

0.6463 g Subst. (lufttrocken): 0.2838 g Fe_2O_3 . — 0.4025 g Subst. (lufttrocken): 0.1759 g Fe_2O_3 . — 0.1857 g Subst. (lufttrocken): 0.2009 g CO_2 .

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (363.68). Ber. Fe 30.71, C 29.70. Gef. Fe 30.71, 30.57, C 29.51.

Das Ausgangsmaterial wurde uns durch Vermittlung des Hrn. Prof. Dr. Sieverts, Frankfurt a. M., von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen in liebenswürdiger Weise überlassen.

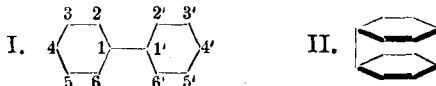
Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.

256. Jakob Meisenheimer und Maria Höring: Zur Stereochemie des Diphenyls.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. Mai 1927.)

Den Anstoß zu raumchemischen Untersuchungen auf dem Gebiete des Diphenyls gaben einige Mitteilungen von F. Kaufler¹⁾, der auf Grund älterer und eigener Versuche festgestellt zu haben glaubte, daß das Benzidin durch eine überraschend große Neigung zu Ringschluß-Reaktionen ausgezeichnet sei. Da solche leichten Ringschluß-Bildungen mit der üblichen „gestreckten“ Diphenyl-Formel (I, zwei Benzolkerne mit gemeinsamer Achse und um diese Achse beliebig drehbar) unvereinbar sind, brachte Kaufler die „geknickte“ Formel II in Vorschlag. Wenn dieses Modell



richtig war, mußte bei geeigneter Substitution des Diphenyls *cis-trans*-Isomerie auftreten, und in der Tat sind in den folgenden Jahren eine ganze Reihe von *cis-trans*-isomeren Derivaten des Diphenyls beschrieben worden²⁾, so daß die Formel II eine Zeitlang wohl begründet erschien. Aber alle diese Arbeiten hielten den kritischen Nachprüfungen nicht stand: Die angeblichen Ringschlüsse fanden eine andere Deutung³⁾, und die vermeintlichen *cis-trans*-Isomeren erwiesen sich als Stellungs-Isomere⁴⁾. Ferner zeigten

¹⁾ A. **351**, 151 [1907]; B. **40**, 3250 [1907]; F. Kaufler und H. Borel, B. **40**, 3253 [1907]. — Beobachtungen gleicher Art sind später noch mitgeteilt von J. C. Cain, A. Coulthard und F. M. G. Micklethwait, Journ. chem. Soc. London **103**, 2074 [1913], **105**, 1437 [1914]; vergl. auch R. Adams, J. E. Bullock und W. C. Wilson, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 521 [1923]; C. L. Butler jr. und R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2610 [1925].

²⁾ J. C. Cain und Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London **101**, 2298 [1912], **103**, 586 [1913], **103**, 2074 [1913], **105**, 1442 [1914]. — J. Kenner und W. V. Stubbings, Journ. chem. Soc. London **119**, 593 [1921].

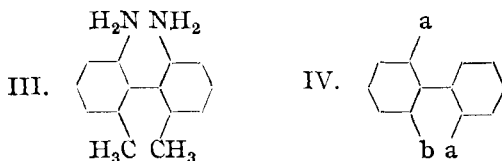
³⁾ E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **107**, 1495 [1915]; C. V. Ferriss und E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **117**, 1140 [1920]; H. G. Dennett und E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1926**, 478; R. J. W. Le Fèvre und E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1926**, 2476.

⁴⁾ H. G. Dennett und E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1926**, 476; C. H. Christie, A. Holderness und J. Kenner, Journ. chem. Soc. London **1926**, 671; H. H. Hodgson und F. C. Gorowara, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1754; R. J. W. Le Fèvre und E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1759.

R. Kuhn und F. Zumstein⁵⁾, daß die Dissoziationskonstanten des Benzidins mit der „geknickten“ Benzidin-Formel nicht in Einklang stehen.

Wenn die Kauflersche Diphenyl-Formel somit heute als widerlegt gelten kann, so hat sie doch das Verdienst, zu einem Versuch angeregt zu haben, der sicherlich sonst nicht angestellt worden wäre, und der zu einer wichtigen Bereicherung unseres stereochemischen Wissens geführt hat: Die Kauflersche Formel läßt bei bestimmter Art der Substitution nicht nur *cis-trans*-, sondern auch Spiegelbild-Isomerie voraussehen⁶⁾, und tatsächlich ist es C. H. Christie und J. Kenner⁷⁾ gelungen, bei einer ganzen Reihe von substituierten Diphenylsäuren die Spaltung in die optischen Antipoden durchzuführen. Als spaltbar erwiesen sich: 6.6'-Dinitro-, 4.6.4'.6'-Tetranitro-, 4.6.4'-Trinitro-, 4.6'-Dinitro- und 6.6'-Dichlor-diphenylsäure, ferner nach F. Bell und J. Kenyon⁸⁾ auch die 6-Nitro-diphenylsäure. Dagegen glückte es nicht, die Diphenylsäure⁸⁾ selbst, welche nach Kaufler ebenfalls in Spiegelbild-Isomeren auftreten könnte, oder ihre sauren Ester⁸⁾ zu spalten, und ebensowenig die Benzidin-2.2'-disulfonsäure⁹⁾, die Diphenyl-2-monocarbonsäure⁸⁾¹⁰⁾ und die 4-Nitro-diphenylsäure⁸⁾.

