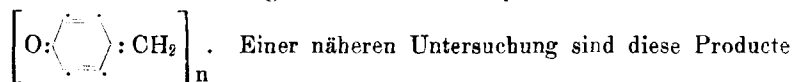


335. K. Auwers: Ueber die Bildung von Diphenylmethan-
derivaten aus Pseudophenolen und verwandten Verbindungen.

(Eingegangen am 2. Juni 1903.)

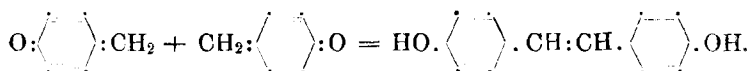
Lässt man auf ein beliebiges Pseudophenol¹⁾, $\text{HO} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}_2\text{X}$,

bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur wässrige Natron- oder Kali-Lauge einwirken, so findet eine Abspaltung von HX statt, und es entsteht der Hauptsache nach ein Gemisch zweier anscheinend isomerer Producte, die durch verschiedenartigen Zusammentritt mehrerer Moleküle der zunächst gebildeten Methylenchinone entstanden zu sein scheinen. Von diesen Verbindungen ist regelmässig die eine unlöslich in Alkalien, die andere löslich. Alle Substanzen der ersten Art sind amorph und gehören offenbar zu den Polymerisationsproducten von Methylenchinonen, wie sie unlängst von Zincke²⁾ aus den verschiedensten, in reinem Zustand isolirten Methylenchinonen erhalten worden sind. Ihre allgemeine Formel entspricht somit dem Schema



bis jetzt nicht unterworfen worden.

Die alkalilöslichen Umwandlungsproducte stellen dagegen gut krystallisirte Verbindungen dar, die anfänglich von mir³⁾ für Derivate des Stilbens angesehen [worden sind — eine Ansicht, der sich auch Zincke anschloss. Die Bildung derartiger Substanzen ist leicht verständlich, da hierzu nur die Condensation zweier Moleküle der betreffenden Methylenchinone unter gleichzeitiger Verschiebung je eines Wasserstoffatoms erforderlich ist:



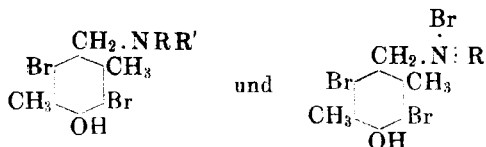
Diese alkalilöslichen, zweikernigen Verbindungen entstehen jedoch nicht nur aus Pseudophenolen, sondern vielfach auch aus den Condensationsproducten dieser Körper mit bestimmten secundären oder tertiären Basen. Combinirt man z. B. ein Pseudophenol wie das Tribromderivat des Pseudocumenols mit Piperidin, Methylanilin, Dimethyl-

¹⁾ Diese Berichte 34, 4256 [1901].

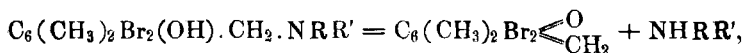
²⁾ Ann. d. Chem. 320, 145; 322, 174; 325, 19 [1902].

³⁾ Diese Berichte 28, 2899, 2908 [1895].

amin u. s. w. oder mit Pyridin, Chinolin u. s. w., so lassen sich die entstandenen Substanzen



auf die verschiedensten Weisen, z. Th. mit grösster Leichtigkeit, z. B. schon durch gelindes Erwärmen für sich, in die gleichen vermeintlichen Stilbenderivate überführen, die man aus dem ursprünglichen Pseudophenol durch Alkalien erhält. Die secundären und tertiären Basen werden hierbei zurückgebildet. Dies gilt jedoch nur für die freien Phenole und in beschränktem Maasse für solche Derivate, in denen der Hydroxylwasserstoff durch einen leicht abspaltbaren Rest, etwa eine Acetylgruppe, ersetzt ist; die Aether dieser Phenole sind nach den bisherigen Versuchen beständig. Auch das ist verständlich, wenn man wiederum annimmt, dass sich zunächst unter Abspaltung der Basen Methylenechinone bilden:



die sich dann in der angegebenen Weise isomerisiren und condensiren. Aus den Aethern der Phenole können dagegen keine Methylenechinone entstehen, und darum zeigen sie diese Reaction nicht.

Da diese Stilbenderivate stets nur in geringer Menge erhalten wurden und, abgesehen von ihrer Entstehungsweise, kein besonderes Interesse boten, begnügte man sich anfänglich damit, ihre Zusammensetzung durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen festzustellen und sie durch einige einfache Derivate zu charakterisiren. Gelegentliche Versuche erweckten jedoch Zweifel an der angenommenen aus der Bildungsweise der Körper sich so ungezwungen ergebenden Constitution¹⁾. Die Acetylverbindungen und andere Derivate dieser »Stilbene« erwiesen sich merkwürdig beständig gegen Oxydationsmittel, während sich das Diacetat des *p*-Dioxystilbens, entsprechend den Angaben von Elbs und Hörmann²⁾, leicht zu *p*-Oxybenzoesäure oxydiren liess. Ebensovienig konnten durch Einwirkung von Natrium und siedendem Alkohol Dibenzylderivate erhalten werden; Stilbenderivate liessen sich dagegen, wie auch Klages³⁾ kürzlich berichtet

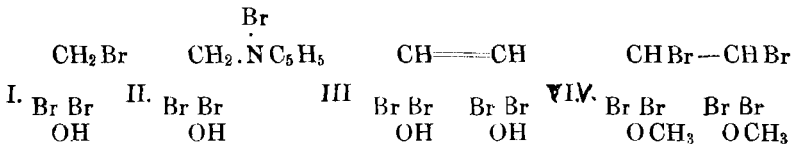
¹⁾ Auch Hr. Zincke hält, wie er mir brieflich mittheilte, seit geraumer Zeit nicht mehr an der ursprünglichen Auffassung dieser Verbindungen fest.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 499 [1889].

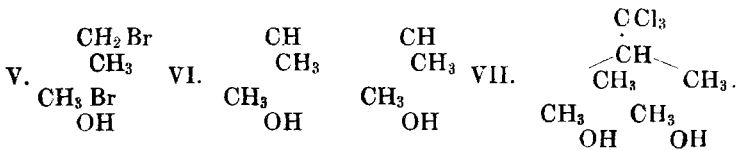
³⁾ Diese Berichte 35, 2647 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte 32, 3373 [1899].

hat, auf diese Weise ohne Schwierigkeit reduciren. Endlich war auch das Verhalten der Körper gegen Brom nicht so, wie man es nach ihrer angenommenen Constitution hätte erwarten sollen.

Ich habe daher schon vor längerer Zeit versucht, Stilbenderivate, die thatsächlich die jenen Körpern zugeschriebene Constitution besitzen, herzustellen und mit den fraglichen Verbindungen zu vergleichen. Am leichtesten mussten sich diese Versuche in der Reihe des Stilbens selbst ausführen lassen. Zu diesem Zweck wurde das *m,m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (I), ein echtes Pseudophenol⁴⁾, mit Pyridin condensirt und das erhaltene Product (II) durch Alkali in das »Stilbderivat« III und dieses weiter in seinen Dimethyläther verwandelt. Andererseits behandelte man den bekannten Dimethyläther des *p*-Dioxystilbens mit Brom. Es entstand hierbei ein Hexabromderivat (IV), dem durch Kupferpulver in kochender xylolischer Lösung die beiden Bromatome in der Seitenkette entzogen werden konnten. Der entstandene, vierfach gebromte Körper hätte mit dem Dimethyläther von III identisch sein müssen, war jedoch gänzlich verschieden, denn z. B. sein Schmelzpunkt lag bei 279—280°, während jener schon bei 150—151° schmolz.



Aehnliche Versuche wurden mit methylirten Verbindungen durchgeführt. Aus dem *p*-Oxypseudocumylalkohol stellte man das Pseudophenol von der Formel V dar, verwandelte dieses in analoger Weise mit Hilfe von Pyridin und Alkali in ein »Stilbderivat« und ersetzte in ihm schliesslich die Bromatome durch Wasserstoff. Das gleiche Tetramethyl-*p*-dioxystilben (VI) sollte entstehen, wenn man Chloral mit *p*-Xylenol condensirte und das erhaltene Product (VII) nach der Elbs'schen¹⁾ Methode durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol reducirte.



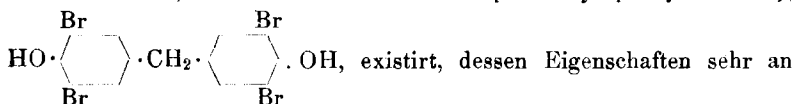
Auch in diesem Falle waren jedoch die Endproducte der beiden Versuchsreihen keineswegs identisch, denn die auf dem ersten Wege

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 44 [1893].

dargestellte Verbindung schmolz bei 181—182°, die andere dagegen bei 320—330°; die Schmelzpunkte der Acetate lagen bei 154—155° und 185—186°.

Völlig ausgeschlossen war durch diese Versuche die Möglichkeit, dass die aus den Pseudophenolen entstehenden Substanzen dennoch Stilbenderivate seien, freilich noch nicht, denn es war denkbar, dass sie die fumaröiden Stereoisomeren der auf dem anderen Wege erhaltenen maleinöiden Modificationen darstellten. Da jedoch gegen diese Annahme das oben geschilderte chemische Verhalten der Körper sprach, und es auch in keinem Falle gelang, bei einem der angeblich isomeren Paare eine wenn auch nur partielle Umwandlung des einen Gliedes in das andere zu erzielen, so konnte diese Möglichkeit nicht ernstlich in Betracht gezogen werden.

Thatsächlich stellte es sich bei der Fortführung der Untersuchung heraus, dass diesen Körpern eine andere Constitution zukommt. Als nämlich die Vermuthung, es könne sich um Diphenylmethanderivate handeln, geprüft werden sollte, ergab sich bei der Durchsicht der Literatur, dass ein Tetrabrom-*p*-dioxydiphenylmethan¹⁾,



die des angeblichen Stilbenderivates aus dem Dibrom-*p*-oxybenzylbromid erinnerten. Es wurde daher nach den Angaben von Staedel²⁾ *p*-Dioxydiphenylmethan dargestellt und bromirt, und, wie erwartet, erwies sich das Reactionsproduct als identisch mit dem fraglichen, aus dem Pseudophenol erhaltenen Körper. Beide Substanzen schmolzen für sich und gemischt bei 226—227°, der Schmelzpunkt ihrer Acetate lag bei 168—169°, der ihrer Dimethyläther bei 150—151°. Ueberdies konnte durch Reduction mit Natriumamalgam das angebliche Stilbenderivat glatt in das bei 158° schmelzende *p*-Dioxydiphenylmethan übergeführt werden, das in allen Stücken mit dem Staedel'schen Körper übereinstimmte, u. a. ein bei 69° schmelzendes Acetat lieferte.

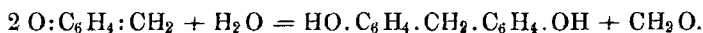
Wenn auch der Constitutionsbeweis bis jetzt nur für diesen einen Fall mit aller Schärfe geführt worden ist, so ist doch kaum daran zu zweifeln, dass auch die anderen vermeintlichen Stilbenderivate in Wahrheit Abkömmlinge des Diphenylmethans sind, da sie ja nach den gleichen allgemeinen Methoden aus den verschiedenen Pseudophenolen und bestimmten Umwandlungsproducten von ihnen entstehen. Wenn ich diesen Schluss zur Zeit noch nicht mit voller Bestimmtheit ziehe,

¹⁾ Staedel, Ann. d. Chem. 194, 326 [1878].

²⁾ Ann. d. Chem. 283, 163 [1894].

so liegt dies einmal daran, dass sich einzelne dieser Körper mit auffallender Leichtigkeit in einkernige Benzolderivate verwandeln lassen, während man von Diphenylmethanderivaten bei den betreffenden Reactionen eine grössere Beständigkeit erwarten sollte. Zweitens aber ist es bei verschiedenen Verbindungen bis jetzt noch nicht gelungen, regelmässig befriedigende analytische Werthe zu erhalten. Der Unterschied in der procentischen Zusammensetzung nach den alten und den neuen Formeln ist allerdings für den Wasserstoffgehalt nicht nennenswerth, beträgt aber im Kohlenstoff- und Brom-Gehalt 1—1.5 pCt. für die einzelnen Körper. Eine Entscheidung zwischen beiden Formelreihen sollte daher auf analytischem Wege leicht mit genügender Sicherheit zu erbringen sein. Für die einfacheren Verbindungen haben auch wiederholte, in jüngster Zeit ausgeführte Analysen scharf auf die neuen Formeln stimmende Werthe ergeben, sodass die abweichenden älteren analytischen Bestimmungen als unrichtig anzusehen sind. Dagegen sind bei der Analyse gerade derjenigen, complicirteren Derivate, die seiner Zeit zuerst erhalten und für Stilbenderivate angesehen wurden, auch jetzt noch mehrfach von verschiedenen Herren Werthe erhalten worden, die auf die alten Formeln stimmen. Zur völligen Aufklärung sind hier also noch weitere Versuche nöthig.

Im Gegensatz zu der ursprünglich angenommenen Bildung von Stilbenen ist die Entstehung von Diphenylmethanderivaten aus den Pseudophenolen und den verwandten Verbindungen ein recht befremdender Vorgang. Findet die Umwandlung in Gegenwart von wässrigem Alkali statt, so kann man sich allerdings den Reactionsverlauf, nachdem zunächst Methylenchinone gebildet sind, folgendermaassen denken:



Dass aber ein Körper wie z. B. das oben erwähnte Dibrom-*p*-oxypseudocumylpiperidin, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \text{C}_5\text{H}_{10}$, bei 90—100° ohne Zutritt von Wasser gleichfalls in ein Derivat des Diphenylmethans übergeht, ist schwer verständlich. Es giebt sogar ähnliche Körper, die schon beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösungen in einem wasserfreien Mittel diese eigenthümliche Umwandlung erleiden, bei der man nicht weiss, in welcher Form das eine austretende Kohlenstoffatom abgespalten wird.

Der Process verläuft übrigens niemals glatt. Bei einer Reihe quantitativer Versuche, die mit verschiedenen Ausgangsmaterialien an gestellt wurden, betrug die Ausbeuten an den reinen, mehrfach umkrystallisirten Diphenylmethanderivaten meist 30—40 pCt. der Theorie; in einzelnen Fällen stiegen sie bis auf etwa 60 pCt., sanken aber dafür in anderen auf 20—30 pCt.

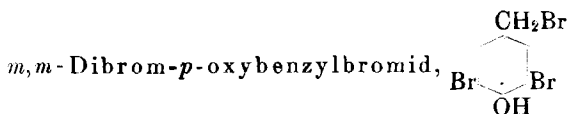
Die Neigung der Pseudophenole und ihrer Condensationsproducte mit Basen für diese Umwandlung ist je nach ihrer Constitution sehr verschieden; systematische Untersuchungen hierüber sollen später veröffentlicht werden.

Im Folgenden beschränke ich mich darauf, das experimentelle Material mitzutheilen, aus dem die Verschiedenheit der angeblichen Stilbenderivate von den echten Stilbenen und ihre Zugehörigkeit zur Gruppe des Diphenylmethans hervorgehn.

Ein Theil der Versuche ist bereits vor fünf Jahren von den HHrn. S. Daecke und J. Reichel im Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführt worden; bei der Wiederaufnahme und Weiterführung dieser Arbeit bin ich von den HHrn. DDr. L. Huber und K. Müller in dankenswerther Weise unterstützt worden.

Experimenteller Theil.

A. Versuche über das *p*-Dioxydiphenylmethan und das *p*-Dioxystilben.



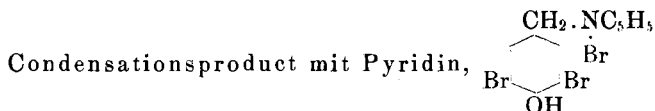
Dieser Körper, der als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des einfachsten der in der Einleitung besprochenen Diphenylmethanderivate diente, ist früher (a. a. O.) von Daecke und mir durch Bromirung des *p*-Oxybenzylalkohols in essigsaurer Lösung gewonnen worden. Dieses Verfahren litt an dem Uebelstande, dass die Darstellung grösserer Mengen des genannten Alkohols viel Mühe und Zeit beansprucht. Sehr rasch und bequem lässt sich dagegen, wie neuerdings gefunden wurde, das Tribromid durch Einwirkung von Brom auf 3.5-Dibrom-*p*-kresol bei höherer Temperatur gewinnen.

50 g Dibrom-*p*-kresol werden in einem langhalsigen, offenen Erlenmeyer-Kolben in einem Bade auf 138—140° erhitzt. Dazu lässt man ganz langsam 10 ccm Brom — etwa 10 pCt. mehr als die theoretische Menge — im Laufe von etwa einer Stunde hinzutropfen und hält dann das Reactionsgemisch noch ungefähr eine Viertelstunde auf der gleichen Temperatur, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff aufhört. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem Brei von Krystallen, die nach dem Verreiben mit Eisessig und Absaugen für die meisten Zwecke rein genug sind. Die Menge dieses Productes pflegt knapp $\frac{3}{4}$ vom Gewicht des angewandten Dibromkresols zu betragen. Ein- bis zwei-maliges Umkrystallisiren aus Eisessig liefert die chemisch reine Substanz vom Schmp. 149—150°.

0.1664 g Sbst.: 0.2710 g AgBr.

$C_7H_5OBr_3$. Ber. Br 69.56. Gef. Br 69.29.

Man kann sich auf diese Weise, da auch die Umwandlung des *p*-Kresols in sein Dibromderivat eine sehr einfache, glatt verlaufende Operation ist, in 1—2 Tagen grosse Quantitäten des Tribromids darstellen. Für Untersuchungen über Pseudophenole ist daher diese Verbindung mit in erster Linie zu empfehlen, zumal in neuester Zeit *p*-Kresol von der Firma F. Raschig in vorzüglicher Reinheit zu billigem Preise in den Handel gebracht wird.



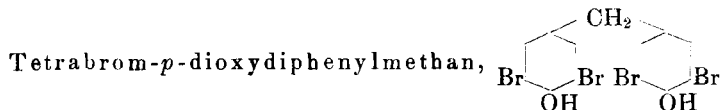
Versetzt man eine Lösung des Tribromids (50 g) in kaltem Benzol mit der äquimolekularen Menge Pyridin (13 g), das gleichfalls mit Benzol verdünnt ist, so scheidet sich alsbald das Condensationsproduct als dicker, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Benzol gewaschen, auf Thon getrocknet und dann einmal aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen starker Bromwasserstoffsäure umkrystallisirt wird. Das Gewicht des reinen Productes entspricht ungefähr dem des angewandten Tribromids.

Die Verbindung bildet derbe, farblose Prismen, die sich beim Liegen an der Luft allmählich gelblich färben, schmilzt unter Zersetzung bei 186—190° und ist in warmem Eisessig und Methylalkohol leicht löslich, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Ligroin.

0.1865 g Sbst.: 0.2462 g AgBr.

$C_{12}H_{10}ONBr_3$. Ber. Br 56.59. Gef. Br 56.16.

Verreibt man das Pyridinderivat mit Natronlauge oder Sodalösung, so färbt es sich gelbgrün und löst sich allmählich mit olivgrüner Farbe auf; häufig scheidet sich auch ein intensiv gelb gefärbtes Natriumsalz aus. Auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure erhält man das ursprüngliche Bromid zurück.



Zur Umwandlung des oben beschriebenen Körpers in ein Diphenylmethanderivat verreibt man Portionen von je 10 g — bei Verarbeitung grösserer Mengen sinken die an sich schon mässigen Ausbeuten leicht noch mehr — mit Sodalösung und etwas Natronlauge, spült den

entstandenen Brei oder die Lösung in einem geräumigen Rundkolben, fügt noch 10 ccm 10-procentige Natronlauge hinzu und verdünnt das Ganze mit Wasser auf etwa $\frac{1}{2}$ L. Leitet man jetzt Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so geht die Zersetzung allmählich vor sich, indem Pyridin übergeht und der anfangs gelblich-grüne Kolbeninhalt sich dunkelroth färbt. Ist nach 1— $1\frac{1}{2}$ Stunden die Umsetzung beendigt, so filtrirt man vom Alkaliunlöslichen ab, lässt erkalten, stumpft den grössten Theil des Alkalis mit Essigsäure ab und fällt schliesslich das Reactionsproduct durch Kohlensäure aus. Es scheidet sich als äusserst feines, graues oder blaugraues Pulver ab, das zuerst auf Thon, dann auf dem Wasserbade getrocknet und darauf mehrfach mit Benzol ausgekocht wird. Ungelöst bleibt dabei ein amorphes, blaues, hochschmelzendes Pulver, das in Alkali löslich ist, von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln aber nicht aufgenommen wird. Aus den benzolischen Auszügen scheidet sich dagegen das Diphenylmethanderivat beim Eindunsten in weissen Krystallkrusten ab.

Aus Eisessig krystallisirt der Körper in langen, weissen Nadeln, die Krystalleisessig enthalten, und zwar nach einer allerdings nur annähernd stimmenden Analyse 2 Moleküle.

0.8184 g lufttrockne Substanz verloren bei 110° 0.1460 g.

$C_{13}H_8O_2Br_2 + 2C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 18.87. Gef. $C_2H_4O_2$ 17.93.

Der Schmelzpunkt der ganz reinen Verbindung liegt bei $226—227^{\circ}$, doch bedarf es häufigen Umkrystallisirens aus Eisessig, um diesen Schmelzpunkt zu erreichen; meist schmelzen die Präparate schon bei $224—225^{\circ}$ und beginnen einige Grade vorher zu erweichen. In Aether ist die Substanz leicht löslich, desgleichen in heissem Alkohol und Benzol, schwer dagegen in heissem Eisessig und fast unlöslich in Ligroin.

Aus 10 g Pyridinderivat pflegt man 1.2—1.8 g des mehrfach umkrystallisirten Körpers zu erhalten, was einer Ausbeute von etwa 20—30 pCt. der Theorie entspricht.

Die folgenden Analysen beweisen, dass nicht, wie ursprünglich angenommen wurde, ein Tetrabrom-*p*-dioxystilben, $C_{14}H_8O_2Br_4$, sondern das um ein Kohlenstoffatom ärmere Tetrabrom-*p*-dioxydiphenylmethan, $C_{13}H_8O_2Br_4$, in dem Körper vorliegt.

0.2539 g Sbst.: 0.2840 g CO_2 , 0.0421 g H_2O . — 0.1079 g Sbst.: 0.1573 g AgBr.

$C_{14}H_8O_2Br_4$. Ber. C 31.82, H 1.52, Br 60.61.

$C_{13}H_8O_2Br_4$. » » 30.24, » 1.55, » 62.01.

Gef. » 30.51, » 1.84, » 62.01.

Um die Identität des Körpers mit dem bereits bekannten Tetrabrom-*p*-dioxydiphenylmethan zu beweisen, wurde *p*-Diamidodiphenyl-

methan nach der Vorschrift von Staedel (a. a. O.) durch Diazotirung in kochender verdünnter Schwefelsäure in *p*-Dioxydiphenylmethan verwandelt und das erhaltene, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Phenol in eisessigsaurer Lösung durch überschüssiges Brom in sein Tetrabromsubstitutionsproduct übergeführt. Die Eigenschaften des Productes entsprachen, nachdem es mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt worden war, den Angaben der früheren Darsteller und stimmten ebenso mit den Eigenschaften des auf dem anderen Wege gewonnenen Präparates in allen Punkten überein. Auch schmolz ein Gemisch beider Substanzen bei der gleichen Temperatur, 226—227°, wie jede für sich.

Zur weiteren Identificirung wurden beide Präparate in das zugehörige Diacetat und den Dimethyläther umgewandelt.

Die Acetylverbindung, in üblicher Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 168—169° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwerer in Eisessig und heissem Ligroin. Zwischen den Präparaten beider Darstellungen war kein Unterschied zu bemerken.

Das Präparat, das in letzter Linie aus dem Kresoltribromid gewonnen worden war, wurde analysirt.

0.0959 g Sbst.: 0.1207 g AgBr.

$C_{18}H_{12}O_4Br_4$. Ber. Br 52.28. $C_{17}H_{12}O_4Br_4$. Ber. Br 53.33. Gef. Br 53.55.

Ebenso stimmten die beiden Präparate des Dimethyläthers, die durch Digeriren des Phenols mit Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung unter Druck dargestellt worden waren, in ihren Eigenschaften überein. Der Körper scheidet sich aus Eisessig in flachen, seidenglänzenden Nadeln aus, schmilzt bei 150—151° und ist in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, mässig in heissem Ligroin und Eisessig, schwer in Alkohol und kaltem Eisessig.

0.1305 g Sbst.: 0.1812 g AgBr.

$C_{16}H_{12}O_2Br_4$. Ber. Br 57.54. $C_{15}H_{12}O_2Br_4$. Ber. Br 58.82. Gef. Br 59.10.

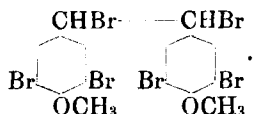
Nachdem durch diese Versuche die Identität der bromhaltigen Verbindungen zur Genüge erwiesen war, wurde der gleiche Beweis auch für die Stammsubstanzen geführt. Zu diesem Zweck reducirte man 15 g des aus dem *p*-Kresoltribromid gewonnenen Tetrabrom-*p*-dioxystillbens in verdünnter Natronlauge mit 2½-procentigem Natriumamalgam in der Kälte. Nachdem im Laufe von 10 Tagen ein Kilogramm Amalgam eingetragen worden war, wurde das Reductionsproduct mit Kohlensäure ausgefällt und anfangs aus Chloroform, später aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus letzterem Mittel schied sich der Körper in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die genau

wie das zum Vergleich nach Staedel aus Diamidodiphenylmethan dargestellte Präparat aussahen. Auch der Schmelzpunkt, 158° , stimmte, doch enthielt die Substanz noch $2\frac{1}{2}$ pCt. Brom. Durch kurze Behandlung mit siedendem Alkohol und Natrium wurde der kleine Rest von Brom herausgenommen, ohne dass sich im Uebrigen die Eigenschaften der Verbindung änderten. Da auch der Schmelzpunkt der gemischten Substanzproben keine Aenderung zeigte, lag in dem Reductionsproduct unzweifelhaft das erwartete *p*-Dioxydiphenylmethan vor.

Wurde das Reductionsproduct in essigsaurer Lösung bromirt, so wurde das Ausgangsmaterial, das Tetrabromderivat vom Schmp. 226° — 227° , zurückgebildet. (Gef. Br 61.77, statt ber. Br 62.01.)

Endlich wurden noch die beiden Präparate von *p*-Dioxydiphenylmethan in ihr Diacetat verwandelt, das in beiden Fällen, entsprechend Staedel's Angaben, bei 69 — 70° schmolz.

Dimethyläther des Tetrabrom-*p*-dioxystilbendibromids.



Bevor die eben beschriebenen Versuche ausgeführt wurden, war zur Prüfung der ursprünglichen Auffassung, nach der die fraglichen Verbindungen Stilbenabkömmlinge sein sollten, eine Anzahl echter Stilbenderivate dargestellt worden.

Den Ausgangspunkt bildete das *p*-Dioxystilben, das im Wesentlichen nach den Vorschriften von ter Meer¹⁾ und Elbs²⁾ durch Condensation von Phenol mit Chloralhydrat und nachfolgende Reduction des entstandenen *as. p*-Dioxydiphenyltrichloräthans mit Alkohol und Zinkstaub erhalten wurde. Nur erwies es sich als vortheilhaft, das rohe *p*-Dioxystilben, das mitunter schmierig und harzig war und sich dann nur unter grossen Verlusten durch Umkrystallisiren aus Eisessig völlig reinigen liess, zunächst durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid in sein Diacetat zu verwandeln. Diese Verbindung schied sich beim Erkalten bereits in ziemlich reinem Zustande aus dem überschüssigen Essigsäureanhydrid aus, war nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein — Schmp. 213° — und lieferte beim Verseifen reines *p*-Dioxystilben vom Schmp. 280° .

Erwähnt sei, dass Versuche, das freie *p*-Dioxystilben zu oxydiren, im Einklang mit den Angaben von ter Meer keine befriedigenden Ergebnisse lieferten, die Oxydation des Diacetats nach der Vorschrift

¹⁾ Diese Berichte 7, 1201 [1874].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 59, 66 [1893].

von Elbs und Hörmann (a. a. O.) zu *p*-Oxybenzoësäure dagegen keine Schwierigkeiten bot.

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 150°, ebenso durch Destillation über Zinkstaub wurde das Phenol glatt in Stilben verwandelt, während beim Kochen mit absolutem Alkohol und Natrium anscheinend *p*-Dioxydibenzyl entstand. Ganz sicher ist dies nicht festgestellt worden, da der Schmelzpunkt des erhaltenen Productes etwa 10° höher lag, als er in der Literatur für das *p*-Dioxydibenzyl angegeben ist, und ein Vergleichspräparat nicht zur Verfügung stand.

Der gleichfalls bereits bekannte Dimethyläther des *p*-Dioxystilbens wurde durch dreistündiges Digeriren des Phenols mit methylalkoholischer Natronlauge und Jodmethyl am Rückflusskühler dargestellt. Bereits während des Kochens schied sich der Aether in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen ab, die aus Eisessig oder Toluol umkrystallisirt wurden. Die Verbindung zeigte den von Wiechell¹⁾ angegebenen Schmp. 212°.

Lässt man auf diesen Aether Brom einwirken, so findet gleichzeitig Substitution und Addition statt. Anfänglich tropfte man zu der fein vertheilten, trocknen Substanz allmählich Brom hinzu, bis keine merkliche Einwirkung mehr stattfand, erwärmte dann das Gemisch einige Minuten im bedeckten Gefäss auf dem Wasserbade und verjagte schliesslich das überschüssige Brom. Dem hinterbleibenden grünlichen Rückstand wurde durch kochendes Benzol das Bromirungsproduct entzogen, das sich beim Eindunsten der Auszüge in weissen Krusten ausschied. Durch Umkrystallisiren aus Xylol wurde der Körper rein erhalten.

Später erwies es sich als vortheilhafter, die Bromirung nach der Bodroux'schen²⁾ Methode vorzunehmen, d. h. den Dimethyläther in gekühltes Brom, das 2—3 pCt. Aluminiumbromid enthielt, einzutragen. Nach dem Verdunsten des Broms brauchte man den Rückstand nur einmal mit Xylol auszukochen, um das reine Product zu gewinnen.

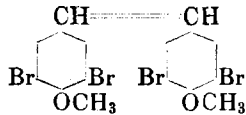
Das Tetrabrom-*p*-dimethoxystilbendibromid bildet feine Blättchen, die bei 228—230° unter Zersetzung schmelzen. Auch bei längerem Aufbewahren zersetzt sich der Körper. In den meisten Mitteln ist er sehr schwer löslich oder unlöslich, ziemlich leicht wird er nur von Benzol, Xylol und verwandten Lösungsmitteln aufgenommen.

0.0787 g Sbst.: 0.1238 g AgBr.

$C_{16}H_{12}O_2Br_4$. Ber. Br 67.04. Gef. Br 66.92.

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 341 [1894].

²⁾ Bull. de la soc. chim. [3] 19, 756 [1898].

Dimethyläther des Tetrabrom-*p*-dioxystilbens.

Kocht man das Hexabromderivat in Xylollösung 4 Stunden mit fein vertheiltem Kupferpulver, filtrirt heiss und kocht den Rückstand noch mehrmals mit Xylol aus, dann scheidet sich beim Erkalten der Auszüge das Tetrabromsubstitutionsproduct von der angegebenen Formel in feinen, wasserhellen Nadeln aus.

Der Körper schmilzt bei 279–280° und ist nur in Xylol und ähnlichen Mitteln in der Siedehitze etwas reichlicher löslich.

0.0856 g Sbst.: 0.1153 g AgBr.

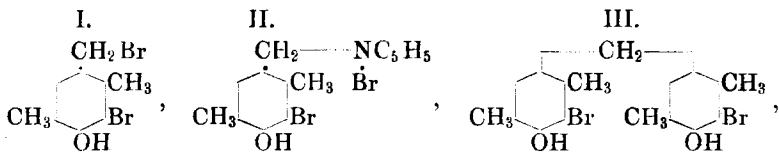
$C_{16}H_{12}O_2Br_4$. Ber. Br 57.54. Gef. Br 57.31.

Wird die Substanz mit Brom übergossen, so addirt sie zwei Atome und verwandelt sich in das Hexabromderivat zurück.

Diese Tetrabromverbindung besitzt die Constitution, die ursprünglich dem oben beschriebenen Dimethyläther des angeblichen Stilbenderivates zugeschrieben wurde, ist aber, wie ersichtlich, von diesem gänzlich verschieden.

B. Versuche über das Tetramethyl-*p*-dioxydiphenylmethan und das Tetramethyl-*p*-dioxystilben.

Zur Darstellung des in der Ueberschrift genannten Diphenylmethanderivates wurde analog wie bei der Gewinnung der entsprechenden methylfreien Substanz verfahren. *p*-Oxypseudocumylalkohol, dargestellt nach Auwers und Ercklentz¹⁾ aus *p*-Xylenol und Formaldehyd, wurde durch Bromirung in Chloroformlösung in das Monobrom-*p*-oxypseudocumylbromid²⁾ (I) übergeführt, dieses mit Pyridin



zu der Verbindung II condensirt, aus diesem Product mit Hilfe von Alkali das gebromte Diphenylmethanderivat (III) gewonnen und diesem endlich durch Natrium das Brom entzogen.

Der Alkohol konnte direct so verwendet werden, wie er durch Essigsäure aus dem Reactionsgemisch ausgefällt worden war. Auch auf die Reindarstellung des Bromids konnte verzichtet werden. Es

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 115 [1898].

²⁾ a. a. O., S. 119.

genügte, das rohe Bromirungsproduct nach den früheren Angaben durch Aufnehmen in Aether von schwer löslichen Verunreinigungen zu befreien; die über geglühtem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde alsdann unter Kühlung so lange mit Pyridin versetzt, bis der sofort entstehende Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Einmaliges Umkrystallisiren aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig lieferte das Condensationsproduct völlig rein, doch war es bereits nach dem Waschen mit Benzol und Trocknen für die weitere Verarbeitung genügend rein.

Durchschnittlich erhielt man aus 100 g *p*-Xylenol die gleiche Menge Oxypseudocumylalkohol und wiederum das gleiche Gewicht Pyridinverbindung.

Diese früher noch nicht dargestellte Verbindung krystallisirt in flachen, glänzenden Nadeln, die beim Trocknen porzellanartig werden. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 221—223° und besitzt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die entsprechende methylfreie Substanz.

0.2121 g Sbst.: 7 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{14}H_{15}ONBr_2$. Ber. N 3.75. Gef. N 3.74.

Tetramethyldibrom-*p*-dioxydiphenylmethan. Je 15 g Pyridinderivat wurden mit 150 ccm 5-procentiger Natronlauge und 150 ccm Wasser in kleinen Portionen verrieben, wobei meist eine anfangs gelbe, dann schmutzig-grüne Lösung entstand. Die einzelnen Antheile vereinigte man, verdünnte mit 400 ccm Wasser und leitete dann in einem Kolben von 3 L Inhalt — man muss das Gefäss so gross wählen, da die Masse stark schäumt — Wasserdampf durch, bis kein Pyridin mehr überging.

Manchmal entstand keine vollständig klare Lösung, sondern eine gelblich-grüne, trübe Flüssigkeit, die sich beim Einleiten von Dampf unter zunehmender Trübung nach einander violett, roth und schliesslich braun färbte.

In jedem Fall wurde nach beendigter Reaction von dem alkaliumlöslichen Schlamm abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure annähernd neutralisirt, dann das Phenol durch Kohlensäure ausgefällt und aus Eisessig unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Die Ausbeuten waren mässig, denn es wurde nur etwa $\frac{1}{3}$ der theoretischen Menge erhalten, d. h. rund 18 g aus 100 g Pyridinderivat.

Der Körper bildet gelbliche, derbe, glänzende Prismen vom Schmp. 152—153°. Von Aether, Chloroform und Aceton wird er leicht aufgenommen, schwerer von Methyl- und Aethyl-Alkohol, Eisessig und Benzol, fast garnicht von Ligroin.

Zum Beweis, dass die Verbindung sich vom Diphenylmethan, nicht vom Stilben ableitet, setze ich wiederum die für beide Möglichkeiten berechneten Zahlen her.

0.2411 g Sbst.: 0.4351 g CO₂, 0.1073 g H₂O. — 0.2124 g Sbst.: 0.1938 g AgBr. — 0.1304 g Sbst.: 0.1186 g AgBr. — 0.1034 g Sbst.: 0.0925 g AgBr.
 C₁₈H₁₈O₂Br₂ (Stilbenderivat). Ber. C 50.70, H 4.23, Br 37.56.
 C₁₇H₁₈O₂Br₂ (Diphenylmethanderiv.). » » 49.27, » 4.35, » 38.65. ⋮
 Gef. » 49.22, » 4.94, » 38.84, 38.72, 38.06.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol:

0.0948 g Sbst.: 0.119⁰ Depress. — 0.2944 g Sbst.: 0.367⁰ Depress. —
 0.4982 g Sbst.: 0.632⁰ Depress.

C₁₇H₁₈O₂Br₂. Ber. Mol.-Gew. 414. Gef. Mol.-Gew. 390, 393, 386.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das Diacetat des Phenols durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

Kleine, weisse, warzenförmig verwachsene Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 178—179°. Leicht löslich in Chloroform, mässig in Benzol, Aceton und Eisessig, schwer in Aether, Alkohol und Ligroin.

0.0964 g Sbst.: 0.0735 g AgBr. — 0.1122 g Sbst.: 0.0852 g AgBr.
 C₂₂H₂₂O₄Br₂ (Stilbenderivat). Ber. Br 31.37.
 C₂₁H₂₂O₄Br₂ (Diphenylmethanderiv.). » » 32.13. [Gef. Br 32.44, 32.30.

Tetramethyl-*p*-dioxydiphenylmethan. Die Reduction der vorher beschriebenen Verbindung wurde durch 2-procentiges Natriumamalgam in verdünnter alkalischer Lösung bewirkt. Auch in diesem Falle blieb ein kleiner Rest von Brom zurück, der, wie in dem analogen Falle, durch nochmalige Reduction mit Natrium und siedendem Alkohol entfernt wurde.

Aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol krystallisirt die Substanz in kurzen, derben Prismen, die bei 181—182⁰ schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe lösen. In Alkohol, Aether und Eisessig ist der Körper schon in der Kälte leicht löslich; von heissem Benzol und Chloroform wird er ziemlich reichlich aufgenommen, dagegen sehr schwer von Ligroin.

0.1157 g Sbst.: 0.3380 g CO₂, 0.0814 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₂ (Stilbenderivat). Ber. C 80.60, H 7.46.

C₁₇H₂₀O₂ (Diphenylmethanderiv.). » » 79.69, » 7.81.

Gef. » 79.69, » 7.82.

Das Diacetat dieses Phenols, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen. krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden, verfilzten, dünnen Nadeln vom Schmp. 154—155°. Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem Alkohol, mässig in kaltem Benzol und heissem Ligroin, fast unlöslich in Petroläther.

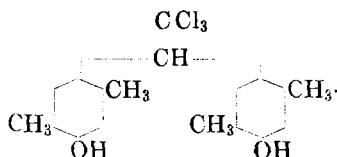
0.0587 g Sbst.: 0.1582 g CO₂, 0.0367 g H₂O.

C₂₂H₂₄O₄ (Stilbenderivat). Ber. C 75.00, H 6.82.

C₂₁H₂₄O₄ (Diphenylmethanderiv.). » » 74.11, » 7.06.

Gef. » 73.52, » 6.95.

as. Tetramethyl-*p*-dioxydiphenyltrichloräthan,



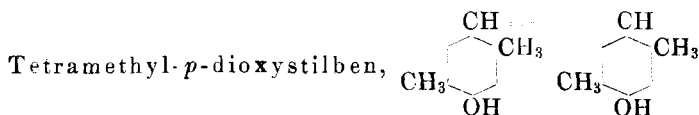
Um das zum Vergleich mit dem Tetramethyl-*p*-dioxydiphenylmerhan nöthige Stilbenderivat zu gewinnen, stellte man zunächst durch Condensation von Chloral mit *p*-Xylenol die in der Ueberschrift genannte Verbindung dar.

24.4 g *p*-Xylenol (2 Mol.-Gew.) und 16.6 g Chloralhydrat (1 Mol.-Gew.) wurden in 8 g warmem Eisessig gelöst, und darauf das Gemisch unter Eiskühlung tropfenweise mit 40 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure versetzt. Das röthliche, anfangs zähe Reactionsproduct erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch, wurde durch mehrfaches Auskochen mit Wasser von Schwefelsäure und geringen Mengen eines rothen Farbstoffes befreit und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Substanz bildet derbe, kurze, farblose Prismen, schmilzt bei 175—176° und ist in den meisten organischen Mitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther, leicht löslich.

0.1557 g Sbst.: 0.1773 g AgCl.

C₁₈H₁₈O₄Cl₃. Ber. Cl 28.52. Gef. Cl 28.17.



Zur Darstellung dieses Körpers konnte das mit Wasser ausgekochte, rein weisse Rohproduct der eben beschriebenen Substanz verwendet werden. Eine Lösung von 12 g in 100 g Alkohol wurde 20 Stunden auf dem Wasserbade gekocht und während dieser Zeit allmählich in 10 Portionen mit 15 g Zinkstaub versetzt, wobei durch häufiges, kräftiges Umschütteln ein Zusammenballen des Zinks nach Möglichkeit verhindert wurde. Nach beendigter Umsetzung destillirte man den Alkohol ab, entzog dem Rückstand durch verdünnte Natronlauge das Phenol und erhielt beim Ansäuern des Filtrats 4.3 g, d. h. 50 pCt. der Theorie, eines grau gefärbten, noch ziemlich unreinen Rohproductes.

Die Verbindung ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich oder unlöslich, lässt sich dagegen gut aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiren. Sie scheidet sich daraus in bräunlich-gelben, flachen, stark glänzenden Nadeln aus, die unscharf bei 320°—330° zu einer braunen Flüssigkeit zusammenschmelzen.

0.1764 g Sbst.: 0.5196 g CO₂, 0.1230 g H₂O.
 C₁₈H₂₀O₂. Ber. C 80.60, H 7.46.
 Gef. » 80.32, » 7.75.

Die Verschiedenheit der Verbindung von dem analog constituirten Diphenylmethanderivat ist ebenso gross wie die der beiden zuerst behandelten Verbindungen.

Dasselbe gilt für die Acetylverbindungen; denn das in üblicher Weise dargestellte Diacetat des Stilbenderivats schmilzt bei 185°—186°, während, wie angegeben, der Schmelzpunkt der analogen Verbindung bei 154—155° liegt.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadelchen. In Benzol und Chloroform ist er leicht löslich, weniger in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin und Petroläther.

0.1678 g Sbst.: 0.4600 g CO₂, 0.1052 g H₂O.
 C₂₂H₂₄O₄. Ber. C 75.00, H 6.82.
 Gef. » 74.76, » 6.97.

Greifswald, Chemisches Institut.

336. S. Tanatar: Ueber Superoxyde.

(Eingegangen am 2. Juni 1903).

In meiner Abhandlung »Ueber Superoxyde« (diese Berichte **33**, 205) [1900] warf ich die Frage auf, ob es nöthig sei, eine tiefgehende constitutionelle Verschiedenheit der »echten« und »unechten« Peroxyde anzunehmen. Ich sprach die Ansicht aus, dass thermochemische Gründe allein genügen, um die Verschiedenheit ihrer Reactionen verständlich zu machen. Im Anschluss an jene Arbeit will ich hier noch einige Beobachtungen anführen, die zu Gunsten meiner Ansicht sprechen.

Zuerst ergänze ich die frühere Beobachtung (l. c.), dass baryumhydroxydhaltige Permanganatlösung beim Zusatz von Nickelperoxyd und Erwärmen rasch entfärbt wird. Folgende Versuche zeigen, dass diese Reaction von Sauerstoffentwicklung begleitet ist.