

um 5 kcal erniedrigt wird, kommt der reaktionshemmende Einfluss des organischen Lösungsmittels in einem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten weniger stark zum Ausdruck.

6) Auf den Begriff der „Ringstellung“ wurde die Theorie *M. Stolls* über die Raumerfüllung vielgliedriger Ringe angewandt. Das Auftreten einer grossen Aktivierungswärme bei der Bildung des Hexamethylenimins wurde mit Hilfe dieser Theorie auf ungünstige räumliche Anordnung der ringschliessenden Molekeln zurückgeführt.

Herrn Professor *H. Freundlich* in London danke ich für sein liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge.

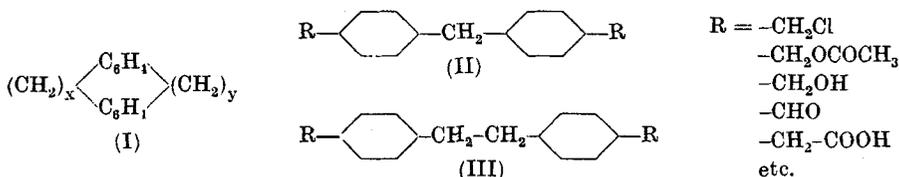
Berlin-Dahlem und Zürich, Organisch-chemisches
Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule.

Zur Kenntnis von di-parasubstituierten Derivaten des Diphenylmethans und Diphenyläthans

von *T. Reichstein* und *R. Oppenauer*.

(31. X. 33.)

Die nachfolgend beschriebenen Substanzen sollen als Ausgangskörper für Versuche zur Herstellung von Verbindungen dienen, die zwei Benzolkerne mit doppelter Verknüpfung in para-Stellung enthalten, z. B. vom Typus (I).



Die Spannungsverhältnisse sollten bei Körpern dieser Formel (I) für x und y = 2 ungefähr dem gewöhnlichen Kohlenstoff-4-Ring, für x und y = 3 ungefähr dem 6-Ring entsprechen, bei allerdings bedeutend erschwerter Bildungstendenz. Für x = 1—2 sollte ferner zu erwarten sein, dass auch bei relativ hohem y eine freie Drehbarkeit der beiden Benzolkerne aufgehoben ist, dass somit schon Derivate dieses Systems mit einem Substituenten in einem der beiden Benzolkerne in optisch aktiven Formen auftreten können.

Um das nötige Versuchsmaterial zu erhalten, wurden zunächst die zwei Di-chlormethyl-Derivate (II) und (III) (R = -CH₂Cl)

hergestellt, deren reaktionsfähige Chloratome die Überführung in je eine Reihe weiterer Verbindungen leicht macht. (Vgl. die oben angedeuteten Substituenten R).

Die erste Reihe (II) ist inzwischen auf analogem Wege von *Connerade*¹⁾ hergestellt worden, seine Angaben decken sich grösstenteils mit unseren Ergebnissen, so dass wir auf diese nur kurz eingehen.

Das als Ausgangsmaterial dafür dienende 4,4'-Di-chlormethyl-diphenylmethan (II, R = —CH₂Cl) wurde bereits von *Weiler*²⁾ aus Benzylchlorid mit Formaldehyd bzw. Methylal und Schwefelsäure hergestellt, aber seine Konstitution nicht bewiesen. Durch Eliminierung der Chloratome, wodurch das bekannte 4,4'-Dimethyl-diphenylmethan entstand, sowie durch Überführung der Chlor-methyl- in Nitrilgruppen, die das bekannte 4,4'-Dicyan-diphenylmethan lieferte, konnte die Konstitution in obigem Sinne gesichert werden, in Übereinstimmung mit den von *Connerade* auf anderm Wege erzielten Resultaten. Ferner mussten die Ausbeuten noch verbessert werden, was durch Anwendung von 84-proz. Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grade auch gelang. Es wurde weiter festgestellt, dass derselbe Körper sich auch als Nebenprodukt bei der Bereitung von p-Xylylen-chlorid aus Benzylchlorid, Trioxymethylen, Zinkchlorid und Salzsäure nach *Stephen*³⁾ resp. *Blanc*⁴⁾ bildet. Ob er nicht noch besser direkt aus Diphenylmethan nach diesen Methoden entsteht, muss noch geprüft werden.