Die Versuche, die wir zur Aufklärung der Frage unternahmen, rechneten zunächst mit der Möglichkeit, daß die Spaltbarkeit irgendwie mit der Carboxylgruppe zusammenhängen könnte, was nach den interessanten Beobachtungen von H. Phillips¹¹⁾ immerhin nicht ganz ausgeschlossen war, doch erwiesen sich einige den Nitro-diphenylsäuren nahestehende Säuren, wie die *o*-Nitro-benzoesäure, die 1.5- und die 1.8-Nitronaphthoesäure, als unspaltbar. Nunmehr zu Diphenyl-Abkömmlingen übergehend, untersuchten wir das 6.6'-Diamino-*o*-ditolyl (III). Es gelang leicht, das Tartrat zu zerlegen; durch abwechselnde Verwendung von *d*- und *l*-Weinsäure konnten wir sowohl das *l*- wie das *d*-6.6'-



Diamino-*o*-ditolyl in reinem Zustande gewinnen ($[M]_D$ in etwa $\frac{1}{20}$ -n. salzsaurer Lösung = $\pm 74^0$). Nach dieser Feststellung bleibt im Verein mit den in der Einleitung wiedergegebenen Befunden früherer Autoren kaum eine andere Möglichkeit der Erklärung der Stereoisomerie von Diphenyl-Derivaten, als daß bei einer bestimmten Art von Substitution,

⁵⁾ B. 59, 488 [1926].

⁶⁾ H. King, Proceed. chem. Soc. London 30, 249 [1914]; zitiert nach Christie und Kenner, Journ. chem. Soc. London 121, 615 [1922].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 121, 614 [1922], 123, 779 [1923], 123, 1948 [1923], 1926, 671.

⁸⁾ Chem. and Ind. 45, 864 [1926].

⁹⁾ Privatmitteilung von O. Kamm an R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 523 [1923].

¹⁰⁾ F. Bell und J. Kenyon, Journ. chem. Soc. London 1926, 2707.

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 127, 2559 [1925].

wie sie der Formel IV entspricht, die freie Drehbarkeit der beiden Ringe (I) aufgehoben ist. Diese Annahme ist bereits von G. H. Christie und J. Kenner¹²⁾ als mögliche Ursache der Stereoisomerie diskutiert und neuerdings von einer ganzen Reihe englischer Autoren¹³⁾ wieder in den Vordergrund gerückt worden. Mit W. H. Mills¹⁴⁾ sind wir der Ansicht, daß die Gründe, welche die Aufhebung der freien Drehbarkeit veranlassen, lediglich mechanischer Natur sind.

Wenn man sich ein Urteil über die Zulässigkeit der mechanischen Erklärung der Drehungshinderung bilden will, muß man sich über die Atomabstände und über die Raumerfüllung der substituierenden Gruppen ins Klare zu kommen versuchen. Wasserstoffatome sind offenbar nicht groß genug, um ein Hindernis abzugeben; sonst wären schon Diphenylsäure und Benzidin-2.2'-disulfonsäure spaltbar. Es müssen vielmehr von den vier Stellungen 2, 6, 2' und 6' drei durch einen umfangreicheren Substituenten ersetzt sein, und zwar die beiden im gleichen Kern verschieden, die dritte beliebig (IV). Die kleinsten Gruppen, bei denen bisher Spaltbarkeit beobachtet ist, sind die Amino- und Methylgruppen in unserem 6.6'-Diamino-*o*-ditolyl; es genügt daher, dieses zu diskutieren. Die Röntgen-Photographie lehrt uns¹⁵⁾, daß der Abstand der Kohlenstoffatome (von Atom-Mittelpunkt zu Atom-Mittelpunkt gemessen) im Graphit in der dichtesten Netzebene 1.43×10^{-8} cm, im Äthan 1.55×10^{-8} cm beträgt. Der Abstand der die beiden Phenylreste im Diphenyl verbindenden Kohlenstoffatome muß zwischen beiden Werten liegen, und zwar wohl näher am ersteren; er sei auf 1.45×10^{-8} cm geschätzt. Die Entfernung: Kohlenstoffatom der Methylgruppe-Kernkohlenstoff wird sich mehr dem Äthan-Wert annähern (etwa 1.50×10^{-8} cm). Der Abstand vom Stickstoff- zum Kohlenstoffatom im Methylamin beträgt 1.44×10^{-8} cm; in aromatischen Aminen dürfte die Entfernung etwas geringer sein (etwa 1.40×10^{-8} cm). Man sieht, die Werte sind in jedem Falle fast die gleichen. Bauen wir uns unter diesen Voraussetzungen von dem 6.6'-Diamino-*o*-ditolyl ein Modell, in welchem wir die Atome als Kugeln darstellen, drehen die Benzolkerne in eine Ebene und zeichnen den Durchschnitt durch diese Ebene, so kommen wir zu Figur 1; in dieser sind die Wasserstoffatome unberücksichtigt gelassen, entsprechend der Anschauung, daß die Wasserstoffatome in die Valenzelektronen-Sphäre des Kohlenstoff- und Stickstoffatoms eingebettet sind. Wie man sieht, berühren sich die Kohlenstoff- und Stickstoffatome der Methyl- und Aminogruppen eben gerade oder greifen sogar noch etwas ineinander über. Wenn aber zwei gleichartig geladene Gruppen sich in dieser Weise einander nähern, so müssen starke abstoßende Kräfte wirksam werden, die eine allzugroße Annäherung verhindern. Die beiden Benzolkerne des 6.6'-Diamino-*o*-ditolyls

