus Caabc mit nur einfach ge-

⁶⁾ Ph. Ch. 116, 319 [1925].

⁷⁾ vergl. Hantzsch, a. a. O.

bundenen Resten auftritt, und daß die isomeren Formen derart beständig sind. Die in letzter Zeit hauptsächlich in dieser Richtung untersuchten Fälle, wie die beiden Benzophenone, die isomeren Zimtsäuren, die Nitrobenzaldehydoxybenzoin, Chalkone, Nitroverbindungen, Azokörper u. a., betreffen durchweg Verbindungen, die ausgesprochen ungesättigte Atomgruppen enthalten, und bei denen man geneigt war, den Affinitätsrestfeldern dieser



Tafel 2. Di-biphenyl-chlor-methan in Benzol.

Gruppen eine Rolle bei dieser Isomerie zuzuschreiben. Eine solche Basis für einen Formulierungsversuch wäre natürlich auch in dem vorliegenden Falle möglich, besonders wenn man berücksichtigt, daß die Verbindungen Halochromie zeigen. Auf der anderen Seite ist aber durchaus daran zu denken, daß an der Möglichkeit einer verschiedenen Lagerung des Biphenyl-Restes im Raume nach zahlreichen Arbeiten in letzter Zeit nicht mehr gezweifelt werden kann, und daß die Isomerie daher auch zu verstehen wäre, wenn zwei Biphenyl-Reste sich gegenseitig in mehreren stabilen Lagen des einzelnen Restes zu fixieren vermögen⁸⁾.

Beim Di-biphenyl-keton haben tastende Versuche, denen wir aber noch keine entscheidende Bedeutung beimessen, vorerst nicht zur Isolierung einer zweiten Form geführt.

Wir möchten hier kurz erwähnen, daß wir zuerst auf isomere Formen in der Biphenyl-Reihe bei dem ungesättigten Chlorid $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ gestoßen sind, wo drei Formen festgestellt wurden⁹⁾, deren Umlagerungs-Geschwindigkeit etwas größer zu sein scheint. Da hier sowohl die Äthylen-Bindung, als auch die beiden einen Allyl-Rest begrenzenden Halogenatome Struktur-Elemente darstellen, die Isomerie im Rahmen der

⁸⁾ Nicht zu übersehen ist in diesem Zusammenhang jedoch, daß Schaum und Mitarbeiter, A. 411, 193 [1915], auch beim Benzhydrol Dimorphie festgestellt haben, allerdings nur bei der mikroskopischen Verfolgung des Erstarrungsvorganges.

⁹⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen aus der Dissertation von H. Demus. Über sie wird in anderem Zusammenhang berichtet.

üblichen Strukturformeln bedingen konnten, haben wir zur Ausschaltung dieser Komplikation bewußt auf die einfachen Di-biphenyl-methan-Derivate zurückgegriffen.

Abgesehen von einer genaueren Untersuchung der Stabilitäts- und Umlagerungs-Verhältnisse der isomeren Di-biphenyl-methan-Derivate, sehen wir die nächste Aufgabe darin, festzustellen, wieweit beide isomere Reihen bei einer möglichst mannigfaltigen Abwandlung des Hydroxyls und seinem Ersatz durch andere Gruppen erhalten bleiben. Da diese Arbeiten, wenn sie zuverlässige Ergebnisse liefern sollen, sich auf ein umfangreiches statistisches Material stützen müssen und daher sehr zeitraubend zu sein pflegen, wären wir dankbar, wenn wir das Gebiet ungestört bearbeiten könnten.

Beschreibung der Versuche.

Di-biphenyl-carbinol (I).

5 g Di-biphenyl-*keton*¹⁰⁾ werden in 200 ccm 10-proz. alkoholischen Kali unter Zugabe von 80 ccm Benzol mit 30 g Zinkstaub im ganzen 50 Stdn. gekocht; der Zinkstaub wird in drei Portionen in entsprechenden Zeiträumen eingetragen. Man filtriert, bläst die Lösungsmittel mit Dampf ab, bis Carbinol auszufallen beginnt, und fällt mit viel kaltem Wasser. Das je nach der Reinheit des verwendeten Ketons mehr oder weniger bräunliche Rohprodukt pflegt in einem auf 120° vorgeheiztem Bad klar zu schmelzen, um allmählich bei dieser Temperatur erneut zu krystallisieren mit dem zweiten Schmelzpunkt von etwa 140—147°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol-Petroläther erhält man zwar analysenreine, aber noch etwas gelbliche Präparate, die meist unscharf und im Einzelfall verschieden in den Grenzen von 106—150° zu schmelzen pflegen, also meist Gemische beider Formen darstellen¹¹⁾. Um ein rein weißes Carbinol zu erhalten, schlägt man am besten den Umweg über das leicht farblos zu erhaltende Chlorid (s. dieses) ein. Das zu der folgenden Analyse verwendete Produkt war so gereinigt. Schmp. 135° (Sintern in auf 130° vorgeheiztem Bad).

