

Die geringen Mengen dieses Körpers sind bisher einer weiteren Untersuchung hinderlich gewesen. Es entstand neben dem anderen Tetrabromid auch aus einem Phenylbutadienpräparat, welches durch Ausfrieren dreimal gereinigt wurde.

Universitätslaboratorium Christiania.

262. Fr. Fichter und Ernst Grether: Ein neuer Benzolringschluss.

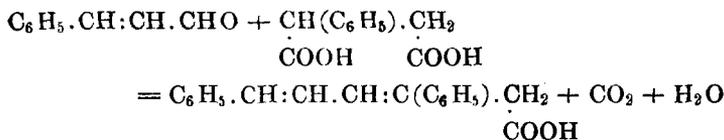
(Eingeg. am 18. April 1903; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Zum Zweck der Gewinnung von ungesättigten Säuren mit Fernstellung der doppelten Bindung¹⁾ condensirten wir Zimmtaldehyd mit Phenylbernsteinsäure, indem aequimolekulare Mengen des Aldehyds und trocken phenylbernsteinsauren Natriums bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid im Paraffinbade auf ca. 130° erhitzt wurden. Unter Schäumen entweichen reichliche Mengen von Kohlendioxyd: der Kolbeninhalt bräunt sich, und nach etwa 15 Stunden ist die Reaction beendet. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser aufgenommen und durch einen Dampfstrom vom überschüssigen Zimmtaldehyd befreit: es hinterbleibt ein Harzkuchen, dem mit Hilfe von Natriumcarbonat kleine Mengen einer Säure entzogen werden können.

Diese Säure krystallisirt aus Benzol-Petroläther in schwach gelblich gefärbten, glänzenden Krystallnadelchen vom Schmp. 190°.

$$\begin{array}{l} \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2. \quad \text{Ber. C 81.78,} \quad \text{H 6.10,} \\ \text{Gef. } \gg \text{ 82.17, 82.09, } \gg \text{ 5.95, 5.89.} \end{array}$$

Die Säure ist entstanden nach dem Schema:



und ist demgemäss zu bezeichnen als α, δ -Di-Phenyl- α, γ -pentadien- s -carbonsäure; die Condensation zwischen Zimmtaldehyd und Phenylbernsteinsäure ist in ganz analoger Art verlaufen wie diejenige zwischen Benzaldehyd und Phenylglutarsäure²⁾.

Aus Toluol krystallisirt die α, δ -Di-Phenyl- α, γ -pentadien- ϵ -carbonsäure unter nicht genau festgestellten Bedingungen mit Krystalltoluol in grossen,

¹⁾ Vergl. Fichter und Hirsch, diese Berichte 34, 2188 [1901].

²⁾ Fichter und Merckens, diese Berichte 34, 4174 [1901].

Essigsäureanhydrid gleich den Ringschluss bewirkt, und man kann die Phenolausbeute durch überschüssiges Essigsäureanhydrid noch steigern.

2. Das *p*-Diphenylphenol giebt sich als Phenol zu erkennen durch die Bildung von Acylderivaten.

p-Diphenylphenol-acetat entsteht durch Kochen des Diphenylphenols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: das Product wird durch Wasser abgeschieden und aus Alkohol in glänzenden, weissen Krystallblättchen vom Schmp. 144° erhalten.

$C_{20}H_{16}O_2$. Ber. C 83.30, H 5.60.

Gef. » 83.29, » 5.69.

p-Diphenylphenol-benzoat entsteht durch Schütteln einer ätherischen Lösung des *p*-Diphenylphenols mit Benzoylchlorid und wässriger Natronlauge. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, verwachsenen Nadelchen vom Schmp. 105°.

$C_{25}H_{18}O_2$. Ber. C 85.68, H 5.18.

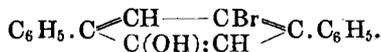
Gef. » 85.63, » 5.53.

3. Das *p*-Diphenylphenol zeigt als hochmolekulares Phenol nur schwach sauren Charakter: in wässrigem Alkalihydroxyd löst es sich nur bei grossem Ueberschuss und hoher Concentration¹⁾. In alkoholischem Kali zeigt es aber eine erheblich grössere Löslichkeit als in der gleichen Quantität reinen Alkohols; solche Lösungen zeigen beim Verdünnen bläuliche Fluorescenz. Das *p*-Diphenylphenol giebt mit Eisenchlorid keine deutliche Farbenreaction.

4. Durch Brom wird das Diphenylphenol leicht substituirt; in Tetrachlorkohlenstofflösung tritt die Reaction schon in der Kälte ein und wird durch Erwärmen beendet. Das erhaltene Monobromsubstitutionsproduct bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zunächst syrupförmig zurück, scheidet sich aber aus Petroläther in farblosen, warzenförmigen Krystallaggregaten vom Schmp. 86° ab.

$C_{15}H_{13}BrO$. Ber. Br 24.60. Gef. Br 24.39.

Auch bei Anwendung überschüssigen Broms gelingt es nicht, mehr als ein Bromatom einzuführen; wir schliessen daraus, dass das Brom in *p*-Stellung zum phenolischen Hydroxyl getreten ist²⁾, nach der Formel:



1) Von anderen hochmolekularen Phenolen ist Aehnliches bekannt; so giebt Mazzara vom Benzylthymol und vom Dibenzylthymol an, sie seien in kaustischem Alkali unlöslich, diese Berichte 14, 2834 [1881].

2) Denn die *o*-Stellung ist sterisch gehindert, sodass das schwere Bromatom dort nicht eintreten kann.

5. Durch Salpetersäure wird das *p*-Diphenylphenol mit bemerkenswerther Leichtigkeit gleich in ein Dinitroderivat übergeführt. Eine Lösung des *p*-Diphenylphenols in Eisessig, mit der berechneten Menge Salpetersäure versetzt, lässt nach kurzer Zeit das Diphenyldinitrophenol auskrystallisiren: der Rest wird durch Wasserzusatz gefällt. Das Diphenyldinitrophenol entsteht auch beim Arbeiten mit ungenügenden Mengen von Salpetersäure: ebenso wurde es erhalten bei der Einwirkung von salpetriger Säure, die zum Nitrosoderivat hätte führen sollen.

Im Gegensatz zum Diphenylphenol besitzt das Diphenyldinitrophenol stark sauren Charakter. Zur Reinigung wird das Rohproduct in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure als hellgelber Niederschlag ausgefällt; es krystallisirt aus Alkohol in gelben, flachen Nadeln vom Schmp. 193—194°.

$C_{18}H_{12}N_2O_5$. Ber. C 64.25, H 3.60, N 8.35.

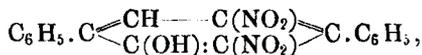
Gef. » 64.73, » 3.87, » 8.40, 8.45.

Diphenyldinitrophenol ist in siedendem Wasser etwas löslich. Von Alkalien wird es sehr leicht unter Bildung intensiv gelb gefärbter Salze aufgenommen, selbst Alkalicarbonate werden von ihm zersetzt.

Das Kaliumsalz des Diphenyldinitrophenols krystallisirt aus Lösungen, die etwas freies Kaliumhydroxyd enthalten, in stark gelb gefärbten, glänzenden Nadeln.

$C_{18}H_{11}N_2O_5K$. Ber. K 10.49. Gef. K 10.70.

Das Diphenyldinitrophenol zeigt ausgeprägte Verwandtschaft zur thierischen Faser und färbt Seide und Wolle gelb. Das ganze geschilderte Verhalten des Körpers bekundet seine nahe Verwandtschaft zur Pikrinsäure und zum 2.4-Dinitro- α -naphtol (Martius-Gelb) und beweist, dass ihm die Formel eines 3.6-Diphenyl-2.4-dinitrophenols



zukommt.

6. Diazobenzol wirkt auf eine alkoholisch-alkalische Diphenylphenollösung ein unter Bildung eines Azokörpers, der aus Alkohol, worin er schwer löslich ist, in rothbraunen, glänzenden, feinen Nadelchen krystallisirt. Er wurde noch nicht genauer studirt.

7. Beweisend für die Constitution des *p*-Diphenylphenols ist seine Ueberführung in das bekannte *p*-Diphenylbenzol, die auf folgendem Wege gelang. 5 g Diphenylphenol wurden mit Zinkstaub innig gemischt in einem Verbrennungsrohr unter Vorlage reinen Zinkstaubs (im Ganzen wurden etwa 100 g Zinkstaub angewandt) im langsamen Wasserstoffstrom vorsichtig bis zur Rothgluth erhitzt. Neben unverändertem Diphenylphenol destillirte ein braunes Oel, das sofort krystalinisch erstarrte. Dasselbe wurde zur Reinigung einmal im Vacuum

destillirt und dann mit Alkohol ausgekocht. Aus den alkoholischen Lösungen schied sich ein sehr schwer löslicher Körper in feinen, stark glänzenden Blättchen aus, der nach nochmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 205° aufwies und dabei in charakteristischer Weise, in Form irisirender Flitterchen, in das Schmelzröhrchen hinauf sublimirte.

$C_{18}H_{14}$. Ber. C 93.87, H 6.13.

Gef. » 93.64, » 6.16.

Das Product war also nichts anderes als das erstmals von F. Riese¹⁾ beschriebene *p*-Diphenylbenzol.

Wir glauben durch die angeführten Reactionen den aus der α,δ -Di-Phenyl- α,γ -pentadien- ε -carbonsäure durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhaltenen Körper von der Formel $C_{18}H_{14}O$ mit genügender Sicherheit als *p*-Diphenylphenol charakterisirt zu haben.

Der von uns beobachtete Ringschluss ist bis zu einem gewissen Grade vergleichbar dem berühmten Ringschluss der Phenylisocrotonsäure zum α -Naphthol von Fittig und H. Erdmann²⁾. Wie in jenem Fall die eine Doppelbindung in der Seitenkette schon die Stellung einnimmt, welche ihr nachher — in der Kekulé'schen Formulirung — im Ring zukommen muss, so finden sich in unserem Falle die beiden Doppelbindungen der aliphatischen Kette in der Stellung, die ihnen im neuen Kern zukommt; und hier wie dort ist als erstes Product die Ketonform des Phenols anzunehmen.

Der Ringschluss aus der α,δ -Di-Phenyl- α,γ -pentadien- ε -carbonsäure zum *p*-Diphenylphenol führt aus einer offenen Kette von sechs Kohlenstoffatomen direct zu einem Benzolkern. In dieser Hinsicht ist er am besten zu vergleichen den Ringschlüssen aus aliphatischen Terpenderivaten zu cyclischen Körpern, z. B. aus Citral zu Cymol³⁾, oder aus dem η -Keto- δ -Methyl- γ,ε -Octadien von Ph. Barbier und L. Bouveault zu Pseudo-Cumol⁴⁾.

Wir werden nun ähnlich gebaute ungesättigte Säuren auf die Möglichkeit solcher Ringschlüsse untersuchen.

Basel, April 1903. Universitätslaboratorium I.

¹⁾ Ann. d. Chem. 164, 161 [1872]. ²⁾ Ann. d. Chem. 227, 242 [1885].

³⁾ Diese Berichte 32, 108 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte 28, Ref. 608 [1895].