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 615 [1922].

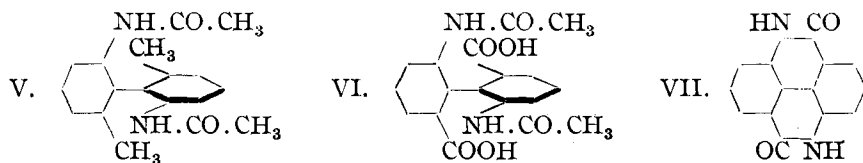
¹³⁾ E. E. Turner und R. J. W. Le Fèvre, Chem. and Ind. **45**, 831, 883 [1926]; F. Bell und J. Kenyon, Chem. and Ind. **45**, 864 [1926]; W. H. Mills, Chem. and Ind. **45**, 884, 905 [1926].

¹⁴⁾ Unsere Versuche hatten uns bereits zur Überzeugung von der Richtigkeit der rein mechanischen Erklärung geführt, als uns die Mitteilung von Mills bekannt wurde.

¹⁵⁾ Die Zahlen sind entnommen aus H. G. Grimm, Atombau und Chemie, in dem Handbuch der Physik, herausgegeben von H. Geiger und Karl Scheel.

können sich daher nicht frei um ihre gemeinsame Achse drehen, sondern nur Pendel-Schwingungen ausführen. Dann aber muß die Substanz in zwei spiegelbild-isomeren Formen existieren.

Falls tatsächlich die Querstellung der beiden Benzolkerne die Ursache der Stereoisomerie bei Diphenyl-Derivaten ist, muß diese Isomerie verschwinden, wenn die substituierenden Gruppen sich gegenseitig anziehen oder in chemische Bindung miteinander treten. Wir haben folgende Versuchsreihe ausgeführt: *d*- oder *l*-6,6'-Diamino-*o*-ditolyl wurde acetyliert (V); der Eintritt der beiden Acetylgruppen erfolgt ohne merkliche Racemisierung. Dann haben wir die Methylgruppen in kochender, neutraler Kaliumpermanganat-Lösung zu Carboxylgruppen oxydiert. Im Laufe der Oxydation



wird der größte Teil (etwa $\frac{6}{7}$) racemisiert, obwohl die entstehende Dicarbonsäure (VI) unter den Bedingungen des Versuches, d. h. beim Kochen ihres neutralen Natriumsalzes in wäßriger Lösung, keine Racemisation erleidet. Die Tatsache, daß bei der Oxydation teilweise Racemisation eintritt, ließ sich in der Weise feststellen, daß die Dicarbonsäure mit Hilfe ihres Chinin-Salzes völlig gespalten und die Drehungswerte verglichen wurden. Verseift man schließlich VI unter möglichst milden Bedingungen (Stehenlassen mit verd. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur), so tritt nicht nur Abspaltung der beiden Acetylgruppen ein, sondern es bildet sich sogleich das Dilactam (VII) unter völliger Racemisierung.

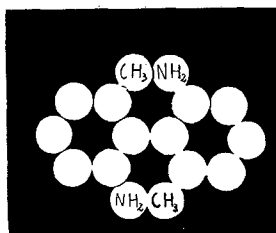


Fig. 1.

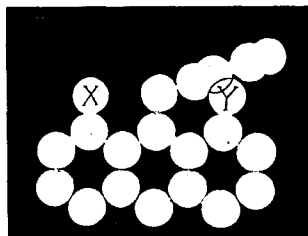


Fig. 2.

Wollte man zur Erklärung der Stereoisomerie an der Kauflerschen „geknickten“ Formel festhalten, so bliebe unverständlich: 1. weshalb die 6,6'-Diamino-diphensäure so sehr zum Ringschluß neigt, und 2. warum mit dem Ringschluß zugleich die zur Inaktivierung führende Streckung verbunden ist.