0.1295 g Subst.: 0.4229 g CO₂, 0.0712 g H₂O.

C₂₆H₂₀O. Ber. C 89.24, H 5.99. Gef. C 89.07, H 6.18.

Bei der Oxydation mit Bichromat-Schwefelsäure in Eisessig (das feinpulverte Carbinol war dabei nur suspendiert) wurde in der Kälte Di-biphenyl-*keton* glatt zurückgebildet. Schmp. 225—226°, Mischprobe.

a) Niedrigschmelzende „Iso“-Form des Carbinols: 2 g reines Gemisch (Schmp. 135°, ab 125° Sintern) wurden in 6 ccm Benzol und 16 ccm Alkohol 70 Stdn. unter Rückfluß gekocht und, nachdem ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert war, mit Wasser gefällt. 2 g weißes Pulver. Schmp. 106°; ziemlich rasch bei dieser Temperatur wieder erstarrend und dann bei 143° bis 148° schmelzend. Kleine, farblose, undeutlich ausgebildete Kryställchen, anscheinend zu knöllchen-artigen Gebilden vereinigt, die auch nach dem Umkrystallisieren in einem auf 106° vorgeheizten Bad klar schmolzen. Konz. Schwefelsäure löst blau, mit rotem Dichroismus in dicker Schicht.

3.968 mg Subst.: 12.945 mg CO₂, 2.25 mg H₂O.

C₂₅H₂₀O. Ber. C 89.24, H 5.99. Gef. C 88.97, H 6.34.

¹⁰⁾ Straus und Dützmann, J. pr. [2] 103, 43 [1921].

¹¹⁾ Vermutlich wird sich, wenn die Stabilitäts-Verhältnisse beider Formen besser untersucht sind, die gegebene Vorschrift so modifizieren lassen, daß sie unmittelbar die Isomeren rein liefert.

b) Hochschmelzende Form des Carbinols: 1.5 g des Gemenges beider Formen (Präparat wie bei a) wurden, in 10 ccm Alkohol suspendiert, 1 $\frac{1}{2}$ Tage auf dem Wasserbade ganz gelinde erwärmt, nach dem Erkalten abgesaugt und getrocknet. 1.3 g. Schmp. 150°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist von der der Iso-Form nicht zu unterscheiden.

0.1309 g Sbst.: 0.4273 g CO₂, 0.0716 g H₂O.

C₂₅H₃₀O. Ber. C 89.24, H 5.99. Gef. C 89.05, H 6.12.

Das Carbinol krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, zuweilen sternförmig angeordnet.

Di-biphenyl-chlor-methan (II).

Man verwendet als Ausgangsmaterial Gemenge der beiden Carbinol-Formen; es kann auch direkt das Rohprodukt benutzt werden, wie es bei der Reduktion des Ketons anfällt. In die benzolische, mit Chlorcalcium versetzte Lösung des Carbinols, wird 5–8 Stdn. trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die von ausgeschiedenem Wasser herrührende Trübung verschwunden ist. Man saugt den überschüssigen Chlorwasserstoff ab, filtriert und bringt im Vakuum zur Trockne. Der feste, bei verschiedenen Darstellungen wechselnd zwischen 95° und 125° schmelzende Rückstand wird in trockenem Schwefelkohlenstoff oder Benzol (2 ccm für 1 g) in der Wärme gelöst, mit Petroläther (Sdp. 40–60°) bis zur beginnenden Trübung versetzt und rasch mit frisch geglühter Tierkohle geschüttelt. Die filtrierte Lösung scheidet bald farblose Warzen des Chlorids ab. Der Schmelzpunkt bleibt dabei meist unscharf, gelegentlich wurde jedoch ohne ersichtlichen Grund auch hierbei schon das Auftreten einer der reinen Formen beobachtet¹²⁾.

Die folgende Analyse bezieht sich auf ein Gemenge vom Schmp. 120° (Sintern in einem auf 115° vorgeheizten Bad).

