

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

74. Jahrg. Nr. 9. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1501—1628. — 3. September.

194. Fritz Seebach:

Über 4,4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetraoxymethyl-diphenylmethan.

[Aus d. Laborat. d. Bakelite-Gesellschaft, Erkner b. Berlin.]

(Eingegangen am 19. Juni 1941.)

Bei den weiteren Arbeiten über 4,4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetraoxymethyl-diphenylmethan aus Phenol und Formaldehyd sind bemerkenswerte Beobachtungen gemacht worden, über die im folgenden berichtet wird. Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, soll die in der vorigen Mitteilung¹⁾ angefangene Numerierung der aus dieser Verbindung erhaltenen Derivate weitergeführt werden.

Es war gefunden worden, daß man aus obigem Stoff durch Oxydation mittels Permanganats zu Dioxy- bzw. Dimethoxy-benzophenontetracarbonsäuren gelangt (mit IV¹⁾ bzw. III bezeichnet). Es zeigt sich also, daß durch das Permanganat nicht nur die vier Alkylgruppen zu Carboxylen oxydiert werden, sondern daß auch die zentrale Methylengruppe in eine Ketogruppe verwandelt wird. Um so bemerkenswerter erscheinen nach der Kenntnis des Oxydationsverlaufs, wie er durch Permanganat hervorgerufen wird, die Vorgänge, die durch Salpetersäure als Oxydationsmittel bewirkt werden. Während mit Permanganat bisher immer nur als letztes stabiles Oxydationsprodukt die besagten Benzophenontetracarbonsäuren erhalten wurden, gelingt es bei der Oxydation mit Salpetersäure, eine ganze Reihe wohldefinierter Zwischenstufen als Ergebnis der Oxydation zu fassen. Die Auffindung der einzelnen Verbindungen, die aus der Literatur noch nicht bekannt sind, soll im folgenden so beschrieben werden, wie sie im Laufe der Versuche angefallen sind.

Zunächst wurde das in der Überschrift genannte Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd, im folgenden kurz „Tetraalkohol“ genannt, mit einem Gemisch aus Eisessig und 64-proz. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Der Tetraalkohol wurde vorher methyliert, und zwar, wie schon beschrieben, mittels Diazomethans. Durch kleine Versuche war bemerkt worden, daß der methylierte Tetraalkohol durch ein Salpetersäure-Eisessig-Gemisch zu verschiedenen Produkten verändert wird. Bei kürzerer Einwirkung entstanden Oxydationsprodukte, die noch keine Laugelöslichkeit aufwiesen, jedoch mit Nitrophenylhydrazin intensiv rote Verbindungen lieferten. Anscheinend war also die Oxydation in diesem Fall bei der Ausbildung von Aldehydgruppen stehengeblieben, wogegen Carboxylgruppen noch nicht ausgebildet waren.

Bei etwas intensiverer Einwirkung des Oxydationsmittels entstanden Oxydationsprodukte, die laugelöslich waren und außerdem noch die Aldehydreaktion lieferten. Es lagen also anscheinend Aldehydsäuren vor. Bei noch stärkerer Einwirkung entstanden Verbindungen, die laugelöslich waren, aber keine Aldehydreaktion mehr zeigten, also nur noch Carboxylgruppen aufwiesen. Interessanterweise ließ sich feststellen, daß das Salpetersäure-Eisessig-Gemisch

¹⁾ B. 78, 1338 [1940].

in allen diesen Fällen die mittelständige Methylenbrücke des Tetraalkohols unversehrt läßt, im Gegensatz zur Einwirkung des Permanganats, wobei diese Methylenbrücke in eine Ketogruppe verwandelt wird.