Die beiden Chlormethylgruppen zeigen analoge Reaktionsbereitschaft, wie sie beim Benzylchlorid bekannt ist. Durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessig wird das Glykol-acetat (II, R = —CH₂-OCOCH₃) und aus diesem durch alkalische Verseifung das Glykol (II, R = —CH₂OH) gewonnen, welches sich durch Oxydation in den Dialdehyd (II, R = CHO) überführen lässt; hierzu ist Stickstofftetroxyd nach *Cohen*⁵⁾ ganz besonders geeignet. Das aus dem Aldehyd bereitete Dioxim geht durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid in das auf anderem Wege⁶⁾ hergestellte Dinitril (II, R = CN) über, was zum Konstitutionsbeweis benutzt wurde. Im Gegensatz zu *Connerade* konnten wir bei diesen Umsetzungen keine nennenswerte Polymerisation beobachten.

Für die Bereitung der zweiten Reihe (III) diente als Ausgangskörper das Dibenzyl (III, R = H), das sich leicht aus Benzylchlorid und Magnesium bereiten lässt⁷⁾. Durch Behandlung mit Form-

¹⁾ Bull. Soc. Chim. Belgique **41**, 337 (1932); C. **1933**, I, 55.

²⁾ B. **7**, 1187 (1874). ³⁾ Soc. **117**, 510 (1920).

⁴⁾ Bl. [4] **33**, 313 (1923) (vgl. C. **1923**, I, 1571).

⁵⁾ Soc. **71**, 1056 (1897).

⁶⁾ *Schöpf*, B. **27**, 2325 (1894).

⁷⁾ *Bennett Turner*, Soc. **105**, 1061 (1914); *Späth*, M. **34**, 1992 (1913).

aldehyd oder Dichloräther nach *Stephen*¹⁾ resp. *Blanc*²⁾ lässt sich das 4,4'-Di-chlormethyl-diphenyläthan (III, R = —CH₂Cl) in Ausbeuten von ca. 45—50% gewinnen. Die Konstitution wurde durch Reduktion bewiesen, wobei das bekannte 4,4'-Dimethyl-diphenyläthan erhalten wurde. Das Dichlormethylprodukt wurde denselben Reaktionen wie das niedere Homologe unterzogen, die ebenso glatt verliefen.

Hier wurde ferner noch das durch Einwirkung von Kaliumcyanid erhältliche Dinitril (III, R = —CH₂—CN) durch Verseifung in die Di-essigsäure (III, R = —CH₂COOH) übergeführt, und diese als Ceriumsalz³⁾ trocken destilliert. Dieser Versuch ergab kein Keton, sondern unter Decarboxylierung und teilweiser Dehydrierung nur 4,4'-Dimethyl-diphenylmethan und wenig 4,4'-Dimethyl-stilben. Cyclisierungsversuche sollen auf die Säuren mit —CH₂—CH₂—COOH-Gruppierung sowie auf andere Derivate ausgedehnt werden.

Experimenteller Teil.

4,4'-Di-chlormethyl-diphenylmethan.

(II, R = CH₂Cl).

Man schüttelt 200 g Benzylchlorid und 60 g Poly-oxymethylen mit 575 g 84proz. Schwefelsäure 3 Stunden auf der Maschine, wobei zu beachten ist, dass die Temperatur nicht über 20° steigt, andernfalls zeitweise gekühlt werden muss. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit 1 Liter Eiswasser, gibt ½ Liter Äther hinzu und schüttelt aus.

Die ätherische Lösung wird mit Wasser und Soda gründlichst gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus dem zurückbleibenden Öl wird zunächst bei 12 mm das unveränderte Benzylchlorid abdestilliert, wobei ca. 100 g zurückgewonnen werden, Sdp._{12 mm} 68—70°. Der ölige Rückstand wird im Wurstkolben im Hochvakuum destilliert, das Dichlorid geht unter 0,3 mm bei 180—200° über und erstarrt rasch. Das Rohprodukt wird aus Benzin zweimal umkrystallisiert. Die in der Mutterlauge verbleibenden Produkte wurden nicht näher untersucht, sie stellen nach *E. Connerade* Isomere dar. Der reine Körper bildet weisse, glänzende Blättchen, manchmal auch Nadeln, Smp. korr. 110°, Sdp._{0,2 mm} 180° unter geringer Zersetzung. Ausbeute 11,5 g Reinprodukt.

5,263 mg Subst. gaben 13,086 mg CO₂ und 2,510 mg H₂O

C₁₅H₁₄Cl₂ Ber. C 67,92 H 5,28 Cl 26,77%

Gef. „ 67,81 „ 5,30 „ 26,22%

¹⁾ Soc. 117, 510 (1920).

²⁾ Bl. [4] 33, 313 (1923), (vgl. C. 1923, I, 1571).

