

2.4-Diketo-3-phenyl-tetrahydro-1.2.3.4-chinazolin (II).

Aus der Thio-säure erhält man die Verbindung, indem man diese in Alkali löst und die mit Eis gekühlte Lösung mit Wasserstoffsperoxyd versetzt. Zur Beendigung der stürmisch verlaufenden Reaktion erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, säuert an und krystallisiert aus Alkohol um. Man erhält glänzende, weiße Nadelchen, die bei 272° schmelzen, und deren verd. Lösungen die für die Verbindung charakteristische blaue Fluorescenz zeigen.

0.0765 g Sbst.: 0.1969 g CO_2 , 0.0294 g H_2O . — 0.0619 g Sbst.: 6.6 ccm N (21° , 750 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 70.56, H 4.25, N 11.77. Gef. C 70.38, H 4.31, N 11.86.

In derselben Weise läßt sich die Diketoverbindung aus der schwefelfreien Säure herstellen. Auch die anderen, oben beschriebenen Tetrahydrochinazolin-Derivate liefern als einziges Oxydationsprodukt diesen Körper. Insoweit diese Verbindungen alkali-unlöslich sind, kann die Oxydation auch durch Schütteln ihrer alkalischen Suspensionen mit Wasserstoffsperoxyd an der Schüttelmaschine vorgenommen werden.

400. Paul Schorigin: Über einige Aryläther der Triphenyl-, Diphenyl- und Naphthyl-carbinole und über die entsprechenden Krypto-phenole, nebst einer Bemerkung über das Vorkommen von Tautomerie beim Toluol.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Moskau.]

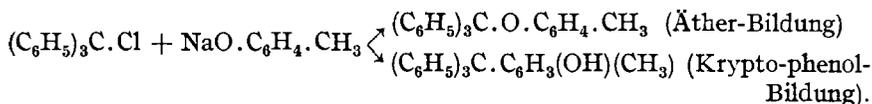
(Eingegangen am 15. September 1926.)

Die im Titel bezeichneten Äther brauchte ich für weitere Versuche über die Umsetzungen von Äthern mit metallischem Natrium (vergl. die auf S. 2510 folgende Mitteilung). Von den Aryläthern des Triphenyl-carbinols interessierte mich zunächst der noch nicht beschriebene *o*-Tolyläther; für seine Darstellung standen in erster Linie die beiden Methoden zur Verfügung, nach welchen Baeyer¹⁾ und Helferich²⁾ den Phenyläther desselben Carbinols erhalten haben: Die erste besteht in der Einwirkung von Triphenyl-chlor-methan auf K-Phenolat (bei 100°), die zweite im Zusammenwirken desselben Chlorids mit Phenol in Pyridin-Lösung. Bei Übertragung des ersteren Verfahrens auf das *o*-Kresol erwies es sich als vorteilhaft, das Kalium durch das billigere Natrium zu ersetzen, da die erzielten Resultate hierbei im wesentlichen dieselben blieben; stets bildete sich neben dem erwarteten Äther das mit ihm isomere Krypto-phenol (die Ausbeute an Äther betrug ca. 30–40%, an Krypto-phenol ca. 30% der theoretischen); letzteres wurde zum Hauptprodukt, wenn die Bedingungen etwas modifiziert wurden (höheres Erhitzen). Eine scharfe Trennung der beiden Produkte wurde durch Anwendung von Claisenscher Lösung (Ätzkali in Methylalkohol, vergl. Anmerk. 14) erzielt, in welcher nur das Krypto-phenol löslich ist. Derselbe Äther läßt sich auch nach Helferichs Methode darstellen, und zwar mit besserer Ausbeute (40–50% der theoretischen) und ohne Nebenbildung von Krypto-phenol.

¹⁾ B. 42, 2625 [1909]

²⁾ B. 58, 882 [1925].