Es wurde nun zunächst versucht, die drei beschriebenen Körperklassen nebeneinander zu erhalten. 20 g des methylierten Tetraalkohols wurden in 300 ccm Eisessig gelöst und mit 400 ccm 64-proz. Salpetersäure vermischt. Die Temperatur stieg dabei nach anfänglicher Ruhe plötzlich

II	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{H}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	115°	aus dem Tetraalkohol durch Methylierung
III	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \\ \text{H}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	216°	aus IX durch Oxydation
IX	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CHO} \\ \text{H}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	248—254°	aus II durch Oxydation
IX a	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CH:NOH} \\ \text{H}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	188—189°	aus IX durch Oximierung
X	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \\ \text{H}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	260°	1) aus II durch Oxydation; 2) aus XI durch Methylierung
XI	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	275—278°	1) aus IX durch Kalischmelze; 2) aus X durch Verseifung
XI a	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_3 \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	187°	aus XI durch Veresterung
XII	$\begin{array}{c} \text{CHO} \quad \text{CHO} \\ \text{H}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{CHO} \quad \text{CHO} \end{array}$	252—253°	aus II durch Oxydation
XII a	$\begin{array}{c} \text{CH:NOH} \quad \text{CH:NOH} \\ \text{H}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{CH:NOH} \quad \text{CH:NOH} \end{array}$	222°	aus XII durch Oximierung
XIII	$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}$	158°	aus XI durch CO ₂ -Abspaltung

im Laufe einiger Minuten von selbst auf etwa 50°. Man ließ 1 Tag stehen und konnte dann von einem reichlich entstandenen Krystallinat abtrennen (Ausb. 19.5 g). Dieser Körper erwies sich als eine Aldehydsäure (IX). Drei der Alkoholgruppen waren zu Carboxylen oxydiert worden, eine dagegen nur zur Aldehydgruppe. Die Verbindung liefert ein Monoxim und geht durch Kalischmelze infolge Oxydation der Aldehydgruppe und Verseifung der beiden Methoxygruppen in die Dioxydiphenylmethantetracarbonsäure über (XI). Da über die Stellung der Alkoholgruppen bereits durch die Oxydation mit Permanganat Klarheit geschaffen ist, kann über die Stellung der Aldehydgruppe und der Carboxylgruppen in Formel IX und der Carboxylgruppen allein in Formel XI kein Zweifel bestehen. Daß in XI noch die Brücke zwischen den beiden Benzolringen besteht, geht daraus hervor, daß sich die Verbindung IX durch gemäßigte Oxydation mit Permanganat in die vor kurzem¹⁾ von uns beschriebene Dimethoxybenzophenontetracarbonsäure III überführen läßt. Dabei wird die Aldehydgruppe in IX zur Carboxylgruppe und die mittelständige Methylenbrücke zur Ketonbrücke.

Die Säuren IX und XI lassen sich titrieren (mit $n/_{10}$ -Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator). Die mittelständige CH_2 -Gruppe läßt sich dadurch nachweisen, daß aus der Säure XI nach bekannten Methoden das 4.4'-Dioxy-diphenylmethan (XIII) als Kernsubstanz darstellbar ist.

