

Die Analysen 1—6 sind mit reinstem Rubicen aus Diphensäure, die Analysen 7 und 8 mit solchem aus Fluoren hergestellt. Das Lösungsmittel Xylol war in allen Fällen durch Vakuum-Trocknung bei 130° entfernt worden.

Für die Ausführung der Mikroanalysen 5—8 sind wir den HHren. DDres. Soltys und Wintersteiner vom Grazer Institut für Medizinische Chemie sehr verbunden, für die Analysen 1—4, die im Greifswalder Institut von den HHren. DDres. Koch und Pyl ausgeführt worden sind, danken wir diesen ebenfalls bestens.

Analysen.

$C_{26}H_{14}$. Ber. C 95.67, H 4.33.

$C_{26}H_{12}$. Ber. C 96.27, H 3.73.

Rubicen, dargestellt nach Pummerer:		gefunden:	
		C	H
1. 4.5553 mg Sbst.:	15.940 mg CO ₂ , 1.750 mg H ₂ O	} Koch	95.50 4.71
2. 8.370 „ „	19.695 „ „ 2.270 „ „		
3. 5.988 „ „	21.008 „ „ 2.292 „ „	} Pyl	95.72 4.28
4. 4.794 „ „	16.757 „ „ 1.965 „ „		
5. 3.472 „ „	12.20 „ „ 1.38 „ „	} Wintersteiner	95.83 4.45
6. 2.916 „ „	10.23 „ „ 1.17 „ „		

Rubicen, dargestellt nach Dziewoński:

7. 3.280 mg Sbst.:	11.49 mg CO ₂ , 1.28 mg H ₂ O	} Wintersteiner	95.54 4.37
8. 14.476 „ „	15.67 „ „ 1.82 „ „		

Es lag natürlich nahe, aus dem Rubicen eine weitere Wasserstoff-Abspaltung zu Formel II mittels AlCl₃ zu versuchen. Schon in der ersten Mitteilung wurde erwähnt, daß Rubicen in Nitrobenzol-Lösung mit AlCl₃ zunächst eine blaugrüne Lösung gibt, die beim Erwärmen in Schwarzviolett umschlägt. Aus der Reaktionsmasse läßt sich ein violetter Körper (in Lösung blaurot) isolieren, dessen Untersuchung wir in Angriff genommen haben.

336. Rudolf Pummerer, Hans Puttfarcken und Paul Schopflocher: Die Dehydrierung von *p*-Kresol. (VIII. Mitteilung über die Oxydation der Phenole.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München u. aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]
(Eingegangen am 23. Juni 1925.)

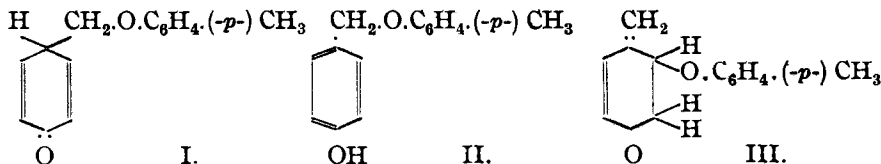
Theoretischer Teil.

Der Zweck dieser Untersuchung war, festzustellen, wie die Dehydrierung der Phenole in der Benzolreihe verläuft. In der 7. Mitteilung¹⁾ ist bereits ein dimolekulares Oxydationsprodukt der Bruttoformel [Kresol-H]₂ beschrieben worden, das mit Ferricyankalium und Soda aus *p*-Kresol bei 0° entsteht. Da es mit Überchlorsäure oder Schwefelsäure Halochromie zeigt, ist es als α, β -ungesättigtes Keton angesprochen worden. Durch Bildung eines Monoxims, Monophenylhydrazons und Monosemicarbazons läßt sich eine Ketongruppe nachweisen, die auch durch Natrium enolisierbar ist. Das zweite Sauerstoffatom ist ätherartig gebunden.

¹⁾ R. Pummerer, Dona Melamed und Hans Puttfarcken, B. 55, 3116 [1922].

Mögliche Formulierungen des Ketons $C_{14}H_{14}O_2$.

Die Chinoläther-Formel (VIII) eines Dehydro-*p*-kresols schied aus, weil sich durch Reduktion kein *p*-Kresol zurückgewinnen ließ. Die Ketoformel (I), eine „Pseudophenol“-Formel des ω -*p*-Kresoxy-*p*-kresols wurde für unwahrscheinlich gehalten, weil ein solches Pseudophenol, wenn nicht spontan, so doch mit Alkali sehr leicht die wahre alkali-lösliche Phenol-Form II liefern mußte. Das Acetat dieser wahren Phenol-Form haben wir jetzt synthetisch auf dem schon früher beschrittenen Wege erhalten (*p*-Nitro-benzylchlorid + *p*-Kresol-Natrium, Reduktion, Ersatz der Aminogruppe durch den Acetoxyrest durch Diazotieren und Verkochen in Eisessig). Das Acetyl-derivat lieferte bei der Verseifung ein alkali-lösliches Phenol, das aber sehr leicht *p*-Kresol abspaltet und nicht isoliert werden konnte, also von dem Keton $C_{14}H_{14}O_2$ sicher verschieden ist (Versuche IV). Eine weitere Formel (III) des Ketons war mit Vorbehalt angenommen worden. Sie zeigt drei doppelte Bindungen.



Die Konstitutionsaufklärung des Ketons gelang uns auf dem Wege der katalytischen Hydrierung und durch weitere Untersuchung des zweiwertigen Phenols $C_{14}H_{14}O_2$, das durch Umlagerung mittels Mineralsäure aus dem Keton entsteht.

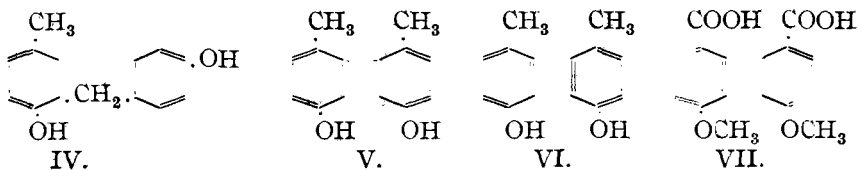
Die katalytische Hydrierung des Ketons

mit Platin und Wasserstoff nach Willstätter zeigte, daß pro Molekül Keton nur zwei Moleküle Wasserstoff aufgenommen werden, nicht drei, wie es nach obiger Formel III zu verlangen wäre. Der entstehende sekundäre Alkohol hat die Formel $C_{14}H_{18}O_2$ (XI), schmilzt bei 74° und wurde durch sein Urethan als einwertiger Alkohol charakterisiert. Weiterer Wasserstoff wird von dem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwer und langsam aufgenommen. Außer der Carbonylgruppe enthält also das Keton nur eine reaktionsfähige Kohlenstoff-Doppelbindung, für die aus der Halochromie die α, β -Stellung zur Carbonylgruppe gefolgert wird.

Das Umlagerungsprodukt des Ketons mit Mineralsäure entspricht wie dieses selbst der Formel $C_{14}H_{14}O_2$ oder $[\text{Kresol-H}]_2$. Es gibt 9 isomere Phenole, die durch Austritt von 2 Wasserstoffatomen aus 2 Mol. Kresol entstehen könnten. Davon waren bei Beginn unserer Untersuchung 3 bekannt²⁾. Die 6 fehlenden haben wir dargestellt, so daß heute die Konstitution des Umlagerungsproduktes als 2,3'-Dikresol (VI) gesichert ist. Die drei isomeren einwertigen Phenole der Formel $C_{14}H_{14}O_2$ (Kresoxylkresole, Synthese s. 7. Mitteilung und Versuche IV) schieden dadurch aus, daß schon früher ein Dimethyläther des Umlagerungsproduktes

²⁾ 3,3'-Di-*p*-kresol, *p, p'*-Dioxy- α, β -diphenyläthan, 2-Methyl-5,4'-dioxo-diphenylmethan.

dargestellt wurde. Es blieben also die drei noch fehlenden zweiwertigen Phenole der Brutto-Formel $C_{14}H_{14}O_2$ zur Wahl (IV, V, VI).

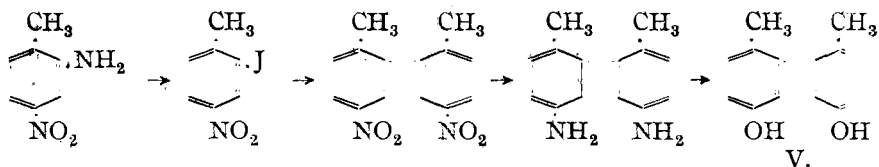


Um die noch verfügbare Diphenyl-methan-Formel IV auszuschneiden, haben wir den Dimethyläther des Umlagerungsproduktes der Oxydation unterworfen. Er ist gegen Permanganat und Soda in der Kälte beständig, enthält also keine aliphatische Doppelbindung mehr. Beim längeren Kochen damit in alkalischer Lösung wird er jedoch zu einer Dimethoxy-biphenyl-dicarbonsäure (VII) oxydiert. Das Umlagerungsprodukt ist also kein Diphenylmethan-Derivat, sondern eines der beiden noch fehlenden Dikresole (V, VI), da es von dem bekannten 3,3'-Dikresol verschieden ist. Wir haben übrigens auch die Synthese des Diphenyl-methans IV (und seines Methyläthers) durchgeführt und es als verschieden vom Umlagerungsprodukt erkannt (Versuche V).

Wenn die erwähnte Dicarbonsäure vom 2,2'-Dikresol (V) abzuleiten wäre, so könnte man, da es sich um eine substituierte Diphensäure handeln würde, Wasser-Abspaltung unter Anhydrid-Bildung beim Erhitzen auf 200° erwarten. Diese trat aber nicht ein. Unsere Vermutung, daß im Umlagerungsprodukt das unsymmetrische 2,3'-Dikresol vorläge, hat sich durch die

Synthese des 2,2'-Dikresols (V)

bestätigen lassen. Sie erfolgte (Versuche III) auf folgendem Wege:



Das Endprodukt erwies sich als verschieden vom Umlagerungsprodukt des Ketons.

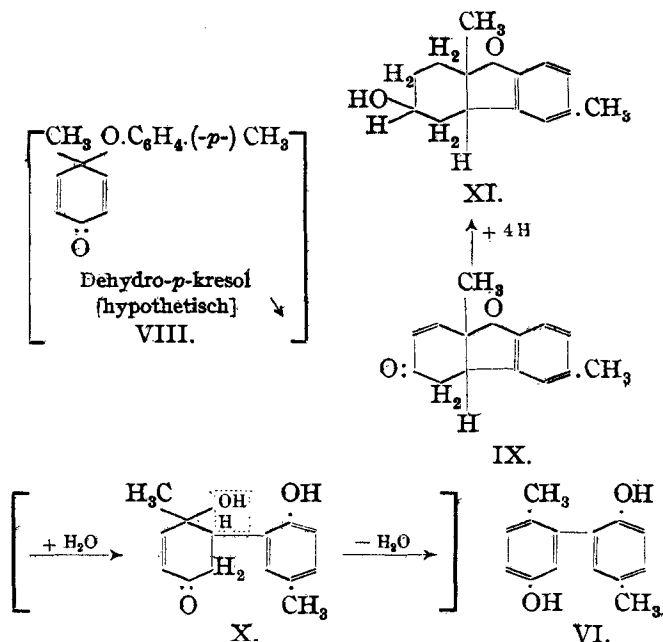
Die Konstitution des Ketons $C_{14}H_{14}O_2$.

Die Bildung des 2,3'-Dikresols aus dem Keton durch kalte Mineralsäure läßt sich leicht begreifen, wenn man für das Keton die folgende Tetrahydro-benzofuran-Formel IX annimmt, die auch seine sonstigen Eigenschaften und seine beträchtliche Beständigkeit aufs beste erklärt.

Eine derartige Verbindung kann durch saure Ring-Hydrolyse in X und durch folgende Wasser-Abspaltung in anderem Sinne leicht in das doppelt aromatische System des 2,3'-Dikresols (VI) übergehen. Es ist aber bemerkenswert, daß auch ohne Hydrolyse, nur durch kurzes Erhitzen des Ketons auf 300° , dieselbe Umwandlung in das stabilere aromatische System in gewissem Betrage vor sich geht.

Dem oben erwähnten sekundären Alkohol $C_{14}H_{18}O_2$ kommt Formel XI zu; seine Entstehung durch katalytische Anlagerung von nur vier Atomen Wasserstoff an Formel IX ist ohne weiteres verständlich.

Die Bildung des Ketons aus *p*-Kresol erfolgt, wie wir durch erneute quantitative Gewinnung des Semicarbazons auf kaltem Wege feststellten, zu etwa 22%. Im Anschluß an unsere Erfahrungen beim 1-Methyl-2-naphthol kann man annehmen, daß wohl primär ein Dehydro-*p*-kresol (VIII) entsteht, das durch intramolekulare Kern-Kondensation in IX übergeht.



Eine derartige Kern-Kondensation erinnert an die Kondensation von Chinon mit Phenol oder Anisol, die Pummerer und Prell³⁾ mittels Aluminiumchlorids durchführen konnten, die sich aber manchmal auch unter viel gelinderen Bedingungen vollzieht⁴⁾. Der Chinon-Kern wäre bei der Bildung von IX aus VIII durch den Chinol-Kern ersetzt. Dibenzofuran selbst entsteht nur pyrogen durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd.

Wir stehen bei der Ferricyankalium-Reaktion des *p*-Kresols vor der höchst merkwürdigen Tatsache, daß trotz der Wasserstoff-Wegnahme aus dem aromatischen *p*-Kresol unter weiterer Wasserstoff-Verschiebung ein hydroaromatisches Keton entsteht. Bei der wichtigen Rolle, welche die Phenole als Bausteine im Pflanzenkörper spielen, ist dieser eigenartige Reaktionsverlauf von großem Interesse, weil er auf mannigfache, noch unbekanntere Reaktionsmöglichkeiten der Phenole schließen läßt.

Unserem ursprünglichen Ziele, einfache Radikale (Aroxylye oder Ketomethyle) der Benzolreihe kennen zu lernen, sind wir allerdings damit nicht näher gekommen. Deshalb haben wir uns schon vor längerer Zeit wieder derjenigen Körperklasse zugewendet, die uns zuerst ein derartiges Radikal

³⁾ B. 55, 3105 [1922].

⁴⁾ nach noch unveröffentlichten Versuchen, siehe auch R. Willstätter und H. Heiß, Bildung des Purpurogallins, A. 433, 21 [1923].

geliefert hat, den aromatischen Oxy-äthern⁵⁾. Auch die kurzlebigen Lösungen des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols⁶⁾ verdienen nach dieser Richtung das größte Interesse und werden weiter untersucht.

Beschreibung der Versuche.

I. Das Keton $C_{14}H_{14}O_2$. (Puttfarcken.)

1. Hydrierung zum Alkohol $C_{14}H_{18}O_2$.

Die Formel III des Ketons hatte die Schwäche, daß sie die recht beträchtliche Beständigkeit des Ketons gegen Hitze nicht erwarten ließ. Um sie auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde die Zahl der im Keton vorhandenen Doppelbindungen durch Hydrierung zu ermitteln versucht. Es ließen sich mittels Platinmohrs (nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz bereitet) nur 2 Mol. Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur anlagern, nicht 3, wie nach obiger Formel zu erwarten war. 4 g Keton, aus Hexahydro-toluol umkrystallisiert, wurden in 350 ccm reinstem Hexahydro-toluol gelöst und mit 0.5 g Platinmohr in der Schüttelbirne mit Wasserstoff von Atmosphärendruck hydriert. Nach 1 Stde. waren 750 ccm, nach 3 Stdn. 870 ccm, nach 15 Stdn. 950 ccm Wasserstoff aufgenommen, bei 22° und 725 mm Druck. Nach 20 Stdn. war bei 990 ccm die Konstanz erreicht. Für die Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff berechnen sich 950 ccm. Weitere Zugabe von 0.5 g Platinmohr und wiederholtes Aktivieren mit Luft ließen jedesmal noch kleine Wasserstoffmengen (20–50 ccm) zur Absorption kommen. Auf diese Weise wurde mit vieler Mühe die Wasserstoff-Absorption noch bis auf 1400 ccm getrieben (ber. für 3 Mol. 1425 ccm). Die Aufarbeitung zeigte aber, daß das Hauptprodukt der Reaktion nur 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen hatte, der Mehraufwand also wahrscheinlich auf Rechnung des hinzugebrachten Sauerstoffs und nebenher erfolgter Hydrierung auch des zweiten Benzolkerns zu setzen ist.

Zur Aufarbeitung wurde vom Platinmohr abfiltriert, das Hexahydro-toluol im schwachen Vakuum abdestilliert und das hinterbleibende schwach gelbliche Öl im guten Vakuum destilliert. Ohne Vorlauf gingen bei 159–163° (Bad 190–200°) und 3 mm Druck 3.1 g eines fast farblosen, schwach lichtbrechenden Öles über, das nach eintägigem Stehen zu einem festen Krystallkuchen vom Roh-Schmp. 54–56° erstarrte. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 40–65°) kleine, verfilzte, farblose Nadeln vom Schmp. 74°.

Die im Vakuum getrocknete Substanz wurde analysiert.

0.1318 g, 0.1413 g Sbst.: 0.3720 g, 0.4008 g CO_2 , 0.0975 g, 0.1037 g H_2O .
 $C_{14}H_{18}O_2$ [Keton + 4H]. Ber. C 77.06, H 8.26. Gef. C 77.00, 77.38, H 8.13, 8.21.
 $(C_{14}H_{20}O_2$ [Keton + 6H]. Ber. C 76.36, H 9.09.)

Der Vergleich der für 4 bzw. 6 Atome Wasserstoff-Aufnahme berechneten Zahlen mit den gefundenen läßt keinen Zweifel an der Tatsache, daß das

⁵⁾ Dies war schon damals der Fall, als St. Goldschmidt seine qualitativen Versuche über die Dehydrierung von *o*-Kresol, Guajacol und Hydrochinon-monomethyläther veröffentlichte (B. 55, 3194 [1922]), wovon ich ihm sofort Mitteilung machte. Die dort angegebenen Farbreaktionen des *o*-Kresols und Hydrochinon-monomethyläthers waren mir bereits bekannt.

Pummerer.

⁶⁾ vergl. R. Pummerer und E. Cherbuliez, B. 52, 1401 [1919].

Keton nur zwei reaktionsfähige Doppelbindungen enthält. Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Xylol und mittlerem bis hochsiedendem Petroläther, mäßig löslich in kaltem, niedrig siedendem Petroläther und in heißem Wasser. Auch kaltes Wasser löst merklich. Mit Natriumbisulfit oder salzsaurem Semicarbazid reagiert der Hydrokörper nicht, ebensowenig mit Phenylhydrazin in heißer salzsaurer Lösung. Permanganat wird nur in Spuren entfärbt, dann ist die Farbe beständig. Bromwasser wird unter Abscheidung weißer Flocken entfärbt.

Bei der Einwirkung von Säuren zeigt der Körper ein sehr charakteristisches Verhalten, das qualitativ untersucht wurde. Konz. Salzsäure löst unter vorangehender Verflüssigung schon in der Kälte und gibt den Körper beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert ab. Konz. Schwefelsäure löst zuerst unter Gelbfärbung, dann Braunfärbung. 70-proz. Überchlorsäure löst zunächst farblos, dann geht die Farbe der Flüssigkeit im Lauf einiger Minuten durch helles Gelb nach reinem Dunkelgrün (in der Durchsicht), während in der Aufsicht eine tiefblutrote Farbe bemerkt wird. Diese ist nach etwa 1 Stde. verschwunden und einem reinem Blaugrün gewichen. Die Erscheinung erinnert sehr an alkohol. Chlorophyll-Lösungen. Einmal wurde auch die Abscheidung derber, dunkelgrüner Prismen beobachtet, die, an die Luft gebracht, zerflossen. Eine grüne Lösung, nach 4 Stdn. in Wasser gegossen, gab ein rötlich-gelbes Öl, das bald erstarrte und, aus Ligroin umkrystallisiert, unverändertes Ausgangsmaterial lieferte.

Urethan des Alkohols $C_{14}H_{18}O_2$.

1.0 g des hydrierten „Ketons“ wird in 2 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 0.7 g Phenylcyanat (ber. 0.54 g) 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, dann das Benzol und überschüssiges Phenylcyanat im Vakuum abgedampft. Der schwachgelbe, ölige Rückstand wird durch zähhaftende Reste Cyanat auch bei tagelangem Köhlen und Reiben nicht fest. Zerstört man dagegen die Reste des Cyanates durch Anreiben mit wenigen Tropfen wäßrigen Alkohols, so erstarrt das Öl rasch zu einem festen Krystallbrei. Ausbeute: 1.3 g. Umkrystallisieren aus Sprit, besser aus hochsiedendem Ligroin ($130-140^\circ$), da anscheinend bei öfterem Umkrystallisieren aus Sprit teilweise Umesterung erfolgt.

Zur Trennung von wenig durch den wäßrigen Alkohol entstandenen Diphenylharnstoff wird der Krystallbrei zuvor mit einigen Kubikzentimetern Benzol verrieben, worin das Urethan des Hydrokörpers leicht löslich ist. Der Diphenylharnstoff bleibt dagegen als fein krystallines Pulver vom Schmp. 232° ungelöst zurück. Beim Einengen der Benzol-Lösung kommt das Urethan in Form kleiner, weißer Krystalldrusen vom Schmp. $129-130^\circ$ heraus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin liegt der Schmelzpunkt konstant bei 131° .

Ein solches unmittelbar vor der Verbrennung im Vakuum über Paraffin bei 100° getrocknetes Präparat wurde analysiert.

0.1044 g, 0.1215 g Sbst.: 0.2865 g, 0.3336 g CO_2 , 0.0632 g, 0.0730 g H_2O . — 0.2802 g Sbst.: 10.8 ccm N (17° , 718 mm).
 $C_{21}H_{23}O_3N$. Ber. C 74.78, H 6.82, N 4.16. Gef. C 74.76, 74.91, H 6.77, 6.73, N 4.21.

2. Die Umlagerung des Ketons in das 2.3'-Dikresol.

a) Aufspaltung des Ketons mit konz. Salzsäure.

4.0 g Keton werden in 15 ccm Eisessig gelöst, mit 15 ccm konz. Salzsäure versetzt und 10 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die nach Zugabe der Salzsäure zunächst intensiv gelbe Lösung verblaßt dabei allmählich zu einem schwachen Braunrosa und scheidet beim Eingießen in Wasser eine weiße Emulsion ab, die sich beim Reiben mit einem Glasstab bald in feine, farblose Krystallnadeln verwandelt. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen liegt der Schmelzpunkt bereits bei 157° , die Substanz

ist also bereits sehr rein. Ausbeute 3.7 g. Auch konz. Salzsäure allein bewirkt die gleiche Aufspaltung, nur langsamer.

b) Umlagerung durch Erhitzen.

Beim Kochen in Lösungsmitteln sowie beim $2\frac{1}{2}$ -stdg. trocknen Erhitzen auf 200° blieb das Keton unverändert. Dagegen trat bei 300° Umlagerung ein. 1.0 g Sbst. wurde in trockner Stickstoff-Atmosphäre im Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stde. im Metallbad langsam auf 300° erhitzt und ca. 5 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Eine spontane Temperatur-Erhöhung in der geschmolzenen Substanz war nicht zu beobachten. Doch färbte sie sich von 210° ab gelblich, dann rasch dunkler. Die erhaltene Schmelze war restlos alkalilöslich und lieferte nach mehrmaligem Umfällen aus alkalischer Lösung und Umkrystallisieren aus Xylol und Benzol mit Entfärbungspulver kleine, fast farblose Krystalle vom Schmp. $157-158^{\circ}$, die mit dem Umlagerungsprodukt durch Säure identisch waren.

c) Die Konstitutionsaufklärung des Umlagerungsproduktes.

Das Umlagerungsprodukt vom Schmp. 158° war bereits früher⁷⁾ durch Methylierung als zweiwertiges Phenol erkannt worden. Zu seiner näheren Untersuchung wurde eine Vakuum-Zinkstaub-Destillation ausgeführt, die aber nur wenig in Alkali unlösliches, bei $270-280^{\circ}$ (710 mm Druck) siedendes gelbes Öl lieferte, das zum Teil zu farblosen Blättchen vom Roh-Schmp. $79-81^{\circ}$ erstarrte. Das erwartete 2.3'-Ditolyl wird in der Literatur⁸⁾ als ein bei 286° (716 mm Druck) siedendes Öl beschrieben.

Wir haben die Zinkstaub-Destillation des Dimethyläthers wegen der schlechten Ausbeute nicht weiter verfolgt, da wir bei der

Oxydation des Dimethyläthers mit Kaliumpermanganat bessere Erfolge hatten. 1.9 g Dimethyläther wurden in 150 ccm 5-proz. Natronlauge mit 3 g (ber. 2.6 g) Kaliumpermanganat 5 Stdn. unter Rückfluß und lebhaftem Rühren gekocht. Das Permanganat war dann restlos verbraucht und die vom Braunstein abfiltrierte Lösung vollständig klar und farblos.

Da jedoch noch immer Öltropfen (unveränderter Dimethyläther) auf der heißen Flüssigkeit schwammen, wurden weitere 1.0 g Permanganat zugegeben und weitergekocht. Nach 4 Stdn. waren nur noch vereinzelte Öltropfen auf der schwach-grünen Flüssigkeit zu bemerken. Nach Entfärbung durch einige Tropfen Alkohol wurde die abgekühlte alkalische Lösung samt Braunstein-Aufschlammung ausgeäthert. Nach Abdampfen des über Chlorcalcium getrockneten Äthers hinterblieben ca. 0.85 g hellgelbes Öl, das beim Reiben rasch erstarrte und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Sprit unter Zusatz von Tierkohle körnige Krystalle vom Schmp. 66° ergab. Durch Schmelzpunkt-Mischprobe und die typische kirschrote Färbung der fast farblosen, konz. schwefelsauren Lösung auf Zusatz von Braunstein wurden die Krystalle als unveränderter Dimethyläther des Dikresols vom Schmp. 158° erkannt.

Das klare, schwach gelbliche alkalische Filtrat vom Braunstein wurde nach gründlichem Auswaschen des letzteren mit heißem Wasser mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich beim Erkalten ein weißer, mikrokristalliner, restlos soda-löslicher Niederschlag ab (0.9 g). Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen auf dem Wasserbad: Schmp. $261-262^{\circ}$. Umkrystallisieren aus Eisessig, der auch heiß nur mäßig löst (Zusatz von Entfärbungspulver). Rein weiße, kleine, unregelmäßige Krystallplatten vom Schmp. $263-264^{\circ}$; leicht löslich in heißem, mäßig in kaltem Alkohol; kaum löslich in heißem Wasser. Konz. Schwefelsäure löst mit schwacher Braunfärbung. Eisenchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung der Säure keine Farbreaktion.

7) 7. Mitteilung. 8) B. 17, 471 [1884].

Die im Vakuum bei 100° scharf getrocknete Substanz wurde verbrannt.

0.1509 g Subst.: 0.3523 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₆. Ber. C 63.56, H 4.64. Gef. C 63.69, H 4.79.

Zur weiteren Identifizierung wurde die Säure titriert:

0.1333 g Säure wurden zu 50.00 ccm *n*/₁₀-Natronlauge gelöst und mit *n*/₁₀-Salzsäure die überschüssige Lauge zurücktitiert. Indicator: Phenol-phthalein.

0.1333 g der titrierten Säure: Gef. im Mittel 9.24 ccm *n*/₁₀-NaOH = 0.0369 g NaOH.

0.1333 g Dicarbonsäure C₁₆H₁₄O₆. Ber. 8.83 ccm *n*/₁₀-NaOH = 0.0353 g NaOH.

Es liegt also eine Dimethoxy-biphenyl-dicarbonsäure vor. Diese muß sich vom 2.3'-Dikresol ableiten, da die unten folgende Synthese des 2.2'-Dikresols die Verschiedenheit dieses Körpers von unserem zweiwertigen Phenol vom Schmp. 158° ergeben hat.

II. Die Nebenprodukte der Oxydation des *p*-Kresols mit Ferricyankalium.

(Puttfarcken.)

Schon in der 7. Mitteilung wurde durch die Reaktion mit Semicarbazid nachgewiesen, daß das Keton C₁₄H₁₄O₂ bereits bei der Oxydation in der Kälte und nicht etwa erst bei der Destillation in 22 % Ausbeute entsteht. Aus 54 g des Oxydationsprodukts waren in alkoholischer Lösung 14.99 g Semicarbazon erhalten worden. Es war von Interesse, festzustellen, ob auch die bei der Destillation beobachteten Nebenprodukte, das zweiwertige Phenol vom Schmp. 194° und das 3.3'-Dikresol, bereits in dem rohen Oxydationsprodukt vorhanden sind. Dies ist nach der Untersuchung der alkoholischen Mutterlauge vom Semicarbazon-Niederschlag tatsächlich der Fall.

a) Nachweis des zweiwertigen Phenols vom Schmp. 194°.

Die Darstellung des Semicarbazons geschah wie in der 7. Mitteilung (S. 3623) beschrieben. Die restlichen 350 ccm Mutterlauge wurden mit Wasser in 8 Fraktionen fraktioniert gefällt, wobei noch 38 g Substanz in Form (zuerst) brauner bis (zuletzt) gelber Flocken erhalten wurden. Sie sind zum Teil alkali-löslich (ca. 40 %). Das alkalische Filtrat lieferte nach dem Ansäuern ein Produkt, das getrocknet, mit Spirit in der Hitze aufgenommen und mit Wasser heiß fraktioniert gefällt wurde. Es wurde davon soviel zersetzt, daß sich die entstandene Fällung heiß wieder löste. In der dritten auf diese Weise erhaltenen Fraktion schieden sich Krystall-Aggregate des bei 192—194° schmelzenden zweiwertigen Phenols ab, dessen Auftreten auch im höhersiedenden Destillationsanteil früher beobachtet worden war. Zur Identifizierung wurde das Diacetat vom Schmp. 108—109° hergestellt. Die Konstitution dieses zweiwertigen Phenols ist durch die vorliegende Arbeit noch nicht aufgeklärt worden. Die sechs zweiwertigen Phenole der Formel [Kresol-H]₂ sind jetzt alle bekannt und wir hatten erwartet, daß sich das 2.2'-Di-*p*-kresol als identisch mit dem Phenol vom Schmp. 194° erweisen würde. Das ist aber keineswegs der Fall, so daß wir für dieses Phenol die Richtigkeit der Bruttoformel C₁₄H₁₄O₂ bezweifeln und es für möglich halten, daß hier ein zweiwertiges Phenol der Formel C₁₄H₁₂O₂ vorliegt. Doch gestatten unsere Versuche bisher noch keine bestimmte Aussage.

b) Nachweis des 3.3'-Dikresols.

Die wäßrig-alkoholischen Filtrate der obigen 8 fraktionierten Fällungen wurden zur Reduktion möglicherweise gebildeter Chinone mit schwefliger Säure durchgeschüttelt und ausgeäthert. Aus dem braugelben öligen Äther-Rückstand (1.1 g) konnte nach dem Abblasen von *p*-Kresol mit Wasserdampf und Auskochen des dann zurückbleibenden Öles mit viel Wasser eine geringe Menge feiner, verfilzter Nadeln gewonnen werden, die durch Löslichkeit und Mischprobe als 3.3'-Di-*p*-kresol (Schmp. 154°) identifiziert wurden. Wir mußten die etwas kurzen Literaturangaben über diesen Körper in einigen Punkten ergänzen, um ihn sicher von dem bei 158° schmelzenden isomeren 2.3'-Dikresol (und von dem zweiwertigen Phenol vom Schmp. 194°) unterscheiden zu können.

Er ist leicht löslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Wasser. Aus Benzol würfliche Krystalle. Eisenchlorid gibt keine charakteristische Farbenreaktion, wohl dagegen Eisessig-Bleitetraacetat eine intensiv blauviolette Färbung, die in wenigen Sekunden in Gelb übergeht. Das Diacetat vom Schmp. 88° erhält man zuerst meist ölig, durch wiederholtes Umfällen aus Alkohol wurden weiße, farnkraut-artige Aggregate erhalten.

Neu dargestellt wurde noch der Dimethyläther durch Methylieren von 0.5 g Dikresol in 2 ccm 50-proz. Natronlauge mit 3 g Dimethylsulfat. Nach 1/2-stdg. Kochen wurde das überschüssige Methylierungsmittel mit mehr Natronlauge zerstört, in Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. Sdp.₆ 175° (unkorr.), nach 3-tägigem Stehen in der Kälte erstarrte das Destillat zu einer weißen Masse. Kleine, verfilzte Nadeln. Schmp. 61° (unkorr.) nach der Umkrystallisation aus 70-proz. Alkohol. Leicht löslich in organischen Mitteln, schwer in heißem Wasser. Konz. Schwefelsäure löst farblos, nach Zusatz von Braunstein dunkel braunrot.

III. Synthese des 2.2'-Dikresols.

(Schopflocher.)

a) 2.2'-Dimethyl-5.5'-dinitro-biphenyl.

Zur Synthese des 2.2'-Dikresols wurde der Weg über das von Ullmann beschriebene 2.2'-Dimethyl-5.5'-dinitro-biphenyl beschritten. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zunächst *p*-Nitro-*o*-toluidin⁹⁾ hergestellt und dieses zunächst in *o*-Jod-*p*-nitro-toluol übergeführt, da uns das ursprüngliche hier von Ullmann verwendete direkte Verfahren zur Darstellung der Diphenylverbindung aus der Aminoverbindung fast nur *o*-Chlor-*p*-Nitro-toluol lieferte.

80 g *o*-Jod-*p*-nitro-toluol werden analog der sonst von Ullmann angewandten Methode¹⁰⁾ in Portionen von je 8 g mit reiner Kupferbronze umgesetzt, die vorher mit Benzol und Äther gewaschen wurde. In einem starkwandigen Reagensglas werden 8 g *o*-Jod-*p*-nitro-toluol auf 220° erhitzt. Unter Umrühren mit einem Thermometer trägt man in die Schmelze allmählich die gleiche Menge Kupferpulver ein. Dabei wird die Temperatur fortwährend gesteigert. Die Reaktion beginnt bei 235°, wobei sich die Schmelze von selbst bis auf ca. 270° erwärmt. Das Kupfer verliert seinen metallischen Glanz, und die Schmelze wird dickflüssig zähe. Zur Beendigung der Reaktion wird noch 20 Min. auf 250° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird mit Benzol extrahiert. Die benzolische Lösung ist durch harzige Nebenprodukte, die bei der hohen Temperatur entstehen, tief dunkelbraun gefärbt. Diese dunkel gefärbten Nebenprodukte, die bei der hohen Temperatur entstehen, werden durch Zugabe des gleichen Volumens Petroläther zu der Benzol-Lösung ausgefällt. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert; das 2.2'-Dimethyl-5.5'-dinitro-biphenyl bleibt als pulvrige, gelbe Masse zurück. Ausbeute aus 80 g Jod-nitro-toluol 25 g = 60.5% d. Th. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt die reine Substanz den Schmp. 177°¹¹⁾. Gelbbraune Nadeln. Ausbeute 9 g = 22% der Theorie.

b) 2.2'-Dimethyl-5.5'-diamino-biphenyl.

9 g 2.2'-Dimethyl-5.5'-dinitro-biphenyl werden mit einer Lösung von 45 g Zinnchlorür in 100 ccm 36-proz. Salzsäure übergossen. Nach 24-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade ist eine klare, gelbe Lösung entstanden. Sie wird mit Natronlauge übersättigt; dabei fällt die Base in Form von gelb-

⁹⁾ B. 35, 337 [1902]. ¹⁰⁾ B. 34, 2176 [1901].

¹¹⁾ Ullmann, B. 38, 728 [1905]; Schmp. 173°.

braunen, amorphen Flocken aus. Die Base wird in Äther aufgenommen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers bleiben 6 g eines harzigen, unreinen Produktes zurück. Ausbeute 85.5% d. Th. Die Substanz wird durch Vakuum-Destillation gereinigt. Bei 13 mm Druck geht ohne Vorlauf zwischen 225—228° ein hellgelbes Öl über, das in der Vorlage glashart wird. Ausbeute 5.5 g 78.5% der Theorie.

0.1632 g Sbst.: 0.4746 g CO₂, 0.1068 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 18.1 ccm N (18°, 974 mm).

C₁₄H₁₈N₂. Ber. C 79.2, H 7.6, N 13.2. Gef. C 79.3, H 7.4, N 13.4.

Die Substanz konnte weder durch Umfällen noch durch Abkühlen zum Krystallisieren gebracht werden. Das gelang erst nach der Isolierung des Chlorhydrates. Sie ist in Chloroform spielend, in Äther und Benzol leicht löslich. Alkohol und Petroläther lösen sie in der Kälte schwer, in der Hitze leicht. In Wasser ist sie nicht löslich.

Das Chlorhydrat des Diamins erhält man, wenn man die Base in siedender 25-proz. Salzsäure löst. Beim Erkalten krystallisiert das Chlorhydrat aus. Es bildet farblose Prismen. In Wasser löst es sich leicht.

0.1242 g Sbst.: 0.2680 g CO₂, 0.0729 g H₂O.

C₁₄H₁₈N₂, 2 HCl. Ber. C 59.00, H 6.4. Gef. C 58.85, H 6.56.

Aus dem Chlorhydrat konnte man die Base auf folgende Weise krystallisiert erhalten: Eine wäßrige Lösung des Chlorhydrats wird mit sehr wenig Ammoniak versetzt. Das Diamin fällt dabei in Öltröpfchen aus, erstarrt aber nach 1—2-tägigem Stehen bei 0° zu einem farblosen Krystallpulver. Schmp. 96—98°.

c) 2,2'-Di-*p*-kresol.

3 g des Diamins werden in 100 ccm Wasser und 8 ccm 98-proz. Schwefelsäure gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 2.1 g Natriumnitrit diazotiert. Die Lösung wird auf 1 l verdünnt und 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Unter starker Stickstoff-Entwicklung scheidet sich ein brauner, fester Körper ab (2 g). Zur Reinigung wurde er mit 25-proz. Alkohol ausgekocht, dabei ging das Dikresol in Lösung, während braune, harzige Produkte zurückblieben. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schied sich das Dikresol in Form gelber Krystalle aus. 0.8 g = 26% d. Th.; Schmp. 226—227°. Durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol oder aus Benzol konnte die Substanz nicht von ihrer gelben Verunreinigung befreit werden. Eine vollständige Reinigung gelang erst durch Sublimation im Vakuum, die mit 0.8 g Substanz in einem Kempfschen Sublimationsapparat ausgeführt wurde. Unter einem Druck von 13 mm ging zwischen 180° und 200° ein gelbes Öl über; es war die an der Substanz sonst so fest haftende Verunreinigung. Zwischen 200° und 220° sublimierte das Di-*p*-kresol. Man erhielt so 0.4 g derbe, farblose Prismen vom Schmp. 228—229°. Zur letzten Reinigung fällte man das Dikresol aus 8-proz. Natronlauge mittels verd. Schwefelsäure. Schmp. 229°.

0.0593 g Sbst.: 0.1708 g CO₂, 0.0349 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.5, H 6.59. Gef. C 78.6, H 6.59.

Die Substanz krystallisiert aus verd. Alkohol in kleinen, zu dendritischen Figuren zusammengesetzten Prismen. Sie gibt in wäßriger und alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung, auch nicht beim Kochen einer benzolischen Lösung mit Bleidioxyd. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther und Alkohol, sie löst sich mäßig in heißem, gar nicht in kaltem Wasser. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig. Selbst in heißem Benzol ist sie schwer löslich, in siedendem Petroläther, ebenso wie in kaltem, fast unlöslich. Mit 98-proz. Schwefelsäure gibt sie eine farblose Lösung.

d) Hier sei noch kurz das *o*-Jod-*p*-kresol beschrieben, dessen wir uns zuerst zur Darstellung des 2.2'-Dikresols bedienen wollten. Die Versuche, das Jod-kresol selbst oder sein Benzoat mit Kupfer- oder Silberpulver umzusetzen, verliefen ergebnislos. Als Ausgangsmaterial diente uns das *o*-Amino-*p*-kresol, für dessen freundliche Überlassung wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik auch hier unseren besten Dank sagen. 6 g *o*-Amino-*p*-kresol wurden in 10 ccm 96-proz. Schwefelsäure und 90 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 3,5 g Natriumnitrit diazotiert. Diese Lösung ließ man unter Eiskühlung und kräftigem Rühren in eine konz. Lösung von 10 g Jodkalium eintropfen. Man ließ noch 2—3 Stdn. stehen, erwärmte dann kurz auf dem Wasserbad, entfernte das ausgeschiedene Jod mit Bisulfid und destillierte mit Wasserdampf. Ein klares, gelbes, wäßriges Destillat ging über, aus dem sich durch Aus-salzen mit Kochsalz und Abkühlen das 2-Jod-*p*-kresol in farblosen Nadeln abschied. Ausbeute: 2 g = 17,5 % d. Th. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 63—64°.

0.1360 g Sbst.: 0.1789 g CO₂, 0.0369 g H₂O.

C₇H₅OJ. Ber. C 35,9, H 3,01. Gef. C 35,8, H 3,03.

Alle organischen Lösungsmittel lösen die Substanz leicht, warmes Wasser sehr leicht, kaltes schwer. Das Benzoat des *o*-Jod-*p*-kresols scheidet sich beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann als bald erstarrendes Öl ab. Aus 70-proz. Alkohol umkrystallisiert, bildet es farblose Krystalle vom Schmp. 53°

IV. Synthese des *ω*-*p'*-Kresoxy-*p*-kresols,



(Schopflocher.)

In der 7. Mitteilung wurde bereits das in *o*- und *m*-Stellung durch den *p*-Kresoxy-Rest substituierte *p*-Kresol beschrieben. Das dritte Isomere, das den Kresoxy-Rest in der Seitenkette trägt, war noch nicht erhalten worden. Denn die Verkochung der diazotierten Aminoverbindung hatte Schwierigkeiten gemacht. Diese sind inzwischen durch Verkochen mit Eisessig überwunden worden, wodurch das Acetat des gesuchten Oxykörpers erhalten wird.

2 g *p*-Kresol-*p'*-aminobenzyläther¹²⁾ werden in 100 ccm Eisessig gelöst. Zur essigsäuren Lösung wird solange verdünnte Schwefelsäure zugegeben, bis sich die durch die Ausscheidung des Sulfats der Base bedingte Trübung nicht weiter verstärkt. Nach Diazotieren unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0,8 g Natriumnitrit wird die jetzt klare Diazolösung zur Abstumpfung der freien Schwefelsäure mit festem Natriumacetat versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird sie in das gleiche Volumen Eiswasser eingegossen, wobei der *p*-Kresol-*p'*-acetoxybenzyläther als gelber, flockiger Niederschlag ausfällt. Roh-Ausbeute: 1,5 g = 62,5 d. Th. Mehrere Male aus wenig 70-proz. Alkohol und aus niedrig siedendem Petroläther unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, zeigt die Substanz den Schmp. 98°. Sie krystallisiert in farblosen, zentimeterlangen Prismen. Sie ist in Benzol spielend, in Äther sehr leicht löslich. In Alkohol ist sie in der Kälte leicht, in der Hitze sehr leicht löslich; in Petroläther löst sie sich in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze ziemlich leicht.

0.1248 g, 0.2074 g Sbst.: 0.3410 g, 0.5703 g CO₂, 0.0707 g, 0.1167 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 74,96, H 6,30. Gef. C 74,52, 75,00, H 6,34, 6,30.

Auch vorsichtige Verseifungsversuche des Acetats bei 0° (mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge oder mit Ammoniak) spalteten die Verbindung unter Bildung von *p*-Kresol (und *p*-Oxy-benzylalkohol?). Hierin erinnert das *ω*-*p'*-Kresoxy-*p*-kresol an die Pseudophenole, denen es strukturell ähnlich ist. Unsere Versuche zu seiner Isolierung wurden abgebrochen, da durch die leichte Spaltbarkeit schon ihre Verschiedenheit von dem Keton oder dessen Umlagerungsprodukt zur Genüge erwiesen ist.

¹²⁾ Pummerer und Melamed, B. 55, 3131 [1922].

V. Synthese des 3-Methyl-6.4'-dioxy-diphenylmethans (IV).

(Schopflocher und Puttfarcken.)

Auf der Suche nach einem Weg zur Synthese des ω -*p*'-Kresoxy-*p*-kresols bedienten wir uns auch des *p*-Kresolcarbonats, das wir nach dem Verfahren von Raschig¹³⁾ in der Seitenkette zu chlorieren versuchten (Schopflocher).

[ω -Monochlor-*p*-kresol]-carbonat, $\text{CO}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}[-p])_2$.

In eine Schmelze von 20 g Kresolcarbonat wird bei 120–130° Chlor eingeleitet. Wenn die für die Bildung des doppelten Benzylchlorids berechnete Gewichtszunahme von 5.7 g erreicht ist, wird der Versuch unterbrochen. Die Reaktionsmasse erstarrt beim Erkalten zu farblosen Krystallen, nur ein kleiner Teil bleibt ölig. Sie besteht aus einem Gemisch von unangegriffenem *p*-Kresolcarbonat, von ω -Monochlorkresolcarbonat und höher chlorierten Produkten. Versuche, durch fraktionierte Destillation im Vakuum die Anteile zu trennen, scheiterten, da sich viel Substanz beim Destillieren zersetzte und außerdem die Siedepunkte der einzelnen Körper zu nahe zusammenliegen. Der beste Weg, das ω -Monochlor-*p*-kresolcarbonat aus diesem Gemisch zu isolieren, ist folgender: Die Reaktionsmasse wird zur Entfernung öligler Produkte auf Ton abgepreßt und in siedendem Petroläther aufgenommen. Beim Erkalten kristallisiert das Monochlorderivat aus Petroläther aus. Nach weiterem dreimaligen Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle ist der Körper rein. Täfelchen vom Schmp. 95°. Ausbeute an reiner Substanz 10 g = 39% der Theorie.

0.1234 g Sbst.: 0.2642 g CO₂, 0.0456 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₂Cl₂. Ber. C 57.9, H 3.9, Cl 22.8. Gef. C 58.3, H 4.1, Cl 22.25.

Die Chlor-Bestimmung erfolgte durch Hydrolyse mit $n/2$ -alkoholischer Kalilauge und Titration mit Silbernitrat.

0.1450 g Sbst. verbr. 9.1 ccm $n/10$ -AgNO₃-Lösung.

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, in beiden aber leicht in der Hitze. In Äther, Essigester, Chloroform und Benzol ist sie sehr leicht löslich.

3-Methyl-6.4'-dioxy-diphenylmethan (IV).

3.7 g Natrium werden langsam in 125 g *p*-Kresol bei 100° eingetragen. Ist alles Natrium zur Bildung von Kresol-Natrium verbraucht, so werden 25 g ω -Monochlor-*p*-kresolcarbonat zugegeben. Zur Beendigung der Reaktion wird die Schmelze 2–3 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und dann in Wasser eingegossen. Dabei fällt ein in Alkali restlos lösliches Öl aus. Nach Neutralisieren mit Schwefelsäure wird das *p*-Kresol mit Wasserdampf übergetrieben; geht kein *p*-Kresol mehr über, so wird die Wasserdampf-Destillation abgebrochen. Der nicht übergegangene Anteil, ein schwarzes Öl, wird in Äther aufgenommen. Nach Trocknen der ätherischen Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers bleiben 20 g des dunklen Öls zurück. Zur weiteren Reinigung wird das Öl im Vakuum destilliert. Bei 12 mm Druck geht zwischen 227° und 235° ein braunes Destillat über, das in der Vorlage sofort zu Krystallen erstarrt. Ausbeute 11 g. Einmal wird aus viel Ligroin umkrystallisiert. Nach weiterem zweimaligen Umkrystallisieren aus viel Wasser unter Zusatz von Tierkohle liegt der Schmelzpunkt konstant bei 135.5°, farblose Prismen. Mit Eisenchlorid gibt die Substanz in wäßriger Lösung eine Blaufärbung, in konz. Schwefelsäure löst sie sich farblos. Sie ist spielend löslich in Alkohol und Äther, mäßig löslich in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Benzol und Petroläther.

0.1393 g Sbst.: 0.4012 g CO₂, 0.0806 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.50, H 6.59. Gef. C 78.57, H 6.48.

¹³⁾ D. R. P. 233631 (Frdl. 10, 163). Dort ist das ω -Monochlor-*o*-kresolcarbonat und das ω -Dichlor-*p*-kresolcarbonat beschrieben.

Zur Darstellung des Diacetäts wird mit Essigsäure-anhydrid einige Minuten gekocht. Es läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und schmilzt bei 86°. Es ist leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. Von kaltem Alkohol wird es sehr schwer gelöst, von siedendem Alkohol leicht.

0.1342 g Sbst.: 0.3570 g CO₂, 0.0721 g H₂O. Monoacetat C₁₆H₁₆O₃. Ber. C 74.97, H 6.3. — Diacetat C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.46, H 6.08. Gef. C 72.57, H 6.01.

Durch Verseifung des Acetats erhält man wieder das 3-Methyl-6.4'-dioxy-diphenylmethan vom Schmp. 135.5°.

Dimethyläther: 0.5 g des Phenols werden in 5 ccm 10-proz. Kalilauge gelöst. Man läßt unter Kühlung und Rühren bis zur Neutralisation Dimethylsulfat zutropfen und kocht 1 Stde. am Rückflußkühler. Nach Eingießen in Wasser scheidet sich der Dimethyläther als fester, weißer Körper ab. Ausbeute 0.6 g. Aus Alkohol einmal umkrystallisiert, farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 74° (unkorr.). Der Körper ist identisch mit dem von Puttfarcken¹⁴⁾ durch Reduktion des entsprechenden Ketons dargestellten 3-Methyl-6.4'-dimethoxy-diphenylmethan. Eine Mischprobe zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Damit ist der endgültige Beweis für die Struktur des dem Dimethyläther zugrunde liegenden Phenols erbracht.

Die Synthese dieses Dimethyläthers wurde gleichzeitig auf anderem Wege durchgeführt.

(Puttfarcken.)

Aus Anissäurechlorid und *p*-Kresol-methyläther erhielten wir nach Auwers und Rietz¹⁵⁾ das Methyl-dimethoxy-benzophenon. 2 g dieses Ketons wurden zur Darstellung des Diphenyl-methans unter Rückfluß mit 25 g nach Clemmensen, amalgamiertem Zink und 100 ccm Salzsäure (1:1) 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dabei bildete das Keton ein gelbes, teils an der Oberfläche schwimmendes, teils am Zink zäh anhaftendes Öl. Nach dem Erkalten wird das Öl in Äther aufgenommen, dieser gut mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und verdampft. Das zurückbleibende rotbraune Öl ist bis auf verschwindende Mengen alkalisch unlöslich, mäßig löslich in Benzol und schwer löslich in Sprit, Petroläther und Ligroin. Aus allen Lösungsmitteln kommt es wieder ölig heraus. Es wurde daher zur Reinigung der Vakuum-Destillation unterworfen und dabei in zwei Fraktionen zerlegt. Die erste (Haupt-)Fraktion: Sdp.₃ 178–180°, ist hellgelb, dünnflüssig und erstarrt nach ca. 2 Tagen in der Kälte. Sie besteht aus dem gesuchten Diphenyl-methan, das daraus durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Sprit in Form langer, farbloser Nadeln vom Schmp. 74° gewonnen wird. Es zeigt dieselben Löslichkeiten wie das Roh-Öl und gibt mit konz. Schwefelsäure eine charakteristische weinrote Färbung. Die Mischprobe dieses Dimethyläthers mit dem oben erhaltenen zeigte keine Depression und schmolz scharf bei 74°.

0.1217 g Sbst.: 0.3348 g CO₂, 0.0806 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₂. Ber. C 75.00, H 7.44. Gef. C 75.05, H 7.42.

Die zweite Fraktion, ein dickes, goldgelbes Öl, geht bei 240–260° (3 mm Druck) über und erstarrt nach 3-tägigem Stehen mit einigen Tropfen Alkohol zu einem gelblichen Krystallbrei. Mit heißem Sprit verrieben, bleibt wenig weißes Pulver ungelöst zurück, das sich in heißem Methyl- und Äthylalkohol schwer, in Benzol und Toluol leicht, in siedendem Wasser praktisch nicht löst; mit konz. Schwefelsäure gibt es ebenfalls eine dunkelweinrote bis braune Farbe. Schmp. 178–182°. Die Substanz wurde nicht weiter untersucht.

¹⁴⁾ siehe nächsten Absatz.

¹⁵⁾ B. 40, 3517 [1907].