0.1520 g Sbst.: 0.0621 g AgCl. — C₂₅H₁₉Cl. Ber. Cl 10.0. Gef. Cl 10.1.

a) Niedrigschmelzende „Iso“-Form des Chlorids: Wurde ein beliebig schmelzendes Präparat, in Benzol oder Schwefelkohlenstoff gelöst, 1/2 Stde. gekocht, so krystallisierten auf Petroläther-Zusatz, besonders groß, wenn Benzol verwendet war, sehr charakteristische, weiße, halbkugel-förmige Krystallaggregate, die beim Trocknen stark einschrumpfen oder platzen. Schmp. 98°; bei dieser Temperatur tritt langsam erneut Krystallisation ein; nach etwa 30 Min. lagen die Schmelzpunkte wechselnd zwischen 120° und 131°.

3.781 mg Sbst.: 11.740 mg CO₂, 1.95 mg H₂O. — 0.1499 g Sbst.: 0.0603 g AgCl.
C₂₅H₁₉Cl. Ber. C 84.60, H 5.40, Cl 10.0. Gef. C 84.68, H 5.77, Cl 9.95.

b) Hochschmelzende Form des Chlorids: Die auskrystallisierte Iso-Form ist unter der Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig und stand gelegentlich tagelang, ohne daß der Schmelzpunkt geändert war. Wurden die Krystalle aber unter der Mutterlauge etwa 1/2 Stde. auf dem Wasserbade schwach erwärmt, so waren sie nach dem Erkalten in weiße Kügelchen oder Warzen der reinen hochschmelzenden Form verwandelt. Erfahrungen, ob und wie sie sich unverändert umkrystallisieren läßt, liegen noch nicht vor. Schmp. 130–131°.

¹²⁾ Zuweilen wurden einheitlich aussehende, schön ausgebildete Krystallisationen beobachtet, die aber unscharf schmolzen und demnach nur Misch-Krystalle beider Formen darstellen können; siehe auch die Anmerkung *) im theoretischen Teil.

3.489 mg Sbst.: 10.790 mg CO₂, 1.80 mg H₂O. — 4.032 mg Sbst.: 1.649 mg AgCl.
C₂₅H₁₉Cl. Ber. C 84.60, H 5.40, Cl 10.0. Gef. C 84.35, H 5.77, Cl 10.12.

Beide Formen des Chlorids sind leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther und Petroläther; starke Unterschiede in der Löslichkeit scheinen nicht zu bestehen, doch fehlen exakte Versuche. Konz. Schwefelsäure löst unter Chlorwasserstoff-Entwicklung mit der beim Carbinol beschriebenen Farbe. Die Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd ist farblos.

Durchführung der Umwandlung Carbinol \rightleftharpoons Chlorid an den reinen Isomeren.

a) Die Überführung der Carbinole in die Chloride erfolgte genau nach der voranstehenden Vorschrift, nur wurde beim Abdestillieren des Lösungsmittels jede Temperatur-Erhöhung vermieden.

0.7 g Iso-Form (Schmp. 106°) gaben 0.7 g Rohprodukt, klar schmelzend in einem auf 106° vorgeheizten Bad, und dabei zu Krystallen vom Schmp. 129° bis 130° erstarrend. Es lag also die Iso-Form des Chlorids vor.

0.5 g hochschmelzendes Carbinol (Schmp. 150°) gaben 0.5 g hochschmelzendes Chlorid, Schmp. 127–128° roh.

b) Zur Hydrolyse der Chloride wurden 0.2 g mit 19 ccm Aceton und 2 ccm Wasser nach Zugabe von 0.1 g Natriumhydroxyd 20 Stdn. geschüttelt und mit Wasser ausgefällt. Die weißen Umsetzungsprodukte waren halogenfrei.

Die niedrigschmelzende Form lieferte ein Carbinol vom Schmp. 134°, das im auf 111° vorgeheizten Bad bereits sinterte, also ein an Iso-Form verhältnismäßig reiches Carbinol-Gemisch darstellte.

Das Umsetzungsprodukt des hochschmelzenden Chlorids schmolz ohne vorheriges Sintern bei 149–150°, war also reines hochschmelzendes Carbinol. Mit dem niedrigschmelzenden Chlorid wurde die Hydrolyse auch so durchgeführt, daß das in 200 ccm Petroläther suspendierte Chlorid 44 Stdn. mit 250 ccm Wasser bzw. 24 Stdn. mit 200 ccm 0.1-proz. Lauge geschüttelt wurde¹³⁾. Auch hierbei waren die unmittelbar abzufiltrierenden Produkte halogenfrei, aber ebenfalls Gemische beider Formen vom Schmp. 135–137°.

¹³⁾ Über die Umsetzungs-Geschwindigkeit des Chlorids, sowie über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Hydrolyse von Halogenatomen, womit diese Versuchsanordnung zusammenhängt, siehe die Dissertation von H. Demus. Es wird darüber demnächst in anderem Zusammenhang berichtet.