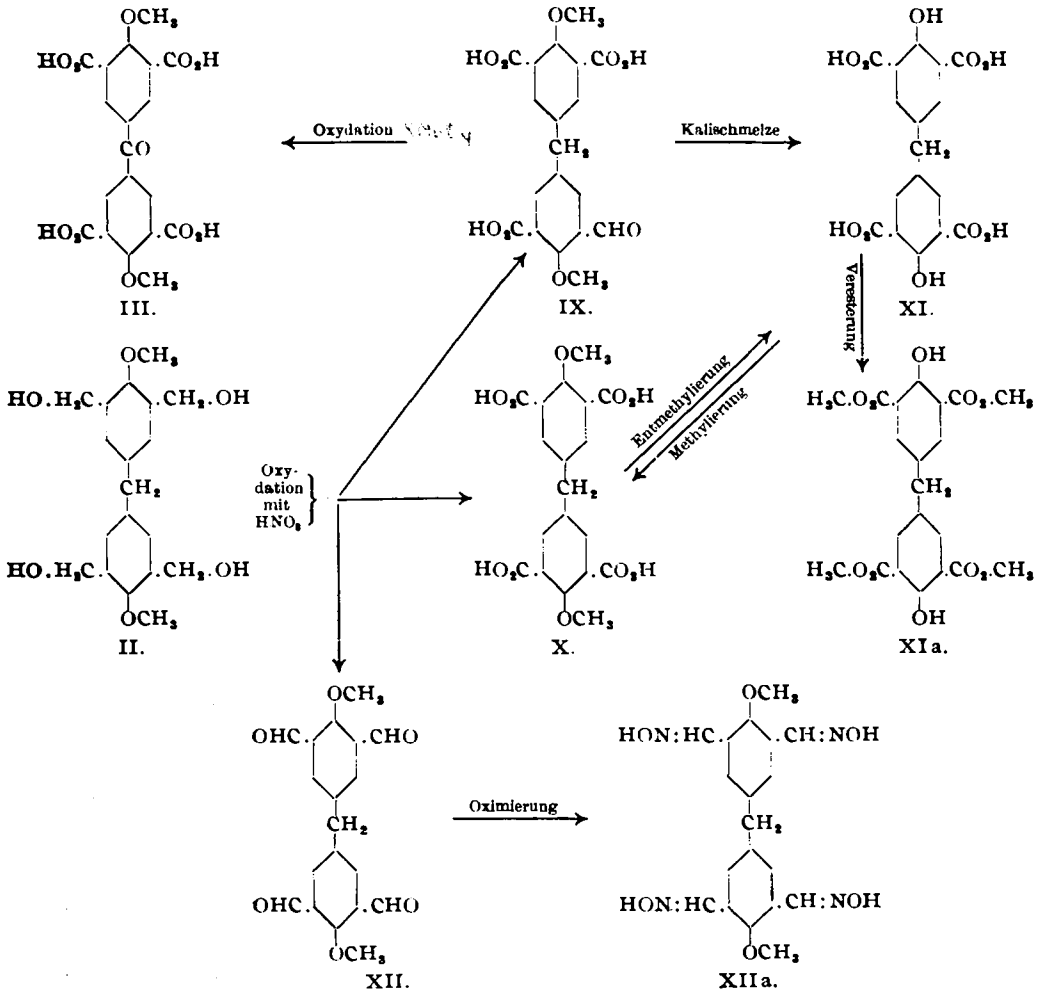
Es mußte nun möglich sein, durch Milderung bzw. Verschärfung der Oxydation entweder eine Verbindung zu erhalten, die, wie oben beschrieben, nur die Aldehydreaktion aufwies, oder eine solche, die keine Aldehydreaktion mehr zeigte, sondern nur noch Säureeigenschaften besaß. In diesem Fall mußte die Säure XI bzw. deren Dimethyläther X erhältlich sein. Durch Milderung der Oxydation mußte jedoch ein Körper beispielsweise der Formel XII entstehen. Tatsächlich haben wir diesen Tetraaldehyd in glatter Reaktion und größter Reinheit ohne weiteres erhalten. Es brauchte dabei nur ein gut Teil weniger Salpetersäure genommen und mit Eiskühlung gearbeitet zu werden. XII gab ein Tetroxim (XIIa), sowohl in alkoholischer als auch in Pyridin-Lösung.

Der Tetraaldehyd war in Lauge unlöslich, mit Nitrophenylhydrazin bzw. mit Phenylhydrazin waren tiefrote bzw. gelbe krystallinische Phenylhydrazone erhältlich. Das Nitrophenylhydrazon löste sich in alkoholischer Lauge mit blauer Farbe auf. Analytisch bearbeitet wurden die Phenylhydrazone noch nicht. Während der Tetraaldehyd in wäßriger Lauge unlöslich war, lieferte er mit alkoholischer Lauge eine schwach gelbliche Lösung. Beim Kochen trübte sich diese und schied Harz aus.