Die Hypothese von der Aufhebung der freien Drehbarkeit als Ursache von Stereoisomerie gestattet eine weitgehende experimentelle Prüfung. Danach sollte z. B. 1,8-Chlor-brom-9-benzyl-anthracen (Fig. 2) in zwei spiegelbild-isomeren Formen existieren; wir haben Versuche in dieser Richtung aufgenommen.

Beschreibung der Versuche.

Versuche zur Spaltung von *o*-Nitro-benzoesäure, 8-Nitro-naphthoesäure-(I)¹⁶) und 5-Nitro-naphthoesäure-(I)¹⁶) in optische Isomere.

Hierzu wurden die neutralen Brucin-Salze dieser drei Säuren hergestellt, indem Säure und Brucin im Verhältnis der Molekulargewichte in konzentriert-methylalkoholischer Lösung zusammengegeben wurden. Das Brucin-Salz entstand jedes Mal in fast quantitativer Ausbeute. Das *o*-nitro-benzoesäure Brucin schmilzt unt. Zers. gegen 120°; 3-maliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol änderte den Schmelzpunkt nicht. Das 1,8-nitro-naphthoesäure Brucin zersetzt sich unter Gasentwicklung zwischen 155° und 165° und schmilzt unter Dunkelfärbung bei 242°; wieder ist mehrmaliges Umkrystallisieren ohne Einfluß auf den Schmelzpunkt. Aus der 1,5-Nitro-naphthoesäure wurden aus Methylalkohol zwei verschiedene Brucin-Salze erhalten, die sich jedoch vermutlich nur durch ihren Gehalt an Krystall-Lösungsmittel unterscheiden; das eine schmolz bei 212°, das andere zersetzte sich um 170° unter starker Gasentwicklung. Die aus allen vier Brucin-Salzen zurückgewonnenen Säuren waren völlig unverändert und inaktiv.

6,6'-Diamino-2,2'-ditolyl.

6,6'-Dinitro-2,2'-ditolyl wurde durch Kondensation von 2-Jod-3-nitro-toluol mit Kupferpulver¹⁷) dargestellt und mit Zinnchlorür in Eisessig-Salzsäure¹⁸) zum Diamin reduziert, wobei es sich als zweckmäßig erwies, die Reaktion bei 50° zu Ende zu führen.

Spaltung mit Weinsäure.

10 g *d,l*-6,6'-Diamino-2,2'-ditolyl werden in 50 ccm siedendem absol. Alkohol gelöst und in der Hitze mit einer Lösung von 7 g *d*-Weinsäure in 35 ccm absol. Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisieren 12 g Tartrat in feinen, weißen Kryställchen aus, die bei 162° schmelzen. Zweimaliges Umkrystallisieren erhöht den Schmelzpunkt auf 164–165° (5 g); nochmaliges Umkrystallisieren der 5 g aus 20 ccm absol. Alkohol liefert 4 g Tartrat vom gleichen Schmp. 164–165° und dem molekularen Drehungsvermögen $[M]_D = -35^{\circ}$.

Durch Wasser wird das Tartrat hydrolytisch gespalten. Deshalb wurden alle polarimetrischen Bestimmungen in salzsaurer Lösung ausgeführt: $\frac{1}{2000}$ Mol. Substanz wurde nach Zugabe von 1 ccm *n*-Salzsäure in Wasser zu 10 ccm gelöst; Natriumlicht; Zimmer-Temperatur.

0.1050 g Sbst.: 0.2306 g CO₂, 0.0583 g H₂O. — 0.1143 g Sbst.: 7.9 ccm trockn. N (14°, 733 mm).

C₁₈H₂₂O₆N₂ (362.3). Ber. C 59.64, H 6.12, N 7.73. Gef. C 59.91, H 6.21, N 7.93.

Da nochmaliges Umkrystallisieren Drehung und Schmelzpunkt nicht mehr verändertern, schien damit die Spaltung zu Ende geführt zu sein. Aus reinem *l*-6,6'-Diamino-2,2'-ditolyl (s. u.) und *d*-Weinsäure erhält man aber ein Tartrat, das bei 166° schmilzt und eine höhere Drehung zeigt. Unter Benutzung eines so gewonnenen Impfkristalls gelang es, auch die Drehung eines Tartrates aus *d,l*-Base über den bisherigen Endwert hinaus zu steigern: Aus 30 g *d,l*-Base-*d*-Tartrat wurden nach 6-maligem Umkrystallisieren 1.3 g Salz vom Schmp. 165° und $[M]_D = -44^{\circ}$ erhalten. Es ist nicht zu bezweifeln, daß man bei genügend häufigem Umkrystallisieren das reine *d*-Tartrat gewinnen könnte; doch ist man zur Darstellung der reinen *l*-Base auf diesen verlustreichen Weg nicht an-

¹⁶) Darstellung nach Å. G. Ekstrand, Journ. prakt. Chem. [2] **38**, 156, 241 [1888].