Was nun die Struktur des entsprechenden Krypto-phenols anbetrifft, so konnte man zuerst, und zwar ziemlich unbedenklich, auf den Versuchen von Baeyer¹⁾, Claisen³⁾ und Busch⁴⁾ basierend, den Eintritt des Triphenylmethyl-Restes in den Kern des *o*-Kresols (Kern-Alkylierung) annehmen; die Reaktion zwischen Na-Kresolat und Triphenyl-chlor-methan hätte sich dann in den folgenden beiden Richtungen vollziehen müssen:



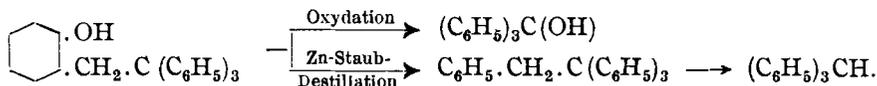
Bei der Umsetzung dieses Äthers mit metallischem Natrium habe ich aber unerwarteter Weise dasselbe Krypto-phenol erhalten (vergl. die folgende Mitteilung). Nun ist aber schon früher von mir gezeigt worden⁵⁾, daß bei solchen Umlagerungen der Rest in die Seitenkette des *o*-Kresols wandert, z. B.:



bei analogem Reaktionsverlauf hätte demnach die Umsetzung des *o*-Tolyl-triphenylmethyl-äthers sich wie folgt vollziehen:



und ein Derivat des *unsymm.* Tetraphenyl-äthans entstehen können. Um dies zu beweisen, habe ich das betreffende Krypto-phenol einer Oxydation mit Chromsäure in Eisessig-Lösung unterworfen und dabei Triphenyl-carbinol erhalten. Zur Kontrolle habe ich Oxy-tetraphenyl-methan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$, unter ähnlichen Bedingungen oxydiert; dabei konnte ich, wie auch zu erwarten war, keine merkliche Bildung von Triphenyl-carbinol konstatieren. Nach Gomberg und Cone⁶⁾ soll *unsymm.* Tetraphenyl-äthan bei der Einwirkung von CrO_3 Triphenyl-carbinol geben. Das Verhalten bei der Oxydation beweist also, daß mein Krypto-phenol ein Derivat des *unsymm.* Tetraphenyl-äthans und nicht des Tetraphenyl-methans ist. Um ganz sicher zu sein, habe ich das Krypto-phenol mit Zinkstaub im H-Strom destilliert und dabei Triphenyl-methan erhalten. Dieses Resultat bestätigt ebenfalls die oben angenommene Struktur des Krypto-phenols; denn nach Versuchen von Ziegler⁷⁾ zersetzt sich *unsymm.* Tetraphenyl-äthan beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, und dabei entsteht Triphenyl-methan:

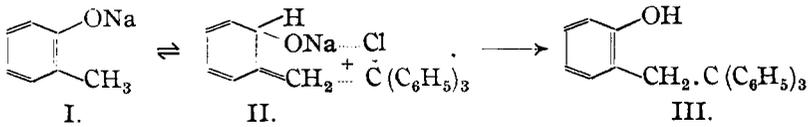


In der Bildung dieses Krypto-phenols liegt mithin ein erstes Beispiel für eine direkte Alkylierung in der Seitenkette vor. Es drängt sich nunmehr die Frage auf, wie kann man diese interessante Reaktion interpretieren? Im Anschluß an meine frühere Formulierung des Mechanismus der Um-

³⁾ B. 58, 275 [1925]; A. 442, 210. ⁴⁾ Z. Ang. 38, 1145 [1925].

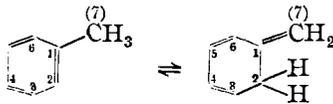
⁵⁾ B. 58, 2028 [1925]. ⁶⁾ B. 39, 1464 [1906]. ⁷⁾ B. 56, 1745 [1923].

lagerung von Benzyl-*o*-tolyl-äther⁸⁾, nehme ich auch hier an, daß *o*-Kresol (und seine Derivate) in einer tautomeren Form reagieren kann, z. B. in diesem Falle:

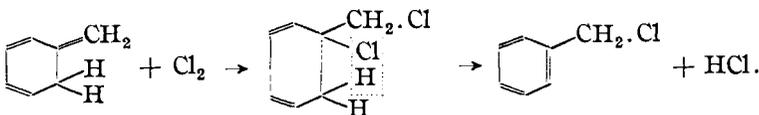


Triphenyl-chlor-methan lagert sich dann an diese Form (II) an, wobei das negative Cl-Atom durch das positive Na-Atom und der Triphenyl-methyl-Rest durch die ungesättigte CH₂-Gruppe angezogen wird; das unbeständige Anlagerungsprodukt zerfällt aber sofort unter Bildung von NaCl und Krypto-phenol (III), wobei die normale Anordnung der Doppelbindungen im Benzol-Kern wieder hergestellt wird. Die Bildung des Anlagerungsproduktes und sein Zerfall in der angedeuteten Richtung wird zweifellos durch die nur sehr lockere Bindung zwischen dem Halogen und dem Triphenylmethyl-Rest im Triphenyl-chlor-methan bedingt⁹⁾.

Die Tautomerie des *o*-Kresols stellt nach meinen Anschauungen nur einen speziellen Fall der Tautomerie von Toluol (und ähnlichen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Äthyl-benzol, Diphenyl-methan usw.) dar, worüber ich schon vor einem Jahre (am 22. September 1925) während der Tagung des IV. Mendelejewschen Kongresses zu Moskau berichtet habe. In aller Kürze möchte ich deshalb hier nur darauf hinweisen, daß alle Substitutionen in der Seitenkette des Toluols (Eintritt von Halogenen, NO₂, OH, Oxydation usw.) sich sehr einfach durch die Annahme einer solchen Tautomerisation erklären lassen:



Die zweite, offenbar energie-reichere Form, bildet sich (und zwar wahrscheinlich nur in verhältnismäßig geringer Menge) bei Zufuhr der Energie von außen: beim Erwärmen oder beim Bestrahlen durch Sonnen- oder Ultraviolett-Licht. Die mit Toluol reagierenden Moleküle lagern sich hierbei zuerst an die Doppelbindung (1:7) an, wie dies z. B. das folgende Schema veranschaulicht:



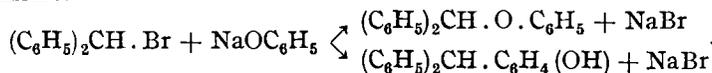
⁸⁾ B. 58, 2029 [1925].

⁹⁾ Auch Baeyer, B. 42, 2631 [1909], hat die Bildung von lockeren Anlagerungsverbindungen zwischen Phenolen und Triphenyl-chlor-methan angenommen und dieselben mit Chinhydronen verglichen.

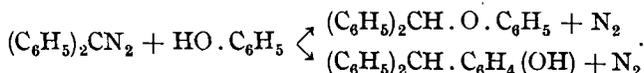
In der zweiten Phase zerfällt dieses unbeständige Anlagerungsprodukt, wobei auch hier die normale Anordnung der Doppelbindungen im Benzol-Kern wiederhergestellt wird¹⁰⁾.

Was nun die Aryläther des Benzhydrols anbetrifft, so sind sie meines Wissens bis jetzt noch nicht genau beschrieben, denn es finden sich über sie in der einschlägigen Literatur nur einander widersprechende Angaben. Nach Claisen¹¹⁾ soll auch das Diphenyl-brom-methan sehr starke Neigung zur Kern-Alkylierung haben und bei seinem Zusammenwirken mit Na-Phenolat (mit 60% Ausbeute) Benzhydryl-phenol, $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4(OH)$, — eine viscose, fadenziehende Masse — liefern. Nach Busch¹²⁾ soll dieses Bromid sogar ausschließlich im Kern alkylierend wirken, und bei Verwendung von Alkali-phenolat deshalb nicht der Äther, wie früher angegeben, sondern das *o*-substituierte Phenol (*o*-Oxy-triphenylmethan) entstehen; die Benzhydryl-äther der Phenole werden nach Busch dagegen bequem mit Diphenyl-diazomethan erhalten¹³⁾.

Meine Versuche haben indessen gezeigt, daß der Phenyl-diphenyl-methyl-äther sich nach beiden Methoden ohne jegliche Schwierigkeit darstellen läßt. Bei der Einwirkung von $(C_6H_5)_2CH.Br$ auf Na-Phenolat entsteht mit ziemlich guter Ausbeute (ca. 45% der theoretischen) der gut krystallisierende Phenyl-benzhydryl-äther, neben kleineren Mengen des entsprechenden Krypto-phenols (*o*-Oxy-triphenylmethan), welches ebenfalls gut krystallisiert:



Dieselben Produkte bilden sich beim Zusammenwirken von Diphenyl-diazomethan mit Phenol, und zwar entsteht dabei als Hauptprodukt (Ausbeute ca. 30% der theoretischen) wieder der entsprechende Äther:



In Anbetracht der besseren Ausbeute und der leichteren Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien, ist jedoch die erste Methode der zweiten vorzuziehen.

Die Phenyl- und *o*-Tolyl-äther der α - und β -Naphthyl-carbinole lassen sich leicht durch die Einwirkung der entsprechenden Bromide $Br.CH_2.C_{10}H_7$ auf Na-Phenolate bzw. -Kresolate darstellen; die Bildung von Krypto-phenolen war hierbei nicht festzustellen.

¹⁰⁾ Für die Existenz der oben besprochenen tautomeren Form des Toluols scheinen auch die optischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs bei erhöhter Temperatur zu sprechen. Meine oben erwähnte Mitteilung auf dem Mendelejewschen Kongreß ist leider bis jetzt noch nicht gedruckt, inzwischen sind in der Literatur gelegentlich schon ähnliche Anschauungen ausgesprochen worden, vergl. z. B. die kurze Bemerkung von de Barry Barnett und Matthews, B. 59, 1434 [1926]. Weitere Versuche, die Tautomerie des Toluols zu beweisen, sind bereits im Gange.

¹¹⁾ A. 442, 210. ¹²⁾ loc. cit.

¹³⁾ Staudinger, B. 49, 1932 [1916], hat schon früher, bei der Umsetzung von Diphenyl-diazomethan mit Phenol ein dickes Öl erhalten, das nach ihm den Benzhydryl-phenyl-äther darstellt.

Beschreibung der Versuche.**I. Triphenylmethyl-*o*-tolyl-äther.**

1. Aus Triphenyl-chlor-methan und Na-*o*-Kresolat: Zu 54 g (0.5 Mol.) geschmolzenem *o*-Kresol wurden allmählich 2.3 g (0.1 g-Atom) zerschnittenes Natrium zugesetzt; nach Beendigung der Einwirkung wurde eine Auflösung von 14 g (0.05 Mol.) Triphenyl-chlor-methan in 100 ccm absol. Äther hinzugegeben und das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler auf einem Wasserbade erwärmt. Dann wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf siedendem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmasse mit Äther und Wasser behandelt, die ätherische Schicht mit KOH-Lösung mehrmals ausgewaschen, mit CaCl_2 getrocknet, der Äther abgetrieben, der Rückstand in Benzin gelöst, mit Claisenscher Lösung¹⁴⁾ ausgeschüttelt, die Benzin-Lösung mit Wasser gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet; hierauf wurde das Benzin zum größten Teil abdestilliert. Beim Erkalten der eingeeengten Lösung scheiden sich die Krystalle des gesuchten Äthers aus; nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol (in diesem ist der Äther ziemlich schwer löslich — etwa in 20 Tln.) erhält man farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 112—113⁰¹⁵⁾. Die Ausbeute betrug ca. 5.5 g oder 32% der theoretischen.

0.2227 g Sbst.: 0.7267 g CO_2 , 0.1221 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 89.09, H 6.34. Gef. C 89.00, H 6.14.

Enthält kein (OH) (Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinow).

Aus der Claisenschen Lösung erhält man nach Zufügen von Wasser, Ansäuern, Ausziehen mit Äther usw. ca. 4.5 g des Krypto-phenols vom Schmp. 183⁰ (s. unten).

2. Aus Triphenyl-chlor-methan und *o*-Kresol in Pyridin-Lösung: Man erwärmt ein Gemisch von 6 g *o*-Kresol, 15 g Triphenyl-chlor-methan und 30 ccm absol. Pyridin (über BaO getrocknet und über BaO frisch destilliert) unter Ausschluß von Feuchtigkeit 5 Stdn. auf einem Wasserbade. Die weitere Verarbeitung ist im allgemeinen die gleiche, wie die soeben beschriebene, nur wird die ursprüngliche ätherische Lösung, außer mit KOH-Lösung, noch mit 10-proz. Salzsäure (zum Entfernen des Pyridins) ausgewaschen; auch ist die Behandlung mit Claisenscher Lösung hier überflüssig, da keine merkliche Menge von Krypto-phenol entsteht. Man erhält schließlich ca. 10 g reinen Äther vom Schmp. 112—113⁰. Diese Ausbeute entspricht ca. 53% der theoretischen.

Mit demselben Erfolge wurde der Versuch mehrmals wiederholt; nur einmal habe ich anstatt des erwarteten Äthers den Äthyläther des Triphenyl-carbinols erhalten; farblose Krystalle, Schmp. 82—83⁰; bei derselben Temperatur schmolz eine Mischprobe mit reinem Äthyl-triphenyl-methyl-äther.

0.2118 g Sbst.: 0.6803 g CO_2 , 0.1291 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 87.44, H 7.0. Gef. C 87.60, H 6.82.

¹⁴⁾ Ich habe diese Lösung einfach durch Zufügen von 60 ccm Methylalkohol zu 40 ccm 50-proz. wäßriger Alkali-Lösung dargestellt.

¹⁵⁾ Einigermaßen auffallend ist der verhältnismäßig hohe Schmelzpunkt dieses Äthers: 112—113⁰; der entsprechende Phenyläther schmilzt bekanntlich (nach Baeyer und Helferich, loc. cit.) bei 103⁰; die *o*-Tolyläther haben aber im Vergleich zu den entsprechenden Phenyläthern durchweg niedrigere Schmelzpunkte.

Dieser Äther entstand wahrscheinlich beim Umkrystallisieren von aus unbekanntem Gründen intakt gebliebenem $(C_6H_5)_3C.Cl$ aus Alkohol. Auffällig erschien zuerst, daß das Chlorid beim Schütteln der ätherischen Lösung mit KOH-Lösung nicht hydrolysiert wurde. Ein Kontrollversuch hat aber gezeigt, daß das Chlorid unter diesen Bedingungen ziemlich beständig ist. 10 g Triphenyl-chlor-methan wurden in 120 ccm Äther gelöst und 2-mal mit je 75 ccm 20-proz. KOH-Lösung im Scheidetrichter je $\frac{1}{2}$ Stde. unter häufigem Umschütteln gewaschen, dann noch 2-mal mit Wasser. Aus der ätherischen Lösung wurden dabei 8.4 g Krystalle, Schmp. 100—105°, erhalten; die Chlor-Bestimmung (nach Stepanow) ergab 10.55% Cl, während das Chlorid $C_{18}H_{15}Cl$ 12.73% Cl enthält. Die Hauptmenge des Chlorids ist also bei dieser Behandlung unangegriffen geblieben.

II. α, α, α -Triphenyl- β -[2-oxy-phenyl]-äthan

(*o*-[β, β, β -Triphenyl-äthyl]-phenol), $(C_6H_5)_3C.CH_2.C_6H_4(OH)$.

Dieses Krypto-phenol bildet sich als Nebenprodukt bei der oben beschriebenen Darstellung des Triphenylmethyl-*o*-tolyl-äthers aus $(C_6H_5)_3C.Cl$ und Na-*o*-Kresolat; unter etwas modifizierten Bedingungen wird es sogar zum Hauptprodukt: Zu einer heißen Auflösung von Na-*o*-Kresolat in überschüssigem *o*-Kresol, durch Zufügen von 5.5 g Na zu 140 g geschmolzenem *o*-Kresol dargestellt, gibt man 40 g $(C_6H_5)_3C.Cl$ und erhitzt das Gemisch $3\frac{1}{2}$ Stdn. bis auf 120°. Nach dem Erkalten versetzt man das Reaktionsprodukt mit Äther und Wasser, wäscht die ätherische Schicht mehrmals mit KOH-Lösung, trocknet sie mit $CaCl_2$ und destilliert den Äther ab. Den Rückstand krystallisiert man aus heißem Benzin, in welchem er sehr schwer löslich ist, oder, besser, aus einem Gemisch von Benzol und Benzin um. Die Ausbeute an reinem Krypto-phenol (Schmp. 183°) betrug 16.5 g (33% der theoretischen).

0.2153 g Sbst.: 0.7013 g CO_2 , 0.1204 g H_2O .

$C_{26}H_{22}O$. Ber. C 89.09, H 6.34. Gef. C 88.84, H 6.26.

Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinow (in Xylol): 0.2658 g Sbst.: 19.8 ccm CH_4 (18°, 732 mm) = 17.88 ccm (0°, 760 mm).

Ber. für $C_{26}H_{21}(OH)$: 4.86 (OH) oder 1.00 (OH). Gef. 5.13 (OH) oder 1.05 (OH).

Oxydation mit CrO_3 : Ein Gemisch von 1 g Krypto-phenol, 22 ccm Eisessig und 2.2 g CrO_3 wurde auf einem Wasserbade $3\frac{1}{2}$ Stdn. erwärmt, dann in Wasser eingegossen und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit KOH-Lösung gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet, der Äther abgetrieben, der Rückstand in 15 ccm Benzol gelöst und die erhaltene Lösung mit 10 ccm konz. H_2SO_4 ausgeschüttelt. Die dunkle H_2SO_4 -Lösung wurde mit Wasser vermischt, der gebildete weiße Niederschlag mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit $CaCl_2$ getrocknet und die Hauptmenge des Äthers abgetrieben. Aus der eingeengten Lösung schieden sich beim Verdunsten an der Luft braune Krystalle ab, welche nach dem Abpressen aus 1 ccm heißem Benzol umkrystallisiert wurden. So erhält man farblose Tafeln, welche in konz. H_2SO_4 mit rein gelber Farbe löslich sind, Schmp. 160—161°; bei derselben Temperatur schmolz eine Mischprobe mit reinem Triphenol-carbinol. Die Ausbeute betrug ca. 0.1 g; beim Wiederholen des Versuches mit 3 g Krypto-phenol habe ich ca. 0.3 g Triphenyl-carbinol erhalten.

Zinkstaub-Destillation: Bei der Destillation von 1 g Krypto-phenol mit Zinkstaub im H-Strom schieden sich auf den kalten Teilen des Rohres farblose Krystalle und ein gelbes Öl ab. Durch Umkrystallisieren aus Benzol, Abpressen und nochmaliges Umkrystallisieren habe ich ca.

0.2 g farbloser Krystalle von Triphenyl-methan erhalten, Schmp. 92–93°; bei derselben Temperatur schmolz eine Mischprobe mit reinem Triphenyl-methan.

III. Phenyl-diphenylmethyl-äther (Benzhydrol-phenyläther), (C₆H₅)₂CH.O.C₆H₅.

1. Aus Diphenyl-brom-methan und Na-Phenolat: In 120 g geschmolzenes Phenol werden allmählich (im Verlaufe von etwa 15 Min.) 5 g Na eingetragen; nach dem Erkalten gibt man (in 4 Portionen) eine Lösung von 25 g Bromid in 120 ccm absol. Äther zu. Nach Beendigung des Selbstsiedens erwärmt man das Reaktionsgemisch 1¹/₂ Stdn. am Rückflußkühler auf einem Wasserbade, dann wird der Äther abdestilliert und der Rückstand von neuem, nunmehr jedoch 3 Stdn., auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Die weitere Verarbeitung des Reaktionsproduktes ist genau dieselbe, wie beim Darstellen von Triphenyl-*o*-tolyl-äther (s. oben). Aus der Benzin-Lösung erhält man ca. 10.8 g Phenyl-benzhydryl-äther (Ausbeute ca. 46% der theoretischen) in Form von zu Eisblumen gruppierten, farblosen Prismen, Schmp. 54°, Sdp.₂₃ 233–243°.

0.2013 g Sbst.: 0.6475 g CO₂, 0.1082 g H₂O.

C₁₉H₁₆O. Ber. C 87.66, H 6.19. Gef. C 87.73, H 6.02.

Enthält kein (OH) (Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinow).

Aus der angesäuerten Claisenschen Lösung erhält man das entsprechende Krypto-phenol (ca. 2.5 g); lange, farblose Nadeln (aus heißem Alkohol), Schmp. 125°, Sdp.₁₃ 245–250°.

0.1898 g Sbst.: 0.6105 g CO₂, 0.1057 g H₂O.

C₁₉H₁₆O. Ber. C 87.66, H 6.19. Gef. C 87.72, H 6.23.

Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinow (in Xylol): 0.1716 g Sbst.: 15.6 ccm CH₄ (20°, 739 mm) = 14.12 ccm (0°, 760 mm). — Ber. für C₁₉H₁₅(OH): 6.54% (OH) oder 1.00 (OH). Gef. 6.29% (OH) oder 0.96 (OH).

Nach seiner Bildungsweise muß dieses Krypto-phenol die Struktur eines Oxy-triphenylmethans (C₆H₅)₂CH.C₆H₄(OH) haben; es ist zweifellos mit dem 2-Oxy-triphenylmethan, welches in Nadeln krystallisiert und nach Baeyer¹⁶⁾ bei 124° schmilzt, identisch.

2. Aus Diphenyl-diazomethan und Phenol: Man fügt zu einem Gemisch von 50 g Phenol und 50 ccm absol. Äther, welches sich in einem Kolben mit Rückflußkühler befindet, eine Lösung von 28 g Diphenyl-diazomethan in 70 ccm absol. Äther, erwärmt 7 Stdn. bis auf 50–60° und läßt dann noch einige Tage bei Zimmer-Temperatur stehen. Nach der üblichen Verarbeitung des Reaktionsproduktes wurden 13.5 g Phenyl-benzhydryl-äther (Ausbeute ca. 30% der theoretischen) und 1.1 g Krypto-phenol, sowie als Nebenprodukt ca. 1 g Diphenylketazin (Schmp. 163–164°) erhalten.

IV. Phenyläther des α -Naphthyl-carbinols.

Ein Gemisch von 48 g Phenol, 22.5 g KOH und 60 ccm Alkohol wurde erwärmt, bis das Ätzkali in Lösung gegangen war; dann wurden 30 g α -Brom-

¹⁶⁾ A. 354, 169.

methyl-naphthalin¹⁷⁾ hinzugefügt und unter Rückfluß auf einem Wasserbade während 3 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Äther und Wasser versetzt, die ätherische Schicht mehrmals mit KOH-Lösung gewaschen, dann mit CaCl₂ getrocknet, der Äther abgetrieben, der Rückstand im Vakuum destilliert (Sdp.₁₉ 238—240°) und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Der gesuchte Äther scheidet sich hierbei in viereckigen, glänzenden, dünnen, farblosen Tafeln vom Schmp. 76—77° ab. Die Ausbeute betrug 13 g (40% der theoretischen).

0.2018 g Sbst.: 0.6478 g CO₂, 0.1104 g H₂O.

C₁₇H₁₄O. Ber. C 87.14, H 6.03. Gef. C 87.54, H 6.12.

V. *o*-Tolyläther des α -Naphthyl-carbinols.

45 g *o*-Kresol, 20 g KOH, 60 ccm Alkohol und 30 g α -Brommethyl-naphthalin ergaben nach analoger Verarbeitung, wie soeben beschrieben, 17 g einer krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 230°. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man 6-seitige, dünne, farblose Tafeln vom Schmp. 60°. Ausbeute: ca. 11 g (50% der theoretischen).

0.2065 g Sbst.: 0.6606 g CO₂, 0.1180 g H₂O.

C₁₈H₁₆O. Ber. C 87.05, H 6.50. Gef. C 87.24, H 6.39.

VI. Phenyläther des β -Naphthyl-carbinols.

Aus 63 g Phenol, 30 g KOH, 60 ccm absol. Alkohol und 27 g β -Brommethyl-naphthalin wurden (ohne Destillation im Vakuum) 13.5 g Äther erhalten; die Ausbeute erreichte also ca. 47% der theoretischen. Silberweiße, glänzende Blättchen (aus heißem Alkohol), Schmp. 115—116°; schwer löslich in Äther und Alkohol.

0.1893 g Sbst.: 0.6048 g CO₂, 0.1007 g H₂O.

C₁₇H₁₄O. Ber. C 87.14, H 6.03. Gef. C 87.13, H 5.95.

VII. *o*-Tolyläther des β -Naphthyl-carbinols.

Ein Gemisch von 103 g *o*-Kresol, 35.5 g KOH, 100 ccm absol. Alkohol und 35 g β -Brommethyl-naphthalin ergab nach der üblichen Verarbeitung (ohne Vakuum-Destillation) 27 g Äther; die Ausbeute betrug mithin ca. 64% der theoretischen. Farblose Krystalle, Schmp. 94—95°; leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzin.

0.2100 g Sbst.: 0.6709 g CO₂, 0.1185 g H₂O.

C₁₈H₁₆O. Ber. C 87.05, H 6.50. Gef. C 87.13, H 6.32.

¹⁷⁾ Dieses Bromid wurde durch Einleiten von mit Brom-Dämpfen beladenem Kohlendioxyd in auf 200° erhitztes reines α -Methyl-naphthalin dargestellt; 60 g Methyl-naphthalin ergaben 35 g Bromid, Sdp.₁₀ 167°, Schmp. 53.5—54.5° (nach Umkrystallisieren aus Benzin).

Brom-Bestimmung (nach Stepanow): 0.2937 g Sbst.: 13.2 ccm 0.1-n. AgNO₃-Lösung = 0.1055 g oder 35.92% Br. Ber. für C₁₁H₉Br 36.16% Br.

Nach Schmidlin und Massini, B. 42, 2389 [1909], soll dieses Bromid flüssig sein, nach Wislicenus und Elvert, B. 49, 2822 [1916], ist es krystallinisch, Schmp. 45—46°. Offenbar waren die Präparate dieser Forscher nicht ganz rein.