Die Verschärfung der Oxydation wurde durch beträchtliche Erhöhung der Salpetersäuremenge (doppelt soviel wie bei Herstellung der Aldehydsäure IX, 8-mal soviel wie bei Herstellung des Tetraaldehyds XII) erreicht. Außerdem wurde die Temperatur auf 65° erhöht. Nach 2 Stdn. begann eine Säure auszukrystallisieren. Sie erwies sich als die erwartete Dimethoxydiphenylmethantetracarbonsäure X. Die Identität wurde bewiesen durch die Herstellung eines Verseifungsproduktes, das mit der Verbindung XI identisch ist, und eines aus XI erhältlichen Tetramethylesters vom gleichen Schmelzpunkt wie XIa (187°).

Aus dem Angeführten ergibt sich eine vollkommene Übereinstimmung zwischen dem durch Permanganat und dem durch Salpetersäure erzielten Reaktionsverlauf. Während bei Anwendung von Permanganat die Oxydation

bis zu einem Benzophenonderivat vorschreitet, macht die Oxydation mit Salpetersäure bei dem entsprechenden Dioxydiphenylmethanderivat halt. Die Dioxybenzophenontetracarbonsäure IV¹⁾ und die entsprechende Dioxydiphenylmethantetracarbonsäure XI, dem bloßen Aussehen nach nicht zu unterscheiden, zeigen im kurzwelligen Licht ihre Sondernatur. XI fluoresciert kräftig hellblau, IV nicht. In der Fluoreszenzfähigkeit von XI prägt sich ein interessanter Anklang an die Fluoreszenz der Oxyisophthalsäure aus, denn man kann XI als zwei durch eine Methylenbrücke verknüpfte Oxyisophthalsäurereste auffassen. IV kann man auffassen als zwei Oxyisophthalsäurereste, die durch eine Ketogruppe verknüpft sind, wobei gesetzmäßigerweise die Ketogruppe die Fluoreszenz nicht aufkommen läßt. Die Fluoreszenz von XI bleibt erhalten und wird eher noch verstärkt beim Dioxydiphenylmethantetracarbonsäuretetramethylester XIa. Sie geht verloren, wenn XI in seinen beiden phenolischen Hydroxylen methyliert wird (X).



Beschreibung der Versuche.

Dimethoxy-diphenylmethan-monoaldehyd-tricarbonsäure (IX).

20 g Dimethoxy-tetraoxymethyl-diphenylmethan (II) werden in 300 ccm Eisessig gelöst und mit 400 ccm Salpetersäure (64-proz.) versetzt. Die Mischung bleibt ungefähr $\frac{3}{4}$ Stdn. bei ihrer Mischtemperatur (18°) stehen. Sie erwärmt sich dann von selbst ziemlich plötzlich auf ungefähr 50°. Diese Temperatur bleibt etwa 3 Stdn. konstant. Dann sinkt sie ab, und die Krystallisation von IX beginnt. Das Krystallisat wird abgesaugt, erst mit 50-proz. Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen. Ausb. 15—20 g. Obwohl die Reaktion einen sehr einheitlichen Verlauf nimmt, tut man gut, die Aldehyd-carbonsäure mehrmals aus viel Wasser umzukrystallisieren. Dazu nimmt man 4.5 g, gibt 2 l Wasser und 5 ccm KOH 1:1 hinzu. Die Säure löst sich daraufhin auf (in reinem Wasser ist sie zu schwer löslich). Man erwärmt auf 90° und gibt 20 ccm Salzsäure 1:1 hinzu. Die schwach gelbliche alkalische Lösung wird dadurch entfärbt, und beim Abkühlen krystallisiert die Aldehyd-carbonsäure IX in langen Nadeln fast quantitativ aus. Ausb. 4 g. Mit diesen 4 g wird die Umkrystallisation noch 3-mal wiederholt, wobei jeweils 2 l Wasser, 5 ccm Kalilauge (1:1) und 20 ccm Salzsäure (1:1) angewendet werden. Weitere Verluste entstehen nicht, weil die Substanz wachsende Reinheit zeigt, so daß man am Ende 4 g reinstes Material vor sich hat.

$C_{18}H_{16}O_8$. Ber. C 58.8, H 4.1. Gef. C 59.5, 58.8, 59.2, H 4.5, 4.1, 4.2.
0.2316, 0.2072, 0.1880 g Sbst. verbr. 18.4, 16.5, 14.9 ccm n_{10} -NaOH.
Ber. NaOH 17.9, 16.0, 14.5.

Oxim (IXa): 1.2 g IX, 45 ccm Wasser, 3 ccm Kalilauge, (1:1) und 0.6—1.2 g Hydroxylaminhydrochlorid läßt man 20 Min. bei Zimmertemperatur und 1 Stde. auf dem Wasserbad reagieren. Dann wird mit Eis gekühlt und 17-proz. Salzsäure hinzugefügt. Das Oxim krystallisiert gut in sandiger Beschaffenheit.

$C_{18}H_{17}O_8N$. Ber. N 3.5. Gef. N 3.1, 3.3 (nach Dumas).

Das Oxim fällt mitunter zum Teil unansehnlich, an den Gefäßwänden haftend, aus. Aus der Flüssigkeit kommt es krystallin. Die gesamte Masse wird isoliert, in heißem Wasser gelöst, mit etwas Tierkohle aufgekocht und filtriert. Das Filtrat wird mit Eis gekühlt und mit etwas 17-proz. Salzsäure versetzt. Gute Krystallisation. Nach 1 Stde. wird abgesaugt und mit 3-proz. Salzsäure gewaschen.

Dimethoxybenzophenontetracarbonsäure (III): 1 g IX wird mit 200 ccm Wasser und 2 ccm Natronlauge (1:2) gelöst, zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 3 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser durch einen Tropftrichter langsam hinzugefügt, das Mangandioxyd mit SO_2 entfernt und auf 32 ccm eingedampft. Zugabe von 15 ccm Eisessig und 32 ccm konz. Salzsäure verursacht sofortige Krystallisation. Schmp. nach Umkrystallisation 212°. Identisch mit III. Damit ist die Stellung der Aldehyd- und der drei Carboxylgruppen in IX festgelegt.

4.4'-Dioxy-diphenylmethan-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5') (XI).

Diese Verbindung erhält man aus IX durch Kalischmelze. Vermutlich wird dabei die Verbindung X durchlaufen, in welcher nur die Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert ist, die Methoxygruppen jedoch noch nicht verseift sind. 4 g IX werden mit 200 g KOH (1:1) im Nickeltiegel auf 200° erhitzt, abgekühlt und in 200 ccm Wasser gelöst. Durch Neutralisierung mit konz. Salzsäure erhält man zunächst ein schwer lösliches saures Kaliumsalz dieser Säure, welches noch nicht analysiert wurde. Aus diesem schwer löslichen Kaliumsalz erhält man dann durch weitere Säurezugabe die freie Säure XI vom Schmp. 280—290°. Starke hellblaue Fluorescenz des Krystallisats im kurzwelligen Licht.

$C_{17}H_{14}O_{10}$. Ber. C 54.3, H 3.2. Gef. C 53.7, 54.3, H 3.4, 3.4.
0.1194 g Sbst.: Ber. n_{10} -NaOH 12.7 ccm. Gef. n_{10} -NaOH 12.3 ccm.

4.4'-Dimethoxy-diphenylmethan-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5') (X).

Zu dieser Verbindung, die III entsprechen würde, gelangt man durch Einwirkung von Diazomethan auf XI und Verseifung mit verd. Kalilauge. 2.2 g XI werden in 100 ccm Alkohol suspendiert (XI ist in Alkohol sehr schwer löslich); dann wird das aus 180 ccm Äther, 36 ccm Nitrosodimethylurethan und 60 ccm Kalilauge entwickelte Diazomethan eingeleitet. Nach 1 Stde. sind die Krystalle gelöst, die flüchtigen Anteile werden abdestilliert, der Rückstand wird mit 30 ccm Kalilauge (1:3) am Rückflußkühler gekocht. Mit Säure versetzt, fällt X krystallinisch aus. Zur Reinigung wird in Kalilauge gelöst und mit Säure gefällt. Schmp. 257°. Die Substanz zeigt keine Fluoreszenz.

$C_{19}H_{16}O_{10}$. Ber. C 56.5, H 4.0. Gef. C 56.5, 56.6, H 2.7, 4.0.

0.1840, 0.2076 g Sbst.: Ber. n_{10} -NaOH 18.4, 20.0 ccm. Gef. n_{10} -NaOH 18.6, 20.7 ccm.

4.4'-Dioxy-diphenylmethan-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5')-tetramethylester (XIa).

1 g XI wird in 50 ccm Methylalkohol suspendiert bzw. gelöst und unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 2 Tagen erfolgt Krystallisation durch die ganze Masse. Der isolierte Ester zeigt starke hellblaue Fluoreszenz. Schmp. 187° (umkrystallisiert aus Chloroform + Methylalkohol). Er geht mit sehr wenig KOH in Lösung. Auf Zusatz von mehr KOH tritt eine feine krystallinische Fällung ein. Anscheinend ist dabei Kaliumphenolatbildung an den beiden zur Verfügung stehenden phenolischen Hydroxylgruppen eingetreten. Das Krystallisat geht in der Wärme in Lösung und erscheint beim Abkühlen wieder. Zu starke Erwärmung verursacht Verseifung.

$C_{21}H_{20}O_{10}$. Ber. C 58.3, H 4.7. Gef. C 58.3, H 4.9.

4.4'-Dimethoxy-diphenylmethan-tetraaldehyd-(3.5.3'.5') (XII).

20 g Tetraalkohol (I)¹ werden wie beschrieben methyliert, vom Flüchtigen durch Vakuumdestillation befreit, in 300 ccm Eisessig gelöst und mit 100 ccm 64-proz. HNO_3 versetzt. Man stellt auf Eis, und am 4. bis 7. Tag beginnt eine immer reichlicher werdende Krystallisation einzutreten. Diese wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. etwa 10 g. Zwecks Reinigung werden 4.2 g in 150 ccm Eisessig siedend gelöst und filtriert. Es setzt eine sofortige Krystallisation ein, dieselbe wird nach 2 Stdn. isoliert. Ausb. quantitativ. Schmp. 252°, aus Pyridin umkrystallisiert 252—253°. Ausb. etwa 50%.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.1, H 4.7. Gef. C 66.4, 66.4, 66.6, 66.4, H 4.8, 5.0, 4.8, 4.3.

Der Tetraaldehyd ist verhältnismäßig leicht zugänglich; er ist bemerkenswert durch die Häufung der Aldehydgruppen im Molekül. Im Laufe der Zeit färbt er sich am Licht gelb bis braun und muß dementsprechend verwahrt werden.

4.4'-Dimethoxy-diphenylmethan-tetraaloxim-(3.5.3'.5') (XIIa).

a) 0.2 g XII, 0.7 g Hydroxylaminhydrochlorid, 25 ccm Alkohol und 5 ccm H_2O werden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Lösung eintritt. Daraufhin bleibt die Flüssigkeit 1 Nacht bei Zimmertemperatur stehen. 50 ccm Wasser bewirken Krystallisation in kleinen Rosetten.

b) 0.2 g XII, 0.7 g Hydroxylaminhydrochlorid und 20 ccm Pyridin werden zusammengegeben, worauf schon in der Kälte Lösung eintritt. Nach dem Stehenlassen über Nacht gibt man dazu 50 ccm Salzsäure (1:3): Ausfällung in sternförmigen Krystallen.

$C_{19}H_{20}O_6N_4$. Ber. N 14.0. Gef. N 13.9 (a), 14.0 (b) (Dumas).

Beide Darstellungsarten führen also zum gleichen Produkt. Farblos. Schmp. 222°.

4.4'-Dimethoxy-diphenylmethan-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5') (X).

3—4 g II werden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 130 ccm 64-proz. Salpetersäure versetzt. Die Flüssigkeit wird in ein Wasserbad von 45° gebracht. Die Temperatur kann bis auf 60° gesteigert werden. Nach lebhafter Wärme- und Stickoxydentwicklung beginnt nach 1 Stde. die Tetracarbonsäure X auszukristallisieren. Nach weiteren 2 Stdn. wird mit 180 ccm heißem Wasser versetzt und dann auf Eis gestellt. Ausb. fast quantitativ. Das Krystallinat wird isoliert, in 500 ccm Wasser und 10 ccm Kalilauge (1:1) kochend gelöst und mit 25 ccm Salzsäure (1:1) versetzt. Sofortige Krystallisation. Schmp. 260°.

$C_{19}H_{16}O_{10}$. Ber. C 56.5, H 4.0. Gef. C 55.8, 56.7, H 4.1, 3.9.

0.2469, 0.4028 g Sbst. Ber. n_{10} -NaOH 24.5, 31.1 ccm. Gef. n_{10} -NaOH 24.3, 31.3 ccm.

Durch Verseifung muß aus dieser Methoxycarbonsäure X die Oxy-carbonsäure XI hervorgehen. Zu diesem Zweck wird 1 g X mit 25 ccm Essigsäureanhydrid und 25 ccm konz. Jodwasserstoffsäure im Wasserbad 15—20 Min. gekocht, wobei allmähliche Lösung, jedoch gegen Ende der Reaktion eine reichliche Krystallisation der erwarteten Säure eintritt. Sie zeigt isoliert starke hellblaue Fluoreszenz im kurzwelligen Licht. Das Krystallinat wird in 200 ccm Wasser und 2 ccm Kalilauge (1:1) kochend gelöst und mit 10 ccm Salzsäure 1:1 versetzt. Krystallisation in langen Nadeln. Ausb. 0.9 g.

$C_{17}H_{12}O_{10}$. Ber. C. 54.2, H 3.2. Gef. C 53.6, 54.9, H 3.5, 3.3.

Die Säure X muß durch Veresterung in den Dioxydiphenyl-methan-tetracarbonsäure-tetramethylester XIa vom Schmp. 187° überführbar sein. Zu diesem Zweck werden 0.25 g in 12.5 ccm Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs verestert. Der isolierte Ester zeigt den verlangten Schmelzpunkt von XIa.

Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Dioxy-diphenylmethan-tetracarbonsäure XI (XIII).

Diese Abspaltung muß nach Kenntnis des Vorhergehenden zum 4.4'-Dioxy-diphenylmethan vom Schmp. 158° (XIII) führen. Im Versuch wurden 0.5 g Dioxy-diphenyl-methan-tetracarbonsäure (XI) mit 15 ccm Chinolin D. A. B. V gekocht²⁾. Die Kochdauer betrug 15 Min., wobei starke CO₂-Entwicklung beobachtet wurde. Das Chinolin wurde anschließend im Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 20 ccm Wasser und 1 ccm Kalilauge (1:1) versetzt, aufgekocht, filtriert und mit Salzsäure (1:3) angesäuert. Es fand eine reichliche Krystallisation statt. Die Krystalle wurden in 20 ccm H₂O aufgenommen und mit etwas Knochenkohle aufgekocht. Aus dem Filtrat schied sich ein farbloses Krystallinat vom erwarteten Schmp. 158° ab. Damit ist das den vorbeschriebenen Verbindungen zugrunde liegende 4.4'-Dioxy-diphenylmethan-Gerüst nachgewiesen. Der Befund steht im Einklang mit der früher mitgeteilten Auffindung des 4.4'-Dioxy-benzophenons in der entsprechenden Verbindungsreihe³⁾.

²⁾ Apparatur s. B. 78, 1346 [1940].

³⁾ B. 78, 1339 [1940].