

60. Hans Lettré*) und Alex Jahn: Zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren durch hydrolytische Spaltung carbocyclischer Verbindungen

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 3. Januar 1952)

Durch Umsetzung von Lithium-resorcindimethyläther mit α,ω -Dibromalkanen wurden α,ω -Bis-[2.6-dimethoxy-phenyl]-alkane dargestellt. Die aus diesen Äthern gewonnenen α,ω -Bis-[2.6-dioxy-phenyl]-alkane wurden mit Natriumamalgam hydriert und die erhaltenen Dihydroresorcin-Derivate der Säurespaltung unterworfen. Es wurden so Diketo-dicarbonensäuren mit 16, 17 und 18 C-Atomen erhalten, die in die entsprechenden Dicarbonensäuren übergeführt wurden. Weiter wurde das Verhalten der Diphenyl-Derivate und des 1.3-Bis-[2.6-dioxy-phenyl]-propans untersucht und eine Darstellung des 2.6-Dimethoxy-brombenzols beschrieben.

H. Stetter und W. Dierichs¹⁾ berichteten kürzlich über die Darstellung langkettiger Carbonsäuren durch Säurespaltung alkylierter Cyclohexandione-(1.3). Im Anschluß an Versuche über die Darstellung langkettiger Carbonsäuren durch hydrolytische Aufspaltung von Furanringen²⁾ haben wir auch Versuche über die hydrolytische Aufspaltung geeigneter carbocyclischer Verbindungen durchgeführt. Speziell die hydrolytische Aufspaltung von substituierten Cyclohexandionen-(1.3) zur Darstellung langkettiger Dicarbonensäuren wurde 1947–48 von uns bearbeitet³⁾.

Im Anschluß an seine Beobachtung, daß Dihydroresorcin durch Alkalien in γ -Acetylbuttersäure gespalten wird, hat D. Vorländer⁴⁾ untersucht, ob Methylen-bis-dihydroresorcin (I) analog zu einer Diketodicarbonensäure mit 13 C-Atomen (II) gespalten werden kann. In der Kälte wurde mit Lauge nur ein Ring gespalten; durch kochende Barytlauge fand Aufspaltung beider Ringe statt. An Stelle der erwarteten aliphatischen Diketodicarbonensäure wurde aber eine cyclische Ketodicarbonensäure (III) erhalten, da die Diketodicarbonensäure II Carbonylgruppen und aktive Methylengruppen in zum Ringschluß günstiger Lage enthält. Wenn also auf diesem Wege eine aliphatische Dicarbonensäure erhalten werden soll, so muß zwischen den Dihydroresorcinkernen eine Kette von mehreren C-Atomen vorhanden sein, um den erneuten Ringschluß nach der Aufspaltung der Ringe zu vermeiden.

Angesichts der Tatsache, daß Dihydroresorcin bei der Alkylierung nebeneinander *O*- und *C*-alkylierte Produkte liefert^{4,5)}, haben wir keine Versuche zur Umsetzung des Dihydroresorcins mit α,ω -Dihalogenparaffinen durchgeführt. Zur Darstellung der gewünschten Verbindungen gingen wir vom Resorcindimethyläther aus. Nach den Befunden von G. Wittig⁶⁾ reagiert dieser mit Lithiumphenyl unter Bildung von 2.6-Dimethoxy-lithiumphenyl. Unter Einhaltung geeigneter Bedingungen läßt sich diese Lithiumverbindung

*) Jetzige Anschrift: Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg. ¹⁾ B. 85, 61 [1952].

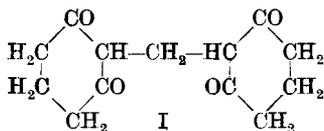
²⁾ H. Lettré u. F. Nolte: Diplomarbeit F. Nolte, Göttingen 1944, Dissertat. Göttingen 1948; Angew. Chem. 59, 24 [1947].

³⁾ A. Jahn, Dissertat. Göttingen 1948 (eine weitere Bearbeitung dieses Gebiets ist von uns nicht beabsichtigt). ⁴⁾ A. 294, 253, 270 [1897], 309, 348 [1899].

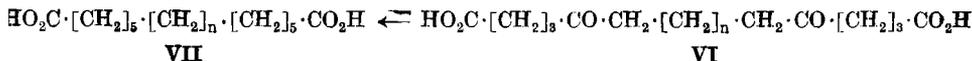
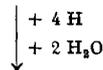
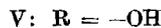
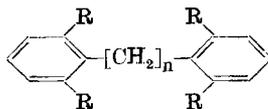
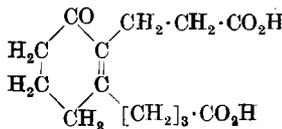
⁵⁾ L. C. Hewett, Journ. chem. Soc. London 1936, 50.

⁶⁾ Neuere Methoden der präparativen organ. Chemie, Verlag Chemie 1944, S. 469.

mit α,ω -Dihalogen-alkanen zu α,ω -Bis-[2.6-dimethoxy-phenyl]-alkanen (IV) umsetzen. Die Tetramethoxyverbindungen wurden mit Jodwasserstoffsäure in die Tetraoxyverbindungen V übergeführt. Diese wurden in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam hydriert, wobei gleichzeitig die Ringspaltung zu den Diketodicarbonsäuren VI vor sich geht, aus denen durch Clemmensen-Reduktion die Dicarbonsäuren VII erhalten wurden. Auf diesem Wege wurden die Dicarbonsäuren mit 16, 17 und 18 C-Atomen dargestellt.



II



Die einzelnen Stufen dieser Reaktionsfolge verlaufen mit sehr unterschiedlicher Ausbeute. Die Umsetzung des Lithiumresorcin-dimethyläthers wurde mit den 1.4-Dihalogenbutanen ausführlicher untersucht. Dabei zeigte sich, daß entsprechend den Befunden von Wittig⁶⁾ das Dichlorid wesentlich träger reagiert als das Dibromid. Führt man die Umsetzung in ätherischer Lösung durch, so überwiegt auch bei dem Dibromid das Produkt der einseitigen Reaktion. Ohne Anwendung eines Lösungsmittels läßt sich die Umsetzung bei Wasserbadtemperatur so leiten, daß 63% d. Th. an 1.4-Bis-[2.6-dimethoxyphenyl]-butan entstehen. Berücksichtigt man, daß nach Wittig⁶⁾ die Lithiumverbindung sich nur aus 70% des angewendeten Resorcin-dimethyläthers bildet, so ist auf die wirklich vorhandene Lithiumverbindung bezogen die Ausbeute 90%. In der gleichen Größenordnung liegen die Ausbeuten bei Verwendung von 1.3-Dibrom-propan, 1.5-Dibrom-pentan und 1.6-Dibrom-hexan. Die Spaltung der Äther mit Jodwasserstoffsäure verläuft mit 90-proz. Ausbeute; die geringere Ausbeute bei einigen der verwendeten Äther ist durch die Schwierigkeit der Reinigung der Tetraoxyverbindungen bedingt.

Die Ausbeute an Diketodicarbonsäuren bei der Hydrierung mit Natriumamalgam und Hydrolyse in alkalischer Lösung lag aber in allen Fällen unter 10%. Es ist uns nicht gelungen, diese durch Veränderung der Versuchsbedingungen zu steigern. Die Ausbeuten bei der Clemmensen-Reduktion lagen bei 50%, würden sich aber durch die Anwendung der Wolff-Kishner-Reduktion, die Stetter und Dierichs¹⁾ verwendet haben, steigern lassen. Obschon also die Ausbeuten bei der von uns verwendeten Reaktionsfolge nicht so hoch sind, daß man darin einen präparativ ergiebigen Weg zur Darstellung langkettiger Dicarbonsäuren sehen kann, so ist doch die grundsätzliche Möglichkeit gezeigt, durch Übertragung auf homologe Verbindungen die zuerst von Vorländer am Methyleneis-dihydro-resorcin durchgeführte hydrolytische Aufspaltung von zwei carbocyclischen Ringen zur Darstellung langkettiger Dicarbonsäuren zu verwenden.

Versuche, Dicarbonsäuren mit kürzerer Kette als 16 C-Atomen zu erhalten, verliefen negativ. 1.3-Dibrom-propan läßt sich zwar mit Lithiumresorcin-

dimethyläther umsetzen, aber die hydrierende Aufspaltung der Tetraoxyverbindung führte zu keinem definierten Produkt.

Äthylendibromid und Äthylendichlorid lieferten bei der Umsetzung mit Lithiumresorcin-dimethyläther keine Dibenzyl-Derivate. Entsprechend den Erfahrungen von G. Wittig und G. Harborth⁷⁾ mit Lithiumphenyl liefert Äthylendibromid das bisher nicht beschriebene 2.6-Dimethoxy-brombenzol unter Äthylenbildung, Äthylendichlorid Resorcin-dimethyläther unter Acetylenbildung. Der Aufbau des Dibenzyl-Systems über ein Benzoin gelang nicht, da 2.6-Dimethoxy-benzaldehyd unter den üblichen Bedingungen kein Benzoin liefert. Das Verhalten des 2.2'.6.6'-Tetraoxy-dibenzyls konnte daher nicht untersucht werden.

