

86. Fritz Ullmann und Albert Stein: Ueber Diphenylendioxyd.

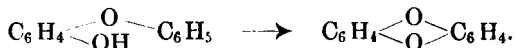
[Vorläufige Mittheilung.]

(7. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers.)

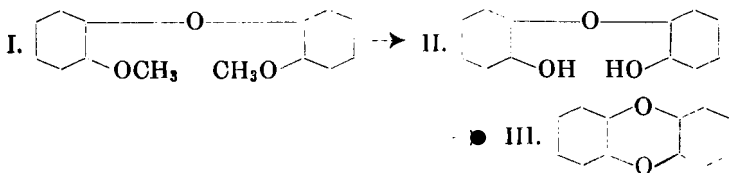
[Aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 8. Februar 1906.)

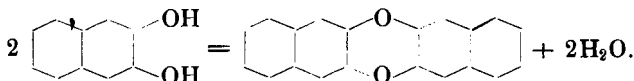
Vor einiger Zeit zeigten Fritz Ullmann und Paul Spagnel¹⁾, dass man Phenole leicht phenylieren kann, wenn man ihre Alkalisalze mit aromatischen Bromderivaten unter Verwendung von Kupfer als Katalysator behandelt. Wir benutzten diese Methode zum Aufbau des Diphenylendioxydes. Zuerst versuchten wir, den *o*-Oxyphenyläther durch Oxydation in Diphenylendioxyd überzuführen:



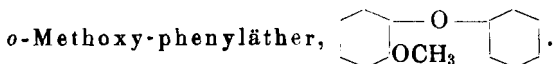
Dies gelang uns nicht. Geht man aber vom *o*-Dimethoxyphenyläther (I) aus, verwandelt diesen in *o*-Dioxyphenyläther (II), so lässt sich daraus Wasser abspalten, und man erhält das Diphenylendioxyd (III):



Während Brenzcatechin sich durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure nicht in Diphenylendioxyd überführen liess, gelang eine derartige Condensation leicht unter Verwendung von 2.3-Dioxy-naphthalin,



Experimenteller Theil.



Vorstehende Verbindung kann sowohl durch Condensation von Guajacol und Brombenzol oder aus Bromanisol und Phenol bei Gegenwart von Aetzkali und Kupfer erhalten werden. Die Aus-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2211 [1905].

beuten sind nach beiden Verfahren annähernd gleich und betragen 62—67 pCt. der Theorie.

12.4 g Guajacol, 15.6 g Brom-benzol, 5.6 g Aetzkali und 0.1 g Kupferpulver werden in einem kleinen Rundkolben, der mit einem Fractionirauflsatz versehen ist, im Oelbade erhitzt. Die Masse schmilzt zuerst, es entweichen Wasser und Brombenzol, das wieder dem Gemisch hinzugefügt wird. Nach 2—2½-stündigem Erhitzen, wobei die Temperatur bis auf 220—230° gesteigert wird, ist die Condensation beendet. Das krystallinisch erstarrte Rohproduct wird in Aether aufgenommen, die Lösung mit Lauge gewaschen und der nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibende Rückstand (14.2 g) entweder aus Ligoïn krystallisirt oder durch Destillation gereinigt. Er siedet bei 288°. Es wurden 13.4 g erhalten, die bei 76° schmolzen. Durch Krystallisation aus Ligoïn gewinnt man farblose Nadeln vom Schmp. 78°, die unlöslich in Wasser und gut von Aether, Benzol und Alkohol gelöst werden.

0.1570 g Sbst.: 0.4475 g CO₂, 0.0847 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₂. Ber. C 77.96, H 6.04.

Gef. » 77.75, » 6.04.

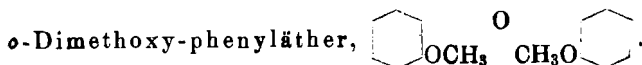
Condensirt man ein Gemisch von 9.4 g Phenol, 2.8 g Aetzkali, 9.4 g *o*-Brom-anisol und 0.1 g Kupfer durch 4-stündiges Erhitzen auf 190—215°, so erhält man nach dem Abkühlen eine krystallinisch erstarrte Schmelze, aus der 6.2 g *o*-Methoxyphenyläther isolirt werden konnten. Das Product siedet bei 288° und ist mit dem aus Guajacol dargestellten völlig identisch. Es ist mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Der *o*-Oxy-phenyläther bildet sich leicht, wenn man 3 g *o*-Methoxyphenyläther in 20 g Benzol löst, 6 g Aluminiumchlorid hinzufügt und während 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Aus der mit Eis und Salzsäure zersetzten Reaktionsmasse hinterbleibt der Oxyphenyläther nach dem Abblasen des Benzols als graue, krystallinische Masse (2.6 g), welche durch Lösen in Alkali, Ausfällen mit Säuren und darauffolgende Krystallisation aus Ligoïn in schönen, farblosen Tafeln (2.3 g) erhalten wird. Sie schmelzen bei 107°. Wasser löst in der Hitze geringe Mengen, die Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid röthlich unter gleichzeitiger Trübung. Der Oxyphenyläther ist mit Dampf flüchtig. Alkohol, Aether lösen in der Siedehitze gut, Ligoïn dagegen nur schwierig.

0.1208 g Sbst.: 0.3427 g CO₂, 0.0586 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. Ber. C 77.39, H 5.42.

Gef. » 77.37, » 5.43.



Trotz zahlreicher Versuche gelang es uns nicht, vorstehende Verbindung in guter Ausbeute darzustellen. Ein Theil des Bromanisols

blieb immer unverändert, und die Reaktionsmasse war durch harzige Producte stark verunreinigt.

Ein Gemisch von 9.3 g Guajacol, 2.8 g Aetzkali, 9.3 g Brom-anisol und 0.4 g Naturkupfer C werden unter zeitweisem Schütteln auf 180—190° während $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Aus der braunen Schmelze treibt man das unverbrauchte Bromanisol (5.1 g) mit Dampf ab, zieht den Rückstand wiederholt mit Aether aus und wäscht die Auszüge mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleiben 2.4 g Dimethoxyphenyläther, das sind 46.5 pCt. des in Reaction getretenen Bromanisols.

Der *o*-Dimethoxyphenyläther schmilzt bei 78° nach der Krystallisation aus Ligroïn und siedet bei 330—331°. Er bildet schöne, weisse Blättchen, die unlöslich in Wasser, gut von Aether und Alkohol (besonders beim Erwärmen) aufgenommen werden. Sie sind schwer löslich in Ligroïn bei gewöhnlicher Temperatur.

0.1516 g Sbst.: 0.4010 g CO₂, 0.0853 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.01, H 6.13.

Gef. » 72.68, » 6.29.

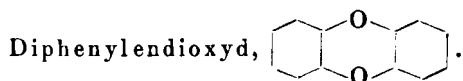
Erhitzt man 4.1 g Dimethoxyphenyläther mit 12.5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und etwas Benzol als Verdünnungsmittel, so beobachtet man bei 120—135° eine lebhaft Reaction. Nach Beendigung derselben zersetzt man die braune Schmelze mit verdünnter Salzsäure und reinigt das Oxyderivat durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure (3.7 g). Durch Krystallisation aus Ligroïn erhält man schöne, grosse, fast farblose Tafeln (3.4 g), die bei 121° schmelzen.

0.1576 g Sbst.: 0.4101 g CO₂, 0.0732 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₃. Ber. C 71.26, H 4.99.

Gef. » 70.97, » 5.20.

Der *o*-Dioxyphenyläther löst sich gut in siedendem Wasser und scheidet sich daraus in langen Nadeln aus. Eisenchlorid bewirkt eine Blaufärbung, die aber sehr rasch missfarbig wird. Alkohol und Benzol lösen gut und Ligroïn nur in der Siedehitze.



Die Umwandlung des *o*-Dioxyphenyläthers in vorstehende Verbindung verursachte im Anfang grosse Schwierigkeiten. Geringe Mengen bilden sich bei dem Erwärmen der Dioxyverbindung mit Phosphoroxychlorid und der darauf folgenden Destillation. Auch durch starkes Erhitzen molekularer Mengen Dioxyphenyläther und Aetzkali entstehen Spuren von Diphenylendioxyd.

Erhitzt man aber 0.5 g Dioxyphenyläther mit 5 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) und einigen Körnchen rothen Phosphor während 4 Stunden auf 180—190°, so gelingt es, aus dem dunkelbraun gefärbten Röhreninhalt durch Ausziehen mit Aether, Waschen der ätherischen Lösung mit Lauge und darauf folgende Destillation des Lösungsmittels 0.4 g (87 pCt. der Theorie) schwach braun gefärbtes Diphenylendioxyd zu gewinnen. Das Rohproduct schmilzt gegen 115—116° und wird durch Destillation gereinigt. Das Destillat bildet eine wasserklare Flüssigkeit, die zu langen, farblosen Krystallnadeln erstarrt. Sie schmelzen bei 119° und sind mit Wasserdampf schwer flüchtig.

0.1634 g Sbst.: 0.4672 g CO₂, 0.0666 g H₂O.

C₁₂H₈O₂. Ber. C 78.24, H 4.38.

Gef. » 77.98, » 4.56.

Es zeigte sich in der Folge, dass es nicht nöthig ist, vom *o*-Dioxyphenyläther auszugehen, sondern dass der *o*-Dimethoxyphenyläther durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 170—190° direct Diphenylendioxyd liefert.

Das nach beiden Methoden gewonnene Diphenylendioxyd ist identisch. Benzol, Aether, Alkohol lösen es bereits bei gewöhnlicher Temperatur in reichlichen Mengen; aus Methylalkohol erhält man lange, asbestähnliche Nadeln.

Das 2,3-Dinaphtylendioxyd bildet fast farblose Blättchen, die bei 326° schmelzen und deren Lösung in Pyridin oder Toluol hübsch blau fluorescirt.

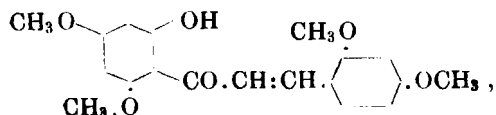
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

87. St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor: Synthese des Morins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Januar 1906.)

Vor zwei Jahren haben wir über das 2'-Oxy-4'.6'.2,4-tetramethoxy-chalkon,



berichtet und angegeben, dass es voraussichtlich auf dem von uns gefundenen Wege zum Morin führen würde.