

0.122 g Sbst.: 0.3772 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.109 g Sbst.: 8.4 ccm N (15°, 755 mm).
C₁₁H₁₁N (157). Ber. C 84.07, H 7.00, N 8.92. Gef. C 84.32, H 7.38, N 9.07.

Methylenbase aus 1.2.4-Trimethyl-chinoliniumjodid.

Reines, mehrfach umkrystallisiertes 1.2.4-Trimethyl-chinolinium-jodid wurde in viel heißem Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen wurde dann ganz analog wie bei der Gewinnung der Chinaldin-Anhydrobase verfahren.

In krystalliner Form erhält man die Base auch, wenn man die wäßrige Lösung des Salzes mit Kalilauge fällt und auf Eis stellt. Nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum-Exsiccator krystallisieren schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmp. 60°, leicht löslich in Äther, Petroläther, Benzol. Färbt sich an der Luft dunkel.

0.117 g Sbst.: 0.3618 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.1154 g Sbst.: 8.2 ccm N (15°, 749 mm).

C₁₂H₁₃N (171). Ber. C 84.21, H 7.6, N 8.19. Gef. C 84.36, H 7.7, N 8.30.

Methylenbase aus 1.2.4.6-Tetramethyl-chinoliniumjodid.

Es wurde wie bei dem vorhergehenden Beispiel verfahren: Die Methylenbase krystallisierte nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum-Exsiccator in Form von schwach gelb gefärbten, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 43–45°. Der Körper schließt sich in seinen Eigenschaften eng an die vorher beschriebene Base an.

0.131 g Sbst.: 8.95 ccm N (20°, 740 mm).

C₁₃H₁₅N (185). Ber. N 7.56. Gef. N 7.75.

162. Stefan Goldschmidt und Walter Schön:

Über den Mechanismus der Wurtz-Fittigschen Synthese.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Würzburg u. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 10. März 1926.)

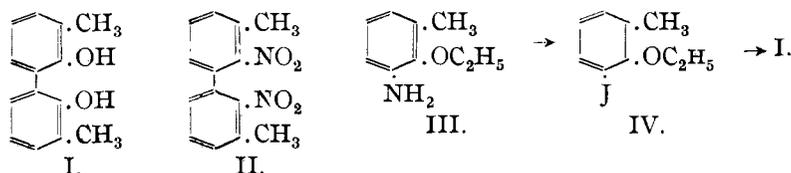
Aus Gründen, auf die an anderer Stelle einzugehen sein wird, haben wir uns die Synthese des noch unbekanntes *o,o'*-Dikresols (I) zur Aufgabe gestellt. Wir haben unser Ziel auf verschiedenen Wegen zu erreichen versucht. Wir beabsichtigten zunächst, mittels der Ullmannschen Reaktion über das 2-Nitro-3-chlor-toluol¹⁾ das *o,o'*-Dinitro-*m,m'*-ditolyl (II) zu gewinnen, um von diesem auf gegebenen Wegen zum gesuchten Dikresol zu gelangen; aber das Chlor-nitro-toluol setzte sich mit Kupferpulver nicht um, und die analoge Bromverbindung war nicht zu erhalten. Auch ein anderer Weg, der vom 3-Nitro-2-kresol-äthyläther über das Amin III und die Diazoniumverbindung führen sollte, war erfolglos, weil sich aus der Diazoniumverbindung auf keine Weise, auch nicht nach Sakellarios und Kyrimis²⁾, ein Ditolylderivat erhalten ließ.

Als einziger Ausweg³⁾ blieb nur noch, das aus der Aminoverbindung III durch Diazotieren und Umsatz mit Jodkalium gewonnene Jodid IV mit Natrium nach der Wurtz-Fittigschen Synthese zur Reaktion zu bringen,

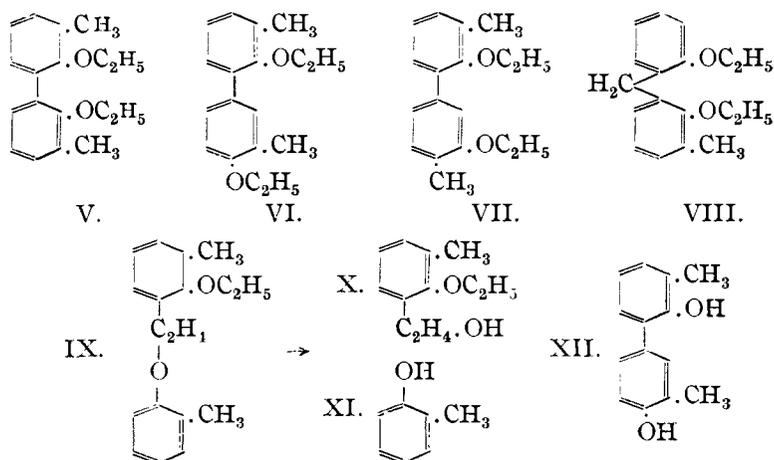
¹⁾ Brand und Zöllner, B. 40, 3330 [1907]. ²⁾ B. 57, 322 [1924].

³⁾ Auch der Versuch, den 3-Jod-2-kresol-äthyläther mit Kupfer- oder Silberpulver im ultravioletten Licht (Rosenmund, B. 56, 1950 [1923]) umzusetzen, lieferte kein Diphenyl-Derivat; die experimentellen Angaben dieser Versuche s. Walter Schön, Inaug.-Dissertat., Würzburg 1925.

obgleich wie bei anderen Beispielen, z. B. bei der Synthese des Diphenyls⁴⁾, mit sehr schlechten Ausbeuten zu rechnen war. Bringt man den Jod-kresoläther mit Natrium in Äther oder in Petroläther zur Reaktion, so tritt eine sehr lebhaftete Umsetzung ein, die aber recht kompliziert verläuft; sie führt zu einer Reihe unerwarteter Produkte, vor allem aber ist der Reaktionsverlauf verschieden, je nachdem man den Umsatz in Äther oder Petroläther vornimmt. Auf diese merkwürdige Erscheinung, deren Theorie weiter unten noch zu begründen sein wird, ist unseres Wissens bis jetzt noch nicht hingewiesen worden⁵⁾.



Nach Ablauf der Reaktion in Petroläther waren etwa 35% des verarbeiteten Jod-kresoläthers als *o*-Kresol-äthyläther wiederzufinden. Ferner erhielten wir zwei krystallisierte Körper vom Schmp. 53° und 85°, sowie ein nicht krystallisierendes Öl; für diese ließ sich durch Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung feststellen, daß sie aus 2 Jod-kresoläther-Molekülen unter Herausnahme der Jodatome entstanden sein müssen. Unter der zwangsläufigen Annahme, daß wenigstens in einem der Phenylkerne die Stelle der Verkettung den Platz des abgespaltenen Jods besetzt, ergeben sich die in den Formeln V—IX ausgedrückten Möglichkeiten.



Für die krystallisierten Äther wird unter Zuhilfenahme der Ergebnisse der Äthoxyl-Bestimmung die Formel IX ausgeschlossen. Formel VIII ist für beide recht unwahrscheinlich, weil die Verseifungsprodukte durch Erhitzen nicht in Xanthan-Derivate übergehen. Für den in größerer Ausbeute

4) Weiler, B. **29**, 113 [1896].

5) Auch beim Umsatz von Brom-benzol mit Natrium haben wir festgestellt, daß beim Ablauf in Äther 7%, beim Ablauf in Benzol 14% Diphenyl entstehen.

entstehenden Äther vom Schmp. 85° folgt die Formel eines 2,2'-Diäthoxy-3,3'-dimethyl-diphenyls (V) daraus, daß er sich durch Jodwasserstoff nur sehr schwer quantitativ verseifen läßt, und daß das dabei entstehende freie Dikresol (I) mit Bleidioxid eine ganz ähnliche, sehr schnell verschwindende, violette Farbreaktion zeigt wie das *o,o'*-Diphenol. Für den niedrigschmelzenden Äther ist die Formel VI die wahrscheinlichste. Daß in dem Öl, das nicht ganz einheitlich ist, vorwiegend ein Körper IX vorliegt, folgt aus der Äthoxyl-Bestimmung, die die Anwesenheit von nur — ungefähr — einer Äthoxylgruppe ergibt und aus der Bildung von *o*-Kresol bei der Verseifung (X, XI).

Sind schon bei der Verkettung zweier Phenylkerne die Möglichkeiten sehr groß, wie sich aus dem bisher Gesagten ergibt, so müssen, da jeder aus zwei Kernen bestehende Körper zu neuen Isomeren Veranlassung geben kann, bei der Verkettung dreier Kerne die Isomerie-Möglichkeiten außerordentlich kompliziert werden, so daß wenig Aussicht besteht, das entstehende Körpergemisch zu entwirren. Wir haben uns daher bei den zwei hochsiedenden Fraktionen (IV a und b) damit begnügt, festzustellen, daß sie aus 3 Kernen aufgebaut sind.

Anders als die Umsetzung in Petroläther verlief die in Äther. Denn hier entstanden, neben dem Dikresoläther V, etwa 65% Kresol-äther und vor allem ein stark jodhaltiges Produkt, das trotz seines einheitlichen Siedepunktes ein Gemisch darstellt. Zufolge der Elementaranalyse könnten 5 Kerne verkettet sein, von denen einer ein Jodatome enthielte, während die Molekulargewichts-Bestimmung dafür spricht, daß ein Gemisch eines Jodids $\text{CH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3) \cdot \text{J}$ und eines aus drei Kernen bestehenden Produktes in etwa gleichen Mengen vorliegt. Von ganz besonderer Wichtigkeit scheint uns die Feststellung, daß ein aus mehreren Kernen aufgebautes, jodhaltiges Produkt vorliegt, während bei Ablauf der Reaktion in höhersiedendem Petroläther zwar alle Fraktionen schwach jodhaltig sind, ohne daß sich jedoch ein jodhaltiger Körper anreichern ließe.

Die Theorie der Wurtz-Fittigschen Synthese.

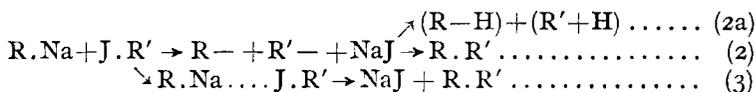
Die Untersuchungen von Schorigin⁶⁾ und Schlubach⁷⁾ haben ergeben, daß die Wurtzsche Synthese in erster Phase über die Natriumalkyle bzw. aryle verläuft:



Besonders Schlubach⁸⁾ hat durch den Umsatz mit Kohlenoxyd gezeigt, daß an der Zwischenbildung dieser ersten Phase kein Zweifel bestehen kann. Viel weniger geklärt ist dagegen die Frage nach der weiteren Umsetzung der ersten Stufe. Es stehen sich hier zwei mögliche Auffassungen gegenüber (2 und 3). Die erste, hauptsächlich durch Schlubach vertretene und gestützte, gipfelt darin, daß der Umsatz zwischen Natriumverbindung und Halogenverbindung unter Zwischenbildung freier Radikale verläuft, die sich entweder polymerisieren (2) oder nach Wieland unter Wasserstoff-Abspaltung bzw. -Aufnahme disproportionieren können (2a).

⁶⁾ B. 40, 3111 [1907], 43, 1931 [1910]. ⁷⁾ B. 55, 2889 [1922].

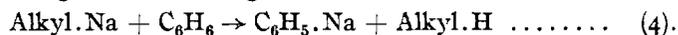
⁸⁾ B. 52, 1910 [1919].



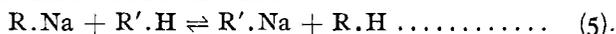
Außerdem ist es aber möglich, daß im Sinne Kekulé's die Reaktion den Weg einer doppelten Umsetzung nimmt ohne Zwischenbildung von freien Radikalen (3).

Eine Entscheidung über diese Ansichten wird nur dann zu fällen sein, wenn es gelingt, nicht nur den durch die gegebenen einfachen Gleichungen ausgedrückten Verlauf zu erklären, sondern auch für die komplizierteren Reaktionsprodukte, wie sie z. B. aus Brom-benzol⁹⁾ oder aus Jod-kresol-äthyläther entstehen, eine Entstehungsmöglichkeit zu finden.

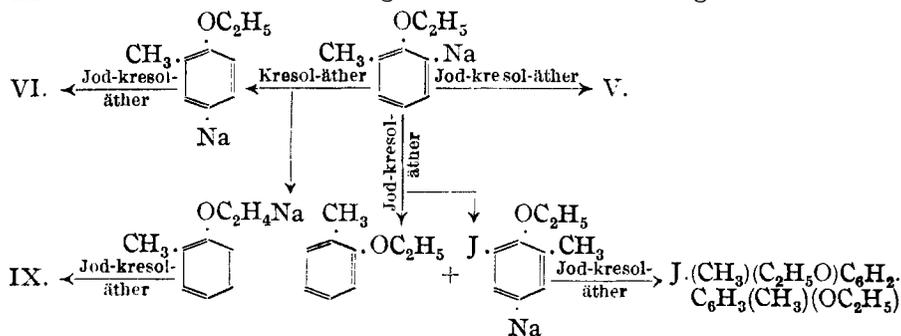
Der eigenartige Weg, den die Reaktion beim 3-Jod-2-kresol-äthyläther einschlug, bot Veranlassung, sich mit dieser Frage eingehender zu beschäftigen. Die Erklärung für die unerwarteten Reaktionsprodukte liegt in einer eigenartigen Reaktion, die von Schorigin¹⁰⁾ studiert worden ist. Er fand nämlich, daß Natriumalkyle und aromatische Kohlenwasserstoffe sich nach folgender Gleichung umsetzen:



Der Beweis beruht darauf, daß man z. B. aus Natriumäthyl und Benzol durch Einleiten von Kohlensäure Benzoesäure, aus Natriumäthyl und Toluol analog Phenyl-essigsäure erhält. Berücksichtigt man, daß die Reaktion keineswegs quantitativ verläuft, so wird man diese Gleichung 4 durch folgende allgemeinere ersetzen können:



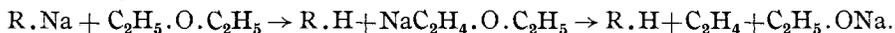
Wann wird diese Reaktion bei der Ausführung der Wurtz-Fittigschen Synthese eine Rolle spielen? Findet die primär entstandene Natriumverbindung Gelegenheit, sich schnell mit dem Halogen des Halogenids umzusetzen (Halogenalkyl), so wird die Reaktion 5 sicher vollständig zurücktreten, z. B. wird die glatte Bildung des Äthyl-benzols dadurch zu erklären sein, daß das leicht entstehende Natriumphenyl¹¹⁾ sofort mit dem reaktionsfähigen Äthyljodid sich umsetzt. Beim Jod-kresoläther (Brom-benzol) dagegen wird die gebildete Natriumverbindung infolge des trägen Umsatzes mit dem Jod des *Aryl*halogenids zu allerlei Nebenreaktionen im angedeuteten Sinne Veranlassung geben. Einige dieser Möglichkeiten lassen sich durch folgende Formelbilder wiedergeben:



⁹⁾ Weiler, l. c. ¹⁰⁾ B. 40, l. c. und B. 41, 2723 [1908].

¹¹⁾ Allgemein entstehen Natriumaryle leichter als -alkyle (Schorigin, l. c.).

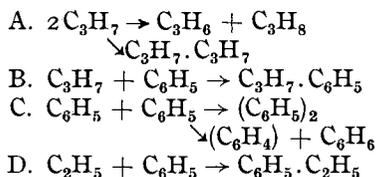
Diese Überlegungen finden ihre experimentelle Stütze durch Isolierung des Kresol-äthyläthers, der Dikresoläther (V und VI), des Äthers IX und durch die Auffindung jodhaltiger Fraktionen. Auch die starke Anreicherung, die das Auftreten des Kresoläthers in ätherischer Lösung erfährt, fügt sich zwanglos dem angenommenen Reaktionsverlauf, wenn man sich die Umsetzung — etwas modifiziert nach Schorigin — in folgender Weise vorstellt¹²⁾:



Auf ganz analogem Wege ist auch die Bildung komplizierter Produkte aus Natrium und Brom-benzol¹³⁾, sowie die Bildung von *m'*-Ditolyl aus 3,5-Dibrom-toluol¹⁴⁾ zu erklären.

Fragen wir uns nunmehr, ob man, um das Gesamtbild der Fittigschen Synthese richtig wiedergeben zu können, die Annahme intermediär auftretender Radikale machen muß, wie das Schlubach bevorzugt hat. Die wichtigste Begründung für diese Annahme bilden die Produkte einer scheinbaren Disproportionierungsreaktion in folgendem Sinne, die häufig im Gefolge der Synthese aufzutreten scheint (2 a).

Wir haben aber bereits gesehen, daß man das Auftreten z. B. des Kresol-äthyläthers sehr plausibel erklären kann, ohne deshalb die Zwischenbildung des sich disproportionierenden Radikals $(CH_3)(C_2H_5O)C_6H_3$ — annehmen zu müssen, das auch keinesfalls die Entstehung der komplizierten Produkte zu rechtfertigen vermöchte. Es läßt sich aber auch zeigen, daß die Annahme Schlubachs zu Widersprüchen führt.



Wir sollten für die Synthese rein aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Diphenyl, voraussetzen, daß sie besonders glatt verläuft, weil Arylradikale wenig zur Disproportionierung neigen. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Bei der Synthese z. B. des Propyl-benzols¹⁵⁾ ließe sich durch die folgenden möglichen Reaktionen (A—C) ein wenig einheitlicher Verlauf erwarten. Außer Hexan (A), Diphenyl (C) und Propyl-benzol (B) sollten sich auch reichlich neben den Disproportionierungsprodukten des Phenyls (C) die besonders leicht sich bildenden des Propyls (A) vorfinden. Aber gerade hier wie in ähnlichen Fällen verläuft die Synthese besonders einheitlich, ohne daß einzusehen wäre, warum z. B. die Vereinigung von Phenyl zum Diphenyl weniger glatt und vollständig sich abspielen sollte als die Vereinigung der zwei ungleichen Radikale, z. B. Propyl und Phenyl. Kommt nun dazu noch Äther als Lösungsmittel, so müßte sich nach den Überlegungen Schlubachs (D) beim Auftreten von Äthyl auch Äthyl-benzol vorfinden. Dies ist nicht beobachtet worden. Man kann also auf die Annahme intermediär

¹²⁾ Es erscheint überflüssig, bei dieser Reaktion das Auftreten von Äthyl (Schlubach, l. c.) anzunehmen; siehe hierzu auch das Folgende.

¹³⁾ B. 29, 113 [1896].

¹⁴⁾ Fuchs und Wenzel, B. 55, 738 [1922].

¹⁵⁾ A. 149, 324 [1869].

auftretender freier Radikale verzichten und den Verlauf der Wurtz-Fittigschen Synthese nach jeder Richtung durch die Gleichungen 1, 3 und 5 zum Ausdruck bringen.

Beschreibung der Versuche.

3-Jod-2-äthoxy-1-methyl-benzol.

5 g 3-Amino-2-kresol-äthyläther¹⁶⁾ wurden in einem Gemisch von 35 g konz. Schwefelsäure und 35 ccm Wasser gelöst und unter Umrühren schnell gekühlt. Dann wurde der ausgefallene feine Krystallbrei mit 2 g Natriumnitrit diazotiert und die klare Lösung in 15 g Jodnatrium in 35 ccm Wasser eingegossen. Unter ständigem Rühren wurden dann allmählich 7 g Kupferpaste eingetragen und nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung der Jodkresol-äthyläther mit Wasserdampf übergetrieben. Dann wurde mit Äther aufgenommen und schließlich im Vakuum bei 13 mm fraktioniert. Sdp. 127 bis 128°.

0.2724 g Sbst.: 0.2450 g AgJ. — $C_9H_{11}OJ$. Ber. J 48.4. Gef. J 48.6.

Einwirkung von Natrium in Äthyläther auf Jod-kresoläther.

Zu 20 g Jod-kresoläther in 140 ccm absol. Äther wurden 3.5 g Natriumdraht und zur Aktivierung ein Tropfen Bromäthyl zugegeben. Als sich nach 18-stdg. Stehen noch keine Reaktion bemerkbar machte, wurde nochmals 1 g Natriumdraht eingepreßt. Nach Beendigung der nun sofort eintretenden Reaktion, die sich durch Gasentwicklung und Sieden des Äthers zu erkennen gab, wurde noch 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, wobei vollständiger Zerfall des Natriums eintrat. Dann wurde von den Krusten abgossen und mit Äther wiederholt nachgespült. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wurde der Äther schließlich verdampft und der so aus 2 Darstellungen erhaltene Rückstand im Vakuum bei 12 mm in einem Säbelkolben fraktioniert.

Fraktion I: 80—100° (Kresol-äthyläther).

0.1700 g Sbst.: 0.4984 g CO_2 , 0.1400 g H_2O .

$C_9H_{12}O$. Ber. C 79.4, H 8.8. Gef. C 79.8, H 9.2.

Der nicht übergegangene Rückstand II wurde dann im Hochvakuum bei 1 mm fraktioniert; man erhielt III.: 160—185°, IV.: 210—235°.

Fraktion III, ein hellgelbes Öl, das auch nach wochenlangem Stehen nicht völlig erstarrte, wurde mit wenig kaltem Äthylalkohol verrieben; dann wurden die ungelösten Krystalle abgesaugt. Die großen, farblosen Plättchen schmolzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 85°. Analysen s. unten.

Aus Fraktion IV, einem bräunlichen, schwerflüssigen Öle, wurde durch nochmalige Destillation bei 1 mm in der Hauptsache ein bei 230—235° übergehendes Öl erhalten, das keinerlei Neigung zur Krystallisation zeigte.

0.1638 g Sbst.: 0.4116 g CO_2 , 0.1015 g H_2O . — 0.2760 g Sbst.: 0.0840 g AgJ. — Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskop.): 0.1870 g Sbst., 12.2 g Benzol: $\Delta = 0.187^\circ$.

50% $C_{27}H_{32}O_3$ + 50% $C_{18}H_{21}O_2J$. Ber. C 67.34, H 6.9, J 15.9, Mol.-Gew. 400.
Gef. „ 68.6, „ 6.9, „ 16.45, „ 450.

¹⁶⁾ A. 217, 50 [1883].

Kondensation von Jod-kresol-äthyläther mit Natrium
in Petroläther.

In 150 ccm Petroläther (Sdp. 30–50) wurden 15 g Natriumdraht eingepreßt und 70 g Jod-kresol-äthyläther zugegeben. Die bald unter Aufsieden eintretende Reaktion wurde durch Kühlung mit Wasser gemildert. Man ließ dann über Nacht stehen und erhitze schließlich zur Vervollständigung der Reaktion noch 3 Stdn. auf dem Wasserbade. Dann wurde wie oben aufgearbeitet und der Rückstand im Vakuum bei 12 mm destilliert.

Fraktion I. (Sdp. 75–80°): 13 g einer farblosen Flüssigkeit: Kresol-äthyläther. — Fraktion II. (Sdp. 186–190°): 1.5 g beim Erkalten fast vollständig erstarrendes Öl. — Fraktion III. (Sdp. 194–200°): 0.7 g eines nur teilweise allmählich erstarrenden, hellgelben Öles. — Fraktion IV. (Sdp. 210–225°): 1 g eines bräunlichen, dickflüssigen Öles, das auch beim Stehen nicht erstarrte.

Dikresol-äthyläther (VI).

Fraktion II: Die erstarrte Masse wurde mit wenig Alkohol verrieben und abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol erhielt man farblose Nadeln vom Schmp. 53°.

5.124 mg Subst.: 14.920 mg CO₂, 3.905 mg H₂O. — Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskop.). 0.1276 g Subst., 8.32 g Benzol: Δ = 0.308°. — Äthoxyl-Bestimmung: Die Substanz wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und mit 10 ccm Jodwasserstoff (spez. Gew. 1.78) 6 Std. erhitzt. 0.1726 g Subst.: 0.2965 g AgJ.

C₁₈H₂₂O₂. Ber. C 80.0, H 8.1, OC₂H₅ 33.3, Mol.-Gew. 270.
Gef. „ 79.5, „ 8.5, „ 32.9, „ 273.

Dikresol: 2.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl (XII).

1 g Dikresoläther wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und mit 15 ccm Jodwasserstoff (spez. Gew. 1.78) 6 Stdn. erhitzt. Nun wurde mit Wasser verdünnt und vorsichtig bis zur Entfärbung Natrium-thiosulfat-Lösung zutropft. Dann wurde mit Soda neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand, der allmählich krystallin erstarrte, wurde aus Petroläther (Sdp. 50°) umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen bei 110° und sind leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. In Natronlauge lösen sie sich spielend. Schüttelt man die ätherische Lösung des Dikresols mit Bleidioxid, so entsteht eine braunrote Lösung, deren Farbe bei längerem Stehen wieder verblaßt.

4.905 mg Subst.: 14.120 mg CO₂, 2.998 mg H₂O.
C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.5, H 6.5. Gef. C 78.53, H 6.8.

Dikresol-äthyläther (V).

Fraktion III. Die halb feste Masse wurde von den Schmierem und eventuell beigemengter Substanz vom Schmp. 53° durch Verreiben mit viel Alkohol, in dem sie leicht löslich sind, befreit. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man farblose Blättchen vom Schmp. 85°, die mit der bei der Kondensation in Äther erhaltenen Substanz vom gleichen Schmelzpunkt identisch sind.

5.067 mg Sbst.: 14.706 mg CO₂, 3.842 mg H₂O. — Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskop.). 0.1039 g Sbst., 7.98 g Benzol: $\Delta = 0.267$. — Äthoxyl-Bestimmung (wie oben, aber 7 Stdn. erhitzt). 0.1352 g Sbst.: 0.2350 g AgJ.

C₁₈H₂₂O₂. Ber. C 80.0, H 8.1, OC₂H₅ 33.3, Mol.-Gew. 270.
Gef. „ 79.2, „ 8.4, „ 33.2, „ 268.

2.2'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl (I).

Das bei der Äthoxyl-Bestimmung erhaltene Verseifungsprodukt wurde wie oben verarbeitet. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde mit heißer Natronlauge ausgezogen. Die filtrierte alkalische Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die ausgeschiedenen Flocken in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand aus Petroläther umkrystallisiert; die Nadeln schmolzen dann bei 108°. Durch Sublimation erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 113°. Der Misch-Schmelzpunkt mit den bei 110° schmelzenden Isomeren gab eine Depression von 20°.

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und heißer Natronlauge, schwer in Petroläther und kalter Natronlauge. Löst man die Substanz in Äther, kühlt auf -78° und gibt wenig Bleidioxyd zu, so entsteht eine äußerst schnell wieder verschwindende Violettfröbung. Die Lösung, mit der sich die Reaktion nicht wiederholen läßt, zeigt dann eine gelbliche Zersetzungsfarbe.

3.846 mg Sbst.: 10.950 mg CO₂, 2.240 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.5, H 6.5. Gef. C 77.7, H 6.5.

Fraktion IV. Aus 3 Darstellungen wurden 5 g eines von 200—285° übergehenden, zähen Öles erhalten, das sich durch nochmaliges Fraktionieren zerlegen ließ:

a) 205—207°, b) 240—245°, c) 262—270°.

IVa. 0.1320 g Sbst.: 0.3870 g CO₂, 0.0963 g H₂O. — Molekulargewichts-Bestimmung. 0.1874 g Sbst., 10.39 g Benzol: $\Delta = 0.362$. — Äthoxyl-Bestimmung (Dauer 5 Stdn.). 0.1500 g Sbst.: 0.1494 g AgJ.

C₁₈H₂₂O₂. Ber. C 80.0, H 8.1, OC₂H₅ 16.6, Mol.-Gew. 270.
Gef. „ 80.0, „ 8.1, „ 19.1, „ 274.

Das Verseifungsprodukt der Äthoxy-Bestimmung wurde wie oben aufgearbeitet. Es hinterblieb ein Öl, das typischen Geruch nach Kresol zeigte; beim Extrahieren mit Wasser ging ein Teil in Lösung; die erstarrende Lösung zeigte mit Eisenchlorid Blaufärbung. Zu weiteren Versuchen war die erhaltene Menge zu wenig.

IVb. 0.1340 g Sbst.: 0.3919 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — Molekulargewichts-Bestimmung. 0.1887 g Sbst., 10.11 g Benzol: $\Delta = 0.276$. — Äthoxyl-Bestimmung. 0.1646 g Sbst.: 0.2350 g AgJ.

C₂₇H₃₂O₃. Ber. C 80.2, H 7.9, OC₂H₅ 33.3, Mol.-Gew. 404.
Gef. „ 79.8, „ 7.7, „ 27.3, „ 373.