³⁾ Vgl. *Ruzicka* und Mitarbeiter, Helv. 9, 249 (1926); 11, 496 (1928).

Konstitutionsbeweis.

2 g Dichlorkörper wurden in 30 g Eisessig gelöst und unter wiederholter Zugabe von Zinkstaub 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und Äther getrennt die Ätherlösung mit Salzsäure und verdünnter Lauge gewaschen getrocknet und durch Destillation vom Äther befreit. Der zurückbleibende Kohlenwasserstoff wurde zunächst im Vakuum destilliert und zur vollständigen Reinigung in Pentanlösung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und zum Schluss über Natrium destilliert. Sdp. 12 mm 165° . Die Krystalle wurden noch aus wenig Methanol durch Ausfrieren bei -40° gereinigt. Smp. $28,5^{\circ}$. Eine Probe von 4,4'-Dimethyl-diphenylmethan, die durch Reduktion von 4,4'-Dimethyl-benzophenon gewonnen worden war, zeigte nach entsprechender Reinigung denselben Schmelzpunkt; ebenso die Mischprobe.

4,4'-Di-[acetoxymethyl]-diphenylmethan.

(II, R = $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$).

3,8 g obigen Dichlorkörpers und 4 g frisch geschmolzenes Kaliumacetat wurden in 30 cm^3 Eisessig 6 Stunden unter Rückfluss gekocht hierauf mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Lösungen mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, das bald erstarrte und aus Benzin umkrystallisiert weisse, glänzende Blättchen Smp. 50° lieferte. Ausbeute 4 g.

4,4'-Di-[oxymethyl]-diphenylmethan.

(III, R = CH_2OH).

4 g obigen Diacetates wurden mit der Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd, 5 g Wasser und 65 g Alkohol 3 Stunden unter Rückfluss gekocht, hierauf der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das sofort fest ausfallende Glykol wurde aus Benzol umkrystallisiert. Smp. 123° korr. Ausbeute 2,85 g Glykol aus 3,8 g Dichlorkörper = 82%.

3,142 mg Subst. gaben 9,095 mg CO_2 und 1,985 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Ber. C 78,95	H 7,02%
	Gef. „ 79,10	„ 7,00%

Diphenylmethan-4,4'-dialdehyd.

(II, R = CHO).

In einer Glasampulle wurden 2,85 g Glykol (II, R = CH_2OH) mit 25 cm^3 Chloroform übergossen, abgekühlt, nach Zugabe von ca. 3 g flüssigem Stickstofftetroxyd eingeschmolzen und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die grüngefärbte Lösung

wurde hierauf durch Evakuieren vom Hauptüberschuss nitroser Gase befreit, dann mit viel Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Der nach Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibende feste Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert (Sdp. $0,2\text{ mm}$ 185°) und aus Benzin vom Sdp. $70\text{--}80^{\circ}$ umkrystallisiert. Schwach gelblich gefärbte Nadeln, Smp. $85,5\text{--}86^{\circ}$ korr., im evakuierten Röhrchen. Ausbeute $2,6\text{ g} = 93\%$. Der Körper oxydiert sich an der Luft langsam, wobei der Schmelzpunkt unscharf wird.

4,223 mg Subst. gaben $12,443\text{ mg CO}_2$ und $2,048\text{ mg H}_2\text{O}$

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. C $80,36$ H $5,39\%$
 Gef. „ $79,83$ „ $5,59\%$

Dioxim des Diphenylmethan-4,4'-dialdehyds.

$0,2\text{ g}$ Dialdehyd, 1 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 2 g Natriumacetat wurden in 50-proz. Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt und hierauf längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Nadeln zeigten nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 184° korr.

$1,704\text{ mg}$ Subst. gaben $0,185\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (23° , 723 mm)

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N $11,02$; Gef. N $11,91\%$

Dinitril der Diphenylmethan-4,4'-dicarbonsäure.

Obiges Dioxim wurde mit der zehnfachen Menge Acetanhydrid 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, mit viel Wasser zersetzt und die ausfallende Krystallmasse aus Benzin umkrystallisiert. Smp. korr. 167° . Ein nach *Schöpf*¹⁾ bereitetes Vergleichsprodukt sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

Dibenzyl.

Für grössere Ansätze hat sich die folgende Arbeitsweise bewährt. In einem Bromierungskolben von 1 Liter Inhalt, der mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, werden $9,6\text{ g}$ mit Jod aktivierte Magnesiumspäne mit 200 g absolutem Äther bedeckt und hierauf langsam die Lösung von 100 g frisch destilliertem Benzylchlorid in 300 g absolutem Äther zugetropft. Nach Verschwinden des Magnesiums wird noch 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt (andernfalls beim nachträglichen Abdampfen des Äthers explosionsartiges Reagieren eintreten kann) und hierauf der Äther unter Feuchtigkeitsabschluss abdestilliert und der Rückstand noch eine halbe Stunde auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Der halbfesten Masse wird der abdestillierte Äther wieder zugesetzt und hierauf mit Eis und verdünnter Salzsäure zerlegt. Die ätherische Lösung wird in üblicher Weise mit verdünnter Salzsäure, dann mit

¹⁾ B. 27, 2325 (1894).

Lauge gewaschen, getrocknet etc. Die Destillation im Vakuum ergibt 59 g Dibenzyl = 82% der Theorie, Sdp._{10 mm} 158°. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter starker Kühlung kann es leicht vollständig gereinigt werden, Smp. 51°.

4,4'-Di-chlormethyl-diphenyläthan.

(III, R = CH₂Cl).

a) 100 g Dibenzyl werden mit 85 g fein gepulvertem, wasserfreiem Zinkchlorid und 60 g Poly-oxymethylen auf dem Wasserbad bis eben zum Schmelzen erwärmt und unter ständigem Rühren trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Gleichzeitig wird das Wasserbad abgestellt, da die Reaktionswärme für das Fortschreiten der Umsetzung genügend ist, eventuell muss sogar leicht gekühlt werden, falls die Temperatur wesentlich über 50° steigen sollte. Nach einiger Zeit kann der Chlorwasserstoffstrom lebhafter gemacht werden, bis zur Beendigung der Absorption (ca. 8 Stunden). Die breiartige Reaktionsmasse wird mit 1 Liter Eiswasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen werden gründlichst mit Wasser und verdünnter Soda gewaschen (ansonst beim nachträglichen Destillieren Verharzung unter Chlorwasserstoff-Abspaltung eintritt), getrocknet und hierauf der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird unter 0,2 mm im Wurstkolben destilliert und die Fraktion von 170—215° aufgefangen, welche bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Diese wird auf Ton möglichst abgepresst und hierauf aus Benzin umkrystallisiert. Ausbeute, nach einmaligem Umkrystallisieren 75 g = 48% der Theorie. Smp. 95—96° korr. Nach dreimaligem Umkrystallisieren zeigen die weissen Blättchen einen Schmelzpunkt von 97°. Der Siedepunkt unter 0,2 mm liegt bei 190°.

3,268 mg Subst. gaben 8,385 mg CO₂ und 1,725 mg H₂O

6,539 mg Subst. gaben 6,477 mg AgCl

C ₁₆ H ₁₆ Cl ₂	Ber. C 68,82	H 5,74	Cl 25,44%
	Gef. „ 69,98	„ 5,91	„ 24,50%

b) Darstellung mit Hilfe von Dichloräther („Rohöl“).

Am einfachsten bereitet man sich das „Rohöl“¹⁾ durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in käufliche 40-proz. Formaldehydlösung von 10°, bis die Lösung gesättigt ist. Es bilden sich zwei Schichten. Die untere wird abgetrennt und mit konz. Schwefelsäure gewaschen. Ausbeute ca. 300 g Öl aus 1 Liter Formaldehydlösung. Das Produkt greift die Schleimhäute äusserst stark an und kann zu unliebsamen Vergiftungserscheinungen führen.

100 g Dibenzyl werden mit 300 g „Rohöl“ und 42 g frisch geschmolzenem, feingepulvertem Zinkchlorid 9—10 Stunden bei 35° gerührt. Am Anfang muss gekühlt werden. Nach beendigter Reaktion haben sich zwei Schichten gebildet, es wird mit Eiswasser

¹⁾ Soc. 117, 510 (1920).

zerlegt und wie bei a) verarbeitet. Ausbeute 70 g = 45% der Theorie, mit denselben Eigenschaften. Ist die Reaktion nicht zu Ende gegangen, so destilliert unter 0,2 mm bei 150—170° das Monochlormethyl-Produkt über, das durch nochmalige Behandlung in den Dichlor-Körper verwandelt werden kann. Die öligen Nebenprodukte können durch Destillation nicht getrennt werden. Sie entstehen bei beiden Verfahren in ungefähr gleicher Menge und stellen wahrscheinlich Isomere dar.

Konstitutionsbeweis.

Der Dichlorkörper wurde analog dem niederen Homologen durch Kochen mit überschüssigem Zinkstaub in Eisessig reduziert, wobei zur Beschleunigung eine kleine Menge wässriger Kupfersulfatlösung zugegeben wurde. Der resultierende Kohlenwasserstoff wurde nach entsprechender Reinigung im Vakuum über Natrium destilliert und schmolz nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 82°. Ein nach *Moritz* und *Wolfenstein*¹⁾ bereitetes Vergleichspräparat, sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

Diacetat des 4,4'-Di-oxymethyl-diphenyläthans

(III, R = CH₂OCOCH₃).

Der Körper wurde wie das niedere Homologe in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Farblose Blättchen aus Benzin, Smp. 123 korr.

4,4'-Di-[oxymethyl]-diphenyläthan

(III, R = CH₂OH).

Wie das niedere Homologe bereitet und aus Xylol umkrystallisiert. Smp. 161° korr. Sdp. 0,2 mm, ca. 195°. Die farblosen feinen Nadeln sind in Benzin, Benzol, Äther, Chloroform, Alkohol sehr schwer löslich, in Wasser fast unlöslich. Ausbeute: 76% der Theorie bezogen auf den Dichlorkörper.

3,343 mg Subst. gaben 9,75 mg CO₂ und 2,245 mg H₂O

C₁₆H₁₈O₂ Ber. C 79,34 H 7,44%

Gef. „ 79,54 „ 7,51%

Diphenyläthan-4,4'-dialdehyd.

(III, R = CHO).

5 g Glykol wurden in 40 cm³ Chloroform suspendiert, nach Abkühlen auf 0° mit 6 g Stickstofftetroxyd versetzt und eingeschmolzen. Das Glykol ging bald in Lösung und die Mischung färbte sich allmählich grün. Die Aufarbeitung geschah nach dreitägigem Stehen wie beim niederen Homologen. Aus Benzin (Sdp. 110—120°) umkrystallisiert bildet der Dialdehyd schwach gelblich gefärbte Nadeln,

¹⁾ B. 32, 2532 (1899).

die im evakuierten Röhrechen bei 126° schmelzen. Ausbeute 4,65 g = 92% der Theorie.

3.500 mg Subst. gaben 10,34 mg CO₂ und 1,795 mg H₂O

C ₁₆ H ₁₄ O ₂	Ber. C	80,67	H	5,89%
	Gef. „	80,57	„	5,74%

Di-nitril der Diphenyläthan-4,4'-di-essigsäure.

(III. R = CH₂CN).

15 g 4,4'-Dichlormethyl-diphenyläthan wurden in 70 g Alkohol gelöst und in der Siedehitze langsam mit 7,5 g Natriumcyanid in 7,5 g Wasser versetzt. Nach 4-stündigem Kochen unter Rückfluss wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit 100 g Wasser versetzt und die ausfallenden Krystalle abfiltriert. Zur Reinigung wurden sie mit etwas Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Beinahe farblose Nadeln, Smp. 130° korr. Ausbeute 12 g.

Cyclisierungsversuch.

Die 12 g Dinitril wurden zur Verseifung zunächst mit einer Mischung von 24 g Wasser und 16 g konz. Schwefelsäure ¼ Stunde gekocht, erkalten gelassen, abgesaugt und die feste Substanz hierauf mit einer Lösung von 20 g Ätzkali und 120 g Wasser 5 Stunden unter Rückfluss gekocht, worauf das meiste in Lösung gegangen war. Die abgekühlte und über Glasfilter gereinigte Lösung wurde mit überschüssiger 10-proz. Salzsäure gefällt. Die ausfallende Dicarbonsäure wurde mit Wasser gewaschen und in das Cersalz übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde sie mit verdünnter Kalilauge bis zur neutralen Reaktion versetzt, wodurch Lösung eintrat, und diese in einen grossen Überschuss einer warmen Cernitratlösung unter energischem Rühren rasch eingegossen. Das ausfallende Cersalz, ein gelblichweisses Pulver, wurde abgesaugt, getrocknet und in Hartglaskolben im Vakuum bei einer Metallbadtemperatur bis 450° trocken destilliert. Die Aufarbeitung der Destillationsprodukte ergab kein fassbares Keton, sie bestanden zur Hauptsache aus 4,4'-Dimethyl-diphenyläthan, Smp. 82° und einer kleinen Menge 4,4'-Dimethyl-stilben, Smp. 184°.

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. Furter, Hrn. H. Hösli und Fr. Ziegler ausgeführt.

Zürich, Institut für allgem. und anal. Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule.