

dimethylester (Vers. Nr. 22 und 25) erhielten wir Meso-porphyrin-dimethylester.

Für die präparative Gewinnung von Meso-porphyrin-dimethylester aus Proto-porphyrin-dimethylester ist es vorteilhafter, an Stelle des Eisessigs Methylalkohol als Lösungsmittel zu verwenden. Man suspendiert Proto-porphyrin-dimethylester in Methylalkohol und schüttelt einige Stunden mit Platinosyd in Wasserstoff. Dabei geht der Ester nur in dem Maße in Lösung, wie sich, unter gleichzeitiger Hydrierung der Seitenketten, Porphyrinogen bildet. Man filtriert vom überschüssigen Ester und vom Kontakt ab und gewahrt im Filtrat bei Zutritt von Luft unter stetiger Zunahme der Farbstoffbildung sehr bald die Abscheidung von Krystallen. Die Substanz stimmt in allen Eigenschaften mit Meso-porphyrin-dimethylester überein.

Schmelzpunkte (im Berl-Block, Werte unkorrt.):

1. Meso-porphyrin-dimethylester aus Proto-porphyrin-dimethylester (in Methylalkohol)  $210\frac{1}{2}^{\circ}$ .
2. Meso-porphyrin-dimethylester aus Meso-porphyrin-Dichlorhydrat  $210\frac{1}{2}^{\circ}$ .
3. Meso-porphyrin-dimethylester, über Leukoverbindung zurückgewonnen (in Methylalkohol)  $210\frac{1}{2}^{\circ}$ . Alle Misch-Schmelzpunkte ergeben keine Depression.

#### Spektroskopische Vergleiche (in $\mu\mu$ ).

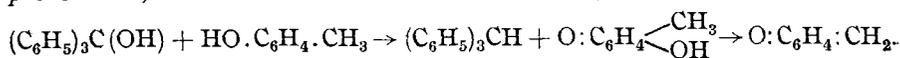
1. Meso-porphyrin-dimethylester aus Proto-porphyrin-dimethylester							
in Chloroform ...	615.0	569	560.6	525.7	493		
in Pyridin .....	616.6	590.7	571.4	561.8	526.2	492	
							(1: $\frac{1}{10}$ : $\frac{1}{2}$ : 1: 3: 4)
2. Meso-porphyrin-dimethylester aus salzsaurem Meso-porphyrin							
in Chloroform ...	614.9	569	560.6	525.5	493		
in Pyridin .....	616.5	590.4	571.3	561.8	526.0	492	
							(1: $\frac{1}{10}$ : $\frac{1}{2}$ : 1: 3: 4)
3. Meso-porphyrin-dimethylester aus 2. über Leukoverbindung							
in Chloroform ...	615.1	569	560.8	525.7	493		
in Pyridin .....	616.7	590.7	571.1	561.8	525.9	492	
							(1: $\frac{1}{10}$ : $\frac{1}{2}$ : 1: 3: 4)
4. Proto-porphyrin-dimethylester							
in Chloroform ...	624.8	573.0	534.7	501.3			
in Pyridin .....	626.1	598.8	579.2	570.5	535	500.6	
							(1: $\frac{1}{10}$ : $\frac{1}{2}$ : 1: 3: 4)

### 396. Paul Schorigin: Über die Kondensation von Benzhydrol mit Phenol und den Kresolen.

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

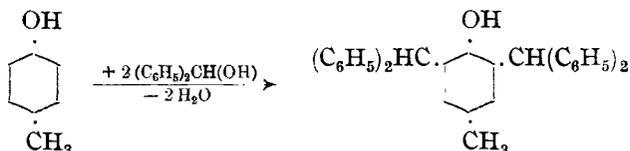
(Eingegangen am 19. Oktober 1928.)

Etwa vor einem Jahre habe ich gezeigt<sup>1)</sup>, daß bei der Einwirkung von Triphenyl-carbinol auf *p*-Kresol in Eisessig-Schwefelsäure eine Reduktion des Carbinols zu Triphenyl-methan unter gleichzeitiger Oxydation des *p*-Kresols, wahrscheinlich zum Chino-methan, stattfindet:



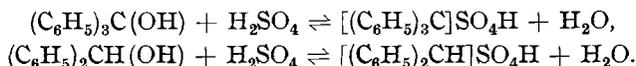
<sup>1)</sup> P. Schorigin, B. 60, 2373 [1927].

Es erschien mir von Interesse zu prüfen, ob für eine solche Reduktion des Carbinols die Anwesenheit von drei Arylresten unbedingt erforderlich ist. Beim Verfolgen dieses Gedankens habe ich zuerst das Verhalten von Benzhydrol gegen *p*-Kresol untersucht und dabei unerwarteterweise eine ziemlich glatt in anderer Richtung verlaufende Reaktion aufgefunden: Zwei Diphenyl-methyl-Reste treten nämlich in den Kern des *p*-Kresols ein, und zwar wahrscheinlich in die *o,o'*-Stellungen zum (OH):



Die Reaktion ist gewissermaßen analog den Kern-Alkylierungen, die von Claisen<sup>2)</sup> und anderen<sup>3)</sup> bei der Einwirkung von gewissen Halogenalkylen auf Na-Phenolate beobachtet worden sind. Für die Möglichkeit solcher Kondensationen müssen bekanntlich zwei Bedingungen erfüllt werden: Erstens darf das betreffende Radikal nur schwach am Halogen haften (wie z. B. Allyl, Benzyl, Diphenyl-methyl, Triphenyl-methyl, Cinnamyl), zweitens sollte die Reaktion nur in einem nicht dissoziierend wirkenden Lösungsmittel (wie z. B. im Benzol, Toluol usw.) glatt vor sich gehen. In unserem Falle ist die erste Bedingung zwar erfüllt, die zweite aber durchaus nicht, denn man darf ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure doch nicht als ein indifferentes Medium betrachten. Dazu gesellt sich noch ein anderer Unterschied: anstatt eines Halogenatoms haben wir hier eine Hydroxylgruppe.

In Anbetracht dieser Erwägungen scheint unsere Reaktion mehr Analogie zu zeigen mit der Kondensation von Triphenyl-carbinol mit Phenolen<sup>4)</sup>, welche sich ebenfalls im Eisessig-Schwefelsäure-Gemisch vollzieht; auch hier kann man jedoch einige Unterschiede bemerken: Es tritt bekanntlich in den Kern eines Phenols stets nur ein Triphenyl-methyl-Rest ein, und außerdem verläuft die Reaktion besonders mit *p*-Kresol in einer ganz anderen Richtung (s. oben). In beiden Fällen aber findet wahrscheinlich als erste gemeinschaftliche Phase eine Salzbildung zwischen den Carbinolen und der Schwefelsäure statt, da Benzhydrol ebenfalls die Halochromie-Erscheinungen in Gegenwart von Schwefelsäure zeigt:



In zweiter Phase setzen sich die durch Salzbildung aktivierten Carbinole (vielleicht in Gestalt von entsprechenden Radikalen oder Ionen) dann mit den Phenolen um. Der Eintritt von nur einer Triphenyl-methyl-Gruppe in den Kern des Phenols und der Kresole, im Vergleich mit mehreren Diphenyl-

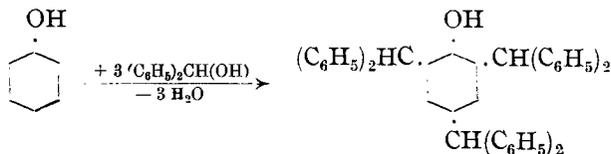
<sup>2)</sup> Claisen (und Mitarbeiter), B. 58, 275 [1925], 59, 2344 [1926]; A. 442, 210.

<sup>3)</sup> P. Schorigin, B. 58, 2033 [1925], 59, 2506 [1926]; Busch, Ztschr. angew. Chem. 38, 1145 [1925]; B. 60, 2243 [1927]; van Alphen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 287, 799 [1927].

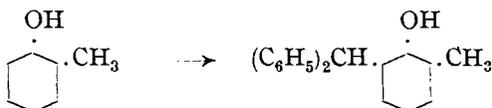
<sup>4)</sup> Baeyer, Villiger, B. 35, 3018 [1902]; P. Schorigin, B. 60, 2373 [1927]; Boyd, Hardy, Journ. chem. Soc. London 1928, 630.

methyl-Resten, steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit ihrem größeren Gewicht und ihrer größeren Raumerfüllung.

Um die Reaktion weiter zu verfolgen, habe ich sie auf das einfache Phenol und die isomeren Kresole angewandt. Dabei ergab sich, daß in den Kern des Phenols drei Benzhydryl-Reste eintreten:



Mit *o*-Kresol wurde dagegen nur ein monosubstituiertes Produkt erhalten:



Dabei darf man mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß der Benzhydryl-Rest die *o*-Stellung zum Hydroxyl besetzt — in Anbetracht der Erfahrungen von Claisen, welcher die leichte *o*-Substituierbarkeit von Phenolen mehrfach beobachtet hat.

Die Versuche mit *m*-Kresol sind vorläufig noch nicht abgeschlossen — sie ergaben schmierige Massen, die nur äußerst langsam krystallinisch erstarren.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Benzhydrol und *p*-Kresol.

Ein Gemisch von 10 g Benzhydrol, 6 g *p*-Kresol, 40 ccm Eisessig und 10 ccm Schwefelsäure wurde auf kochendem Wasserbade 5 Stdn. erhitzt. Man erhielt hierbei eine hellgelbe Flüssigkeit, welche von Krystallen erfüllt war; die letzteren wurden abfiltriert (ca. 8 g) und aus 100 ccm heißem Eisessig umkrystallisiert; farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 189–190°. Die Analyse und (OH)-Bestimmung zeigen, daß diesen Krystallen die Zusammensetzung eines Dibenzhydryl-*p*-kresols zukommt.

0.2200 g Sbst.: 0.7250 g CO<sub>2</sub>, 0.1287 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>O. Ber. C 89.96, H 6.41. Gef. C 89.88, H 6.55.

Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff (in Xylol): 0.2750 g Sbst.: 15.2 ccm CH<sub>4</sub> (23°, 757 mm) = 13.95 ccm (0°, 760 mm).

Ber. für C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>(OH): 3.86% (OH) oder 1.00 (OH). Gef. 3.88% (OH) oder 1.00 (OH).

Nach Busch und Knoll (l. c.) soll *o,o'*-Dibenzhydryl-*p*-kresol bei 190° schmelzen; offenbar sind unsere Präparate identisch. Andere Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert, nur wurde eine kleine Menge von unverändertem *p*-Kresol zurückgewonnen; das Suchen nach Diphenylmethan, als möglichem Reduktionsprodukt des Benzhydrols, war erfolglos.

#### 2. Benzhydrol und *o*-Kresol.

Ein Gemisch von 15 g Benzhydrol, 4.5 g *o*-Kresol, 100 ccm Eisessig und 20 ccm Schwefelsäure wurde unter heftigem mechanischem Umrühren 4 Stdn. auf kochendem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde

dann in Wasser gegossen und nach einigen Tagen abfiltriert; man erhielt hierbei eine gelbe, halbfeste Substanz (luft-trocken ca. 20 g), welche mehrmals aus Eisessig und Alkohol umkrystallisiert wurde. Farblose, glänzende, prismatische Krystalle vom Schmp. 139°. Die Analyse zeigt, daß diese Substanz ein Benzhydrol-*o*-kresol ist.

0.2158 g Sbst.: 0.6946 g CO<sub>2</sub>, 0.1260 g H<sub>2</sub>O. — 0.1922 g Sbst.: 0.6177 g CO<sub>2</sub>, 0.1093 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 87.53, H 6.64. Gef. C 87.78, 87.65, H 6.54, 6.37.

### 3. Benzhydrol und Phenol.

15 g Benzhydrol und 3.75 g Phenol wurden in 90 ccm Eisessig und 22 ccm Schwefelsäure aufgelöst und das Gemisch dann auf dem kochenden Wasserbade, unter mechanischem Umrühren, 4 Stdn. erhitzt. Es schieden sich körnige Krystalle aus, welche abfiltriert, mit Essigsäure und Wasser ausgewaschen und in einem Vakuum-Exsiccator (über KOH) getrocknet wurden (ca. 18 g). Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig erhält man farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 166°.

0.1969 g Sbst.: 0.6603 g CO<sub>2</sub>, 0.1115 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 91.17, H 6.13. Gef. C 91.45, H 6.33.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.3400 g Sbst. in 9.9 g Benzol: 0.285° Depression.

Ber. Mol.-Gew. 592.3. Gef. Mol.-Gew. 611.0.

Nach diesen Resultaten ist die Substanz nichts anderes als Tribenzhydrol-phenol; nach van Alphen (l. c.) soll das *o*,*o'*,*p*-Tribenzhydrol-phenol bei 168° schmelzen.

## 397. Paul Schorigin und J. Makaroff-Semljanski: Über den Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Mendelejewschen Instituts zu Moskau.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1928.)

Der eine von uns<sup>1)</sup> hat diesen Äther unlängst durch Einwirkung von Triphenyl-methylchlorid auf Na-*p*-Kresolat in Form von glänzenden, farblosen Prismen vom Schmp. 114° erhalten. van Alphen<sup>2)</sup> stellte denselben Äther nach dem Helferichschen Verfahren — durch Einwirkung von Triphenyl-methylchlorid auf *p*-Kresol in Pyridin-Lösung — dar und schreibt ihm den Schmp. 81° zu. In einer zweiten Abhandlung behauptet van Alphen<sup>3)</sup>, daß dieser Äther wenigstens in zwei Formen (A, Schmp. 81° und B, Schmp. 95°) existieren soll; den Äther vom Schmp. 114° konnte er überhaupt nicht erhalten.

In Anbetracht dieser widersprechenden Angaben, haben wir den Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther einer erneuten Untersuchung unterzogen, und zwar in einem anderen Laboratorium, damit die im früheren Arbeitsraum etwa noch vorhandenen Keime der Form vom Schmp. 114° die Gewinnung von niedriger schmelzenden Formen nicht verhindern könnten. Der Äther

<sup>1)</sup> P. Schorigin, B. 60, 2369 [1927].

<sup>2)</sup> van Alphen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 287 [1927].

<sup>3)</sup> B. 61, 276 [1928].