¹⁷) F. Ullmann und L. Frentzel, B. **38**, 727 [1905].

¹⁸) J. Kenner und W. V. Stubbings, Journ. chem. Soc. London **119**, 600 [1921].

gewiesen, sondern es genügt, das Tartrat aus *d,l*-Base 3—4-mal bis zu einem Schmp. von 164° umzukristallisieren.

Die Mutterlaugen obigen *d*-Tartrates, die das Salz der *d*-Base angereichert enthalten, werden im Vakuum bei 45° vom Alkohol befreit; der Rückstand wird in Wasser und etwas verd. Salzsäure gelöst und die Base mit Ammoniak ausgefällt. Man verwandelt sie in das *l*-Tartrat und kristallisiert dies bis zu einem $[M]_D$ von +35° um. Die Mutterlaugen davon werden wieder auf *l*-Base-*d*-Tartrat verarbeitet usw. •

Ein aus höchstdrehender *d*-Base (s. u.) und *l*-Weinsäure dargestelltes Tartrat schmolz bei 166°; durch Umkristallisieren aus viel Alkohol ließ sich der Schmelzpunkt nicht weiter steigern.

$$\alpha_D = +0.54^{\circ}; [\alpha]_D = +15.0^{\circ}; [M]_D = +54^{\circ}.$$

Unter völlig gleichen Bedingungen wurde die Drehung der *d*-Weinsäure zu $[M]_D = +23^{\circ}$ gefunden. Daraus errechnet sich die Drehung des *d*-6.6'-Diamino-2.2'-ditolyl-Kations zu +77°.

l-6.6'-Diamino-2.2'-ditolyl.

d-Tartrat vom Schmp. 164° und $[M]_D = -35^{\circ}$ wird unter Zusatz von wenig verd. Salzsäure in Wasser gelöst und mit überschüssigem Ammoniak die Base ausgefällt. Der Schmelzpunkt liegt gegen 150° (Schmelzpunkt der *d,l*-Verbindung: 136°) und steigt durch 2—3-maliges Umkristallisieren aus Alkohol auf 156°. Weiteres Umkristallisieren ändert ihn nicht mehr. Durch Einengen der alkohol. Mutterlaugen erhält man Krystallisationen, die niedriger schmelzen und weniger stark drehen. Einem Schmelzpunkt von 145° entsprach z. B. ein $[M]_D$ von -47°.

Das aktive 6.6'-Diamino-2.2'-ditolyl ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich als das inaktive; es kristallisiert in schönen, briefkuvertartigen Krystallen. Sein Schmp. 156° liegt 20° höher als der der Racemverbindung.

Zur Bestimmung der Drehung wurde $\frac{1}{2000}$ Mol. Base mit 1 ccm *n*-Salzsäure in Wasser zu 10 ccm gelöst: $\alpha_D = -0.74^{\circ}$; $[\alpha]_D = -34.8^{\circ}$; $[M]_D = -74^{\circ}$.

Die Darstellung und Eigenschaften des *d*-6.6'-Diamino-2.2'-ditolyls sind denen der *l*-Base völlig analog. Die aktiven Basen haben gar keine Neigung, sich zu racemisieren: 0.5 g unreine *d*-Base vom Schmp. 148—150° und $[M]_D = +52^{\circ}$ (in salzsaurer Lösung) wurden $\frac{5}{4}$ Stdn. mit 4 ccm absol. Alkohol gekocht und der Alkohol verdampft. Der Rückstand hatte den gleichen Schmp. 148—150° und $[M]_D = +51^{\circ}$.

0.1167 g Sbst.: 14.0 ccm trockn. N (16.5°, 725 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$ (212.1). Ber. N 13.21. Gef. N 13.49.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind abwechselnd mit *d*- und *l*-Komponente, meistens mit beiden durchgeführt; die Drehungsangaben sind entsprechend mit +, - oder ± gekennzeichnet.

d- und *l*-6.6'-Diacetyl-diamino-2.2'-ditolyl

erhält man durch Lösen der reinen Basen in Essigsäure-anhydrid und Ein- gießen in Wasser in sehr guter Ausbeute. Die Rohprodukte schmelzen bei 226° und zeigen in $\frac{1}{40}$ -molarer absolut-alkoholischer Lösung ein $[M]_D = \pm 37^{\circ}$. 1 g des Rohproduktes wurde aus 20 ccm Alkohol umkristallisiert, wobei 0.45 g vom Schmp. 229° und dem Drehvermögen $[\alpha]_D = -131^{\circ}$ (+133°), $[M]_D = -390^{\circ}$ (+395°) erhalten wurden; nochmaliges Um-

krystallisieren änderte Schmelzpunkt und Drehwert nicht mehr ($[M]_D = -392^\circ$). Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation ließen sich durch Zugabe von Wasser noch 0.2 g Krystalle vom Schmp. 228—229^o gewinnen. Nach Einengen der verbleibenden Lösung, bis sich in der Wärme Krystalle abschieden, kamen nochmals 0.2 g heraus; sie schmolzen bei 219—225^o und hatten ein $[M]_D = -350^\circ$. Bei der Acetylierung ist also eine Racemisation in nennenswertem Umfange nicht eingetreten.

Ebensowenig erfolgt Racemisation bei der Verseifung der Diacetylverbindung: 0.1 g vom Schmp. 229^o wurden mit 2—3 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. im siedenden Wasserbad erwärmt. Durch Verdünnen mit Wasser fiel nur noch wenig Diacetyl-diaminoditoyl mit nahezu unverändertem Schmelzpunkt (225—227^o nach vorherigem Sintern), darauf mit Ammoniak 0.05 g Base mit zwar sehr unscharfem Schmelzpunkt, aber fast ungemindertem Drehungsvermögen; gef. $[M]_D = -73^\circ$.

Der Misch-Schmelzpunkt gleicher Mengen *l*- und *d*-Verbindung liegt bei 205^o in Übereinstimmung mit den von J. Kenner und W. V. Stubbings¹⁸⁾ angegebenen Wert für das Racemat.

Aktive 6.6'-Diacetyl-diamino-diphensäuren.

Sie werden entsprechend den Angaben von Kenner und Stubbings für die inaktive Säure durch Oxydation der (rohen) aktiven Diacetyl-diamino-ditoyle mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung erhalten. Es empfiehlt sich, die Oxydationslösung möglichst stark einzudampfen und, um jede unnötige Verdünnung zu verhüten, mit 75-proz. Schwefelsäure anzusäuern. Die Krystallisation der Diacetyl-diamino-diphensäuren, die sofort beginnt, wird durch Eiskühlung beschleunigt. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. wird abgesaugt; läßt man länger stehen, so mischt sich dem Niederschlag infolge Verseifung bereits Dilactam (VII) bei: Die farblose Mutterlauge färbt sich allmählich gelb und scheidet langsam, rascher beim Erwärmen, einen Niederschlag ab, der sich nur zum kleinsten Teil in Natronlauge löst.

Die rohen Diacetyl-diamino-diphensäuren zeigen in $\frac{1}{40}$ -molarer wäßriger Lösung bei Gegenwart von zwei Äquivalenten Natronlauge ein wechselndes $[M]_D$ von ± 95 —125^o, und zwar liefert das *d*-Diacetyl-diamino-ditoyl die Säure mit dem linksdrehenden, die *l*-Verbindung die mit dem rechtsdrehenden Natriumsalz. Die freien Säuren drehen dagegen in Aceton-Lösung wieder umgekehrt; deshalb und wegen ihrer Herkunft ist die Säure mit dem linksdrehenden Natriumsalz als *d*-Säure zu bezeichnen.

Beim Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol erhält man als erste Krystallisation Säuren, deren Natriumsalze optisch völlig inaktiv sind: 1 g *l*-Diacetyl-diamino-diphensäure wurde aus 20 ccm kochendem Methylalkohol umkrystallisiert. Über Nacht schied sich 0.7 g feinkrystallisierte Diphensäure aus, für deren Natriumsalz in $\frac{1}{40}$ -molarer wäßriger Lösung keine Drehung gefunden wurde. Ihre Zusammensetzung bestätigte eine Stickstoff-Bestimmung:

0.0741 g Sbst.: 5.0 ccm trockn. N (16^o, 744 mm).

$C_{18}H_{16}O_6N_2$ (356.2). Ber. N 7.87. Gef. N 7.80.

Beim Verdampfen der Mutterlauge im Vakuum bei 30^o hinterblieben twa 0.25 g leichter lösliche Diacetyl-diamino-diphensäure, die sehr stark optisch aktiv war:

0.0825 g Sbst. mit 4.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und Wasser zu 10 ccm gelöst: $\alpha_D = +2.46^\circ$; $[\alpha]_D = +149^\circ$; $[M]_D = +531^\circ$. — 0.0307 g Sbst., in Aceton zu 10 ccm gelöst: $\alpha_D = -0.14^\circ$; $[\alpha]_D = -23^\circ$; $[M]_D = -81^\circ$.

Auch in Aceton ist die inaktive Diacetyl-diamino-diphensäure bedeutend schwerer löslich als die aktive: 0.2 g *l*-Diacetyl-diamino-diphensäure ($[M]_D$ des Natriumsalzes = +114°) wurden mit 50 ccm kaltem Aceton geschüttelt, wobei zunächst nur ein geringer ungelöster Rückstand blieb. Nach wenigen Minuten jedoch trübte sich die Lösung, und über Nacht hatten sich 0.1 g Säure ausgeschieden, deren Natriumsalz in $1/40$ -molarer wäßriger Lösung die Drehung $\alpha_D = 0^\circ$ zeigte. Die restlichen 0.1 g Säure, die durch Verdampfen des Acetons im Vakuum erhalten wurden, hatten ein Drehungsvermögen $[M]_D$ für das Natriumsalz = +223°.

Erwärmt man die Diacetyl-diamino-diphensäuren im Schmelzpunkts-Apparat, so beobachtet man keinerlei Veränderung bis oberhalb 330°. Durch schnelles Eintauchen des Schmelzpunkts-Röhrchens in den Apparat bei verschiedenen Temperaturen kann man dagegen feststellen, daß die Säuren sich zwischen 180° und 195° heftig zersetzen, indem sie unter Abspaltung von Essigsäure in das erst oberhalb 330° schmelzende Dilactam übergehen.

d-Diacetyl-diamino-diphensaures Chinin.

2 g *d*-Diacetyl-diamino-diphensäure vom Drehungsvermögen $[M]_D = -107^\circ$ für das Natriumsalz werden in eine heiße Lösung von 4.3 g Chinin (= 2 Mol.) in 50 ccm Methylalkohol eingetragen und diese Lösung auf dem Wasserbade auf 20 ccm eingengt. Über Nacht krystallisieren 1.4 g Chinin-Salz in großen, farblosen, durchsichtigen Prismen aus, die an der Luft sehr schnell verwittern.

Nach schnellem Absaugen und kurzem Trocknen zwischen Filtrierpapier wurde analysiert: 0.3352 g Sbst. verloren im Vakuum bei 65° 0.0315 g an Gewicht.

$C_{16}H_{16}O_6N_2$, 2 $C_{20}H_{24}O_2N_2$ + 3 $CH_3.OH$ (1101.0). Ber. $CH_3.OH$ 8.7. Gef. $CH_3.OH$ 9.4. — 0.2489 g Sbst., zu 10 ccm in Methylalkohol gelöst: $\alpha_D = -4.59^\circ$; $[\alpha]_D = -92.2^\circ$; $[M]_D = -1015^\circ$. — 0.2371 g Sbst. (im Vakuum bei 65° zur Konstanz getrocknet), zu 10 ccm in Methylalkohol gelöst: $\alpha_D = -4.83^\circ$; $[\alpha]_D = -101.9^\circ$; $[M]_D = -1023^\circ$. — Der Wert von α ändert sich stark mit der Konzentration: 0.0782 g Sbst., zu 10 ccm in Methylalkohol gelöst: $\alpha_D = -2.06^\circ$; $[\alpha]_D = -131.5^\circ$; $[M]_D = -1323^\circ$.

Der Schmelzpunkt des *d*-diacetyl-diamino-diphensauren Chinins liegt bei 187°; nochmaliges Umkrystallisieren des Salzes aus Methylalkohol ändert ihn nicht. In dem Salz liegt demnach das Chinin-Salz der drehungsreinen *d*-Diacetyl-diamino-diphensäure vor.

0.1548 g zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz: 0.3917 g CO_2 , 0.0905 g H_2O .

$C_{18}H_{18}O_6N_2$, 2 $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (1004.9). Ber. C 69.29, H 6.42. Gef. C 69.02, H 6.54.

Um die Zusammensetzung des Chinin-Salzes sicherer festzulegen, als dies die Elementaranalyse gestattet, wurde eine Chinin-Bestimmung ausgeführt: 0.1845 g getrocknetes Chinin-Salz wurden im Scheidetrichter in 10 ccm Methylalkohol gelöst, mit 3.7 ccm $1/10$ -n. Natronlauge (= 2 Mol.) versetzt und mit Wasser bis zur Ausscheidung des Chinins verdünnt. Das Chinin wurde der Lösung durch 5-maliges Ausschütteln mit im ganzen 25 ccm Chloroform entzogen, die Chloroform-Lösung im Vakuum eingedampft, das zurückbleibende Chinin bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen; gef. 0.1135 g Chinin statt ber. 0.1191 g.

Die wäßrige Schicht wurde auf dem Wasserbade auf etwa 8 ccm eingengt, filtriert und auf ihre Drehung untersucht: $\alpha_D = -2.92^\circ$. Der Gehalt dieser Lösung an Diacetyl-diamino-diphensäure wurde durch Überführung in das sehr schwer lösliche Dilactam bestimmt, eine Methode, bei der nach Vorversuchen höchstens 5% Diacetyl-diamino-diphensäure zu wenig gefunden werden: 5 ccm obiger Lösung wurden mit 3 ccm 75-proz. Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, das entstandene Dilactam abgesaugt und bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet; gef. 0.0218 g

Dilactam, entsprechend 0.0329 g Säure (+5% = 0.0345 g Säure). Aus dem oben angegebenen Wert von α_D , errechnet sich nach dieser Gehaltsbestimmung $[\alpha]_D$ für das Natriumsalz der reinen *d*-Diacetyl-diamino-diphensäure zu -211.6° und $[M]_D$ zu -754° .