Das 2.2'.6.6'-Tetramethoxy-diphenyl ist von A. Arendonk, M. Cupery und R. Adams⁸⁾ aus dem 2.6-Dimethoxy-jodbenzol in schlechter Ausbeute erhalten worden. Durch Erhitzen des aus Lithiumresorcin-dimethyläther und Äthylendibromid gewonnenen 2.6-Dimethoxy-brombenzols mit Kupfer auf 240–260° konnte die Verbindung in 50-proz. Ausbeute gewonnen werden. Nach E. Müller und T. Töpel⁹⁾ bildet Lithiumphenyl mit Sauerstoff in 65-proz. Ausbeute Diphenyl, während bei substituierten Lithiumarylen die Ausbeuten meist geringer waren. Bei der Übertragung der Reaktion auf den Lithiumresorcin-dimethyläther erhielten wir als Hauptprodukt Pyrogallol-dimethyläther-(1.3). Das Tetramethoxydiphenyl konnte nur in einer Menge von 2.5% gefaßt werden.

Bei der Hydrierung mit Natriumamalgam entstand aus dem 2.2'.6.6'-Tetraoxy-diphenyl nicht die erwartete Diketodicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$. Das Reaktionsprodukt hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{8-10}O_3$; es gibt mit Eisen(III)-chlorid eine blaue Färbung. Wir haben das Produkt nicht weiter untersucht, möglicherweise ist es ein substituiertes Diphenylenoxyd.

Die beschriebenen Versuche zeigen einen Weg in die bisher unbekannte Stoffklasse der 2.2'.6.6'-Tetramethoxy-Derivate von α,ω -Diphenyl-alkanen und die Möglichkeit einer Kettenverlängerung um 12 C-Atome durch hydrolytische Aufspaltung von zwei carbocyclischen Ringen.

Beschreibung der Versuche

1.4-Bis-[2.6-dimethoxy-phenyl]-butan: Lithiumresorcin-dimethyläther wurde nach der Vorschrift von G. Wittig⁶⁾ aus 0.1 Mol Lithiumphenyl in absol. Äther und 0.1 Mol Resorcin-dimethyläther dargestellt. Nach 60 Stdn. wurde das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abgedampft. Nach dem Abkühlen wurde zu dem Rückstand ein kleiner Teil von 10.8 g (0.05 Mol) 1.4-Dibrom-butan gegeben. Durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaktion in Gang gebracht und durch Regulierung der Zugabe des 1.4-Dibrom-butans und durch Erwärmen und Abkühlen in gleichmäßigem Gang gehalten. Besonders zu Beginn neigt die Umsetzung dazu, sehr stürmisch zu werden. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wurde das Gemisch noch 1 Stde. auf dem Wasserbade und anschließend 20 Min. im Ölbad auf 150° erwärmt. Der gelbliche Kolbeninhalt wurde mit Wasser und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade verrührt, abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Benzol+Methanol wurden 10.4 g (63% d.Th.) 1.4-Bis-[2.6-dimethoxy-phenyl]-butan erhalten. In Äther und kaltem Methanol ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in Petroläther; farblose Nadeln vom Schmp. 155–156°.

$C_{20}H_{26}O_4$ (330.4) Ber. C 72.70 H 7.93 Gef. C 72.23 H 7.62

Aus dem Filtrat konnte 1 g des unten beschriebenen 1-Brom-4-[2.6-dimethoxy-phenyl]-butans, das durch Reaktion nur eines Halogens des 1.4-Dibrom-butans entsteht, isoliert werden.

⁷⁾ B. 77, 306 [1944]. ⁸⁾ Journ. Amer.chem. Soc. 55, 4227 [1933]. ⁹⁾ B. 72, 273 [1939].

Wurde die Umsetzung analog mit 1.4-Dichlor-butan durchgeführt, so verlief die Reaktion wesentlich träger. Die Ausbeute an 1.4-Bis-[2.6-dimethoxy-phenyl]-butan betrug nur 33.3%.

1-Brom-4-[2.6-dimethoxy-phenyl]-butan: Lithiumresorcin-dimethyläther (aus 0.1 Mol Lithiumphenyl und 0.1 Mol Resorcin-dimethyläther) wurde mit 0.1 Mol 1.4-Dibrom-butan umgesetzt, wobei die gesamte Menge gleich zur Einwirkung gebracht wurde. Durch vorsichtiges