

## WALTER THEILACKER, PETER BRAUNE und GERHARD G. STROBEL

Beiträge zur Biphenylisomerie, III<sup>1)</sup>

## Optisch aktives 2.2'-Dijod-benzidin

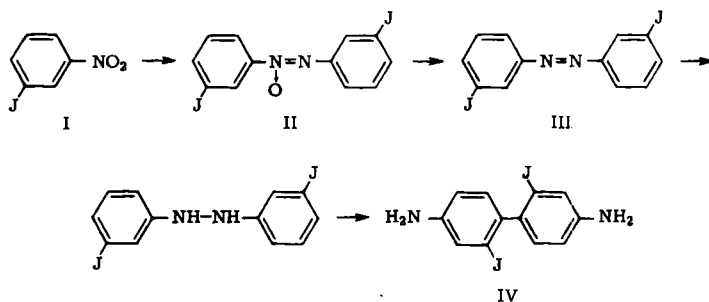
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 24. Oktober 1963)

2.2'-Dijod-benzidin läßt sich mit Hilfe der (+)- $\alpha$ -Brom-D-campher- $\pi$ -sulfonsäure in linksdrehender Form erhalten. Die Racemisierungsgeschwindigkeit der optisch aktiven Verbindung wurde bei 13 verschiedenen Temperaturen gemessen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit konnten die thermodynamischen Daten für den Racemisierungsvorgang ermittelt werden.

Zwei raumfüllende Substituenten in der 2.2'-Stellung des Biphenylmoleküls reichen aus, um die Isolierung von Spiegelbildisomeren zu ermöglichen. So lassen sich z. B. die 2.2'-Dijod-biphenyl-dicarbonsäuren-(4.4')<sup>2)</sup> und -(5.5')<sup>3)</sup> in optische Antipoden zerlegen; die Aktivierungsenergie für die Racemisierung der letzteren beträgt 21.6 kcal/Mol. Es hat uns nun in diesem Zusammenhang interessiert, ob das 2.2'-Dijod-benzidin (IV) ebenfalls in optisch aktiver Form erhältlich ist und welches die thermodynamischen Daten für seine Racemisierung sind.

IV läßt sich in üblicher Weise auf folgendem Weg darstellen:



Allerdings sind die gebräuchlichen Reduktionsmittel nicht oder nur schlecht anwendbar. Zwar liefert I mit alkoholischer Kalilauge 60–70% II<sup>4)</sup>, Zinkstaub und Natronlauge bzw. Barytlauge ergeben jedoch nicht III, sondern unter Eliminierung des Jods Azobenzol. Lithiumalanat, das bewährte Reduktionsmittel für die Darstellung aromatischer Azoverbindungen, liefert, im Verhältnis 1:1 angewandt, 28% eines Gemisches von II und III, im Verhältnis 2:1 jedoch nur Azobenzol.

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: W. THEILACKER und R. HOPP, Liebigs Ann. Chem. **669**, 85 [1963].

<sup>2)</sup> N. E. SEARLE und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1649 [1933].

<sup>3)</sup> F. H. WESTHEIMER und M. RIEGER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 19 [1950].

<sup>4)</sup> S. GABRIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **9**, 1409, 1410 [1876]. Da dieses Produkt noch III enthält, lassen sich daraus bestenfalls 44% reines II erhalten.

Am besten ist, wie bereits K. ELBS und K. HENZE<sup>5)</sup> erwähnten, die elektrochemische Reduktion geeignet; nach diesem Verfahren haben TA-YÜ CHANG und DEH-SHI WANG<sup>6)</sup> reines III dargestellt, indem sie das anfallende Reduktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure von beigemengtem II reinigten. Aus III läßt sich dann unschwer mit Zinn(II)-chlorid/Salzsäure IV gewinnen. Da sich bei der elektrochemischen Reduktion II schnell bildet und dann abscheidet, die weitere Reduktion zu III aber sehr langsam verläuft und meist nicht zu II-freiem III führt, ist es vorteilhafter, die Reduktion nach der Bildung von II abzubrechen. Man erhält so in 90-proz. Ausbeute ein III-freies Produkt, das ohne weitere Reinigung mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Äther IV mit einer Ausbeute von 32% liefert.

IV gibt mit 1 Mol. (+)- $\alpha$ -Brom-D-campher- $\pi$ -sulfonsäure ein Salz, das aus wäßrigem Äthanol praktisch quantitativ kristallisiert. Man erhält infolge asymmetrischer Umlagerung nur eines der beiden diastereomeren Salze, das (-)-IV enthält und dessen spezif. Drehung  $[\alpha]_{546}^{20}$  in Aceton/Wasser (4:1) von +15.4° auf +56.4° ( $c = 3.6$ ) ansteigt. Die Halbwertszeit dieser Mutarotation beträgt bei 20° 0.35 Stdn. Aus dem Bromcamphersulfonat läßt sich das optisch aktive IV mit Ammoniak in Freiheit setzen, wobei man zweckmäßig bei 0° oder tiefer arbeitet, um die Drehwertverluste möglichst gering zu halten. Das so erhaltene (-)-IV besitzt eine spezif. Anfangsdrehung  $[\alpha]_{546}$  von ungefähr -10° ( $c = 5.2$ ) in Äthylacetat/Äthanol (4:1). Die Drehwerte steigen mit abnehmender Wellenlänge stark an, sie stehen bei 578, 546, 436 bzw. 405 m $\mu$  im Verhältnis 1:1.13:2.25:2.90 (Mittelwerte aus 6 Messungen bei Temperaturen unter 0°).

Die Racemisierungsgeschwindigkeit von (-)-IV wurde an 4.3- bis 6.2-proz. Lösungen in Äthylacetat/Äthanol (4:1) bei 13 verschiedenen Temperaturen gemessen (s. Tab.). Aus der Abhängigkeit des  $\log k_{\text{rac}}$  von  $1/T$  läßt sich nach der Gleichung von ARRHENIUS ermitteln:

$$E = 19.7 \text{ kcal/Mol und } A = 4.6 \cdot 10^{11} / \text{Sek.}$$

Nach der Gleichung von F. W. CAGLE und H. EYRING<sup>7)</sup> errechnet sich:

$$\Delta H^\ddagger = 19.2 \text{ kcal/Mol und } \Delta S^\ddagger = -8.3 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$$

*Racemisierung des (-)-2.2'-Dijod-benzidins*

°C	$10^5 k_{\text{rac}}/\text{Sek.}$	°C	$10^5 k_{\text{rac}}/\text{Sek.}$
-6.06	3.40	12.38	36.5
-3.24	4.78	15.12	49.8
-1.68	6.38	17.62	68.6
0.16	7.72	19.92	87.4
2.50	10.3	20.02	92.4
5.08	15.1	22.54	121
9.90	27.7		

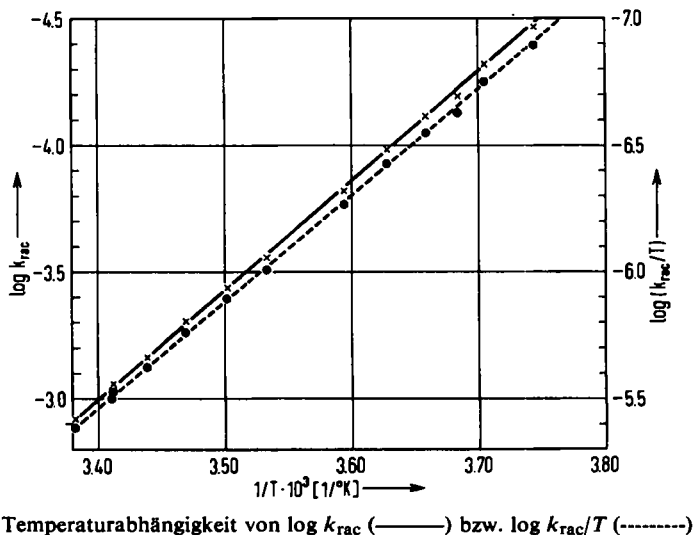
Dabei ist  $S^\ddagger$  nicht auf die Racemisierung, sondern auf die Konfigurationsumkehrung ( $k' = k_{\text{rac}}/2$ ) bezogen. Es ist auffallend, daß die Aktivierungsenergie von IV mit

<sup>5)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 7, 138 [1900].

<sup>6)</sup> J. chin. chem. Soc. 3, 218 [1935], C. 1935 II, 3376.

<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. 73, 5628 [1951].

19.7 kcal/Mol beträchtlich niedriger ist als die der 2.2'-Dijod-biphenyl-dicarbon-säure-(5.5') mit 21.6 kcal/Mol.



Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir für finanzielle Unterstützung.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*m*-Jod-nitrobenzol (I): *m*-Nitrilanilin wird in Eisessig mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert<sup>8)</sup>, die Diazoniumsalzlösung in konz. Kaliumjodidlösung<sup>9)</sup> eingetragen und das Reaktionsprodukt wie üblich aufgearbeitet. Zur Reinigung wird das *m*-Jod-nitrobenzol am besten i. Vak. destilliert (Sdp.<sub>17</sub> 153°). Ausb. 68% d. Th., Schmp. 37°.

3.3'-Dijod-azoxybenzol (II): I wird nach K. ELBS<sup>10)</sup> elektrolytisch reduziert. Anolyt: 310 ccm kalt gesätt. Natriumcarbonatlösung, Katholyt: 493 ccm 96-proz. Äthanol, 87 ccm Wasser, 30,0 g I. Temperatur ~80°, Stromdichte 0.05 Amp/cm<sup>2</sup>.

Nach 1 Stde. ist die Reduktion zu II beendet, was man an der schlagartig einsetzenden Wasserstoffentwicklung erkennen kann. Man bricht dann die Elektrolyse ab, läßt abkühlen und saugt das abgeschiedene II ab. Ausb. 24.5 g (90% d. Th.) II in großen gelben Nadeln mit Schmp. 118°. Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich. Durch Kristallisation aus Eisessig läßt sich der Schmp. auf 120° (Lit.<sup>11)</sup>: 118–119° erhöhen.

K. ELBS und K. HENZE<sup>5)</sup> erwähnen kurz die Darstellung von II (75% Ausb.) ohne Angabe eines Schmelzpunktes.

<sup>8)</sup> H. H. HODGSON und J. WALKER, J. chem. Soc. [London] 1933, 1620.

<sup>9)</sup> P. JACOBSON, F. K. FERTSCH und F. HEUBACH, Liebigs Ann. Chem. 303, 338 [1898].

<sup>10)</sup> K. ELBS, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, 2. Aufl., S. 95 ff., Verlag Wilhelm Knapp, Halle (Saale) 1911.

<sup>11)</sup> S. GABRIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 1405 [1876]; R. MELDOLA und E. ANDREWS, J. chem. Soc. [London] 69, 9 [1896].

*2,2'-Dijod-benzidin (IV)*: Zu einer Lösung von 75 g *Zinn(II)-chlorid* in 250 ccm konz. Salzsäure gibt man eine Suspension von 25 g gepulvertem *II* (Schmp. 118°) in 250 ccm Äther und rührt 4 Tage bei Raumtemperatur. Man saugt dann das ausgeschiedene *IV*-Chlorostannat ab, löst in heißem 20-proz. Äthanol und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag wird mit heißem Äthanol extrahiert und die alkoholische Lösung mit dem doppelten Vol. heißen Wassers verdünnt, worauf beim Abkühlen *IV* auskristallisiert. Ausb. 7.8 g (32% d. Th.) vom Schmp. 169°.

Zur Reinigung löst man in heißem Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle, filtriert, verdünnt wieder mit dem doppelten Vol. heißen Wassers und läßt kristallisieren. Führt man diese Operation dreimal möglichst unter Ausschluß von Licht aus, so erhält man farbloses *IV* vom Schmp. 170°.

$C_{12}H_{10}J_2N_2$  (436.0) Ber. C 33.05 H 2.31 Gef. C 33.33, 33.21 H 2.50, 2.44

*Optische Aktivierung von IV*: 3.0 g *IV* werden in 40 ccm Äthanol heiß gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 4.5 g *Ammonium-(+)- $\alpha$ -brom-D-campher- $\pi$ -sulfonat* in 14.6 ccm *n* HCl und 100 ccm Wasser, erwärmt kurz, läßt unter guter Wärmeisolation langsam über Nacht kristallisieren und führt die Kristallisation durch mehrtägiges Stehenlassen im Kühlschrank zu Ende. Ausb. 4.8–5.5 g *(-)-IV-Bromcamphersulfonat* (93–107% d. Th., wasserhaltig?).

1.5 g *(-)-IV-Bromcamphersulfonat* suspendiert man in 15 ccm Äthanol, gibt zu der auf –5 bis –10° abgekühlten Suspension 2 ccm konz. *Ammoniak* von derselben Temperatur und fällt aus der so entstandenen Lösung unter Schütteln mit Glaskugeln *(-)-IV* durch ganz langsame Zugabe von 25 ccm Eiswasser aus. Sobald der Niederschlag erstarrt ist, wird er abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Ölpumpenvak. über Phosphor(V)-oxyd getrocknet. Ausb. um 0.8 g (92% d. Th.). Die Racemisierungsmessungen werden möglichst noch am gleichen Tage durchgeführt, da die optische Drehung auch bei der festen Substanz im Laufe der Zeit abnimmt.

Die Messungen wurden mit einem lichtelektrischen Polarimeter von Zeiss (nach WENKING) in einer temperierbaren 1-dm-Küvette durchgeführt. In der Regel wurde bei 546 m $\mu$  gemessen, soweit einzelne Messungen bei 436 m $\mu$  ausgeführt worden waren, ließen sie sich leicht mit dem Faktor 1.13/2.25 auf 546 m $\mu$  umrechnen.

Die mittlere Streuung der  $k_{rac}$ -Werte der Einzelmessungen beträgt 1.5%.

---