Aus dem Vergleich mit den für die Rohsäure gefundenen Zahlen folgt, daß bei der Oxydation der Methylgruppe zum Carboxyl zu etwa $\frac{6}{7}$ Racemisation eintritt. Die Racemisation vollzieht sich nur im Augenblick der Oxydation, denn das Natriumsalz der aktiven Säure läßt sich stundenlang in wäßriger Lösung kochen, ohne eine Einbuße an Drehungsvermögen zu erleiden; auch das Ansäuern ist, wie wir uns ausdrücklich überzeugten, wenn man nicht zu lange mit der Schwefelsäure in Berührung läßt, für die Größe der Drehung ohne Belang. Ebensowenig bewirkt stundenlanges Kochen in alkoholischer oder acetonischer Lösung eine Verminderung der Drehung.

Dilactam aus den aktiven 6.6'-Diamino-diphensäuren.

Aus den aktiven Diacetyl-diamino-diphensäuren entsteht das Dilactam durch mehrstündiges Kochen mit einem großen Überschuß 10-proz. Natronlauge. Schwefelsäure¹⁸⁾ wirkt schon bei Zimmer-Temperatur verseifend auf die Acetylaminogruppen: Etwa 0.1 g *l*-6.6'-Diacetyl-diamino-diphensäure von einem $[M]_D$ für das Natriumsalz = $+531^\circ$ wurde in 5 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Natronlauge gelöst, mit Wasser zu 10 ccm verdünnt und unter Eiskühlung mit 5 ccm 75-proz. Schwefelsäure versetzt, wobei jede Erwärmung vermieden wurde. Der entstandene Niederschlag, ein Gemenge von *l*-Diacetyl-diamino-diphensäure und Dilactam, wurde nach 2 Tagen abgesaugt, die Säure mit verd. Natronlauge herausgelöst und der Rückstand nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther im Exsiccator getrocknet (0.02 g). 0.0155 g Dilactam lösten sich bei Zimmer-Temperatur bis auf einen sehr geringen Rückstand in 10 ccm 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge. Die filtrierte Lösung wurde polarimetrisch untersucht und α zu 0° gefunden.

Die π -Brom-campher-sulfonate des 6.6'-Diamino-2.2'-ditolyls eignen sich nicht zur Spaltung: Aus einer Lösung von 1 g *d*, *l*-6.6'-Diamino-ditoyl und 3.1 g *d*- π -Brom-campher-sulfonsäure (= 2 Mol.) in 50 ccm absol. Alkohol krystallisierten nach dem Impfen mit einem im Vorversuch durch tagelanges Stehen erhaltenen Krystall 1.4 g Brom-campher-sulfonat aus in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen vom Schmp. $210-220^\circ$. Bei 2-maligem Umkrystallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht, und die polarimetrischen Bestimmungen in $\frac{1}{40}$ -molarer wäßriger Lösung ergaben Werte, die sich von dem des Brom-campher-sulfonsäure-Ions ($[M]_D = +546^\circ$) nicht wesentlich unterscheiden.

0.1043 g Sbst.: 3.0 ccm trockn. N (11° , 742 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$, 2 $C_{10}H_{15}O_4BrS$ (834.5). Ber. N 3.36. Gef. N 3.37.

Wir haben ferner aus reinem *l*-6.6'-Diamino-2.2'-ditoyl das *l*- π -Brom-campher-sulfonat hergestellt. Es krystallisiert aus absol. Alkohol mit Krystall-Lösungsmittel und zersetzt sich bereits gegen 150° . Die schönen Krystalle verwittern sehr rasch an der Luft (Gewichtsverlust 2.2%), werden bei 3-tägigem Lagern an der Luft gewichtskonstant und erleiden bei nachherigem Trocknen im Vakuum bei 100° noch eine erhebliche Gewichtsabnahme (gef. 6.50%; für $C_{14}H_{16}N_2$, 2 $C_{10}H_{15}O_4BrS + 3 H_2O$ (888.5) ber. 6.08%), — 0.1827 g getrocknete Substanz, in Wasser zu 10 ccm gelöst: $\alpha_D = -2.72^\circ$; $[\alpha]_D = -74.4^\circ$; $[M]_D = -621^\circ$, woraus sich für das Kation $[M]_D = -75^\circ$ berechnet.

Kombiniert man nicht ganz reine *l*-Base ($[M]_D = -59^\circ$) mit *l*- π -Brom-campher-sulfonsäure, so erhält man ein Salz ebenfalls mit dem Zers.-Pkt. etwa 150° , dessen Drehungsvermögen sich merkwürdigerweise trotz Anwendung von Impfkristallen reinen *l*, *l*-Salzes nicht steigern läßt, obwohl das *l*- π -Brom-campher-sulfonat der *d*-Base leichter löslich zu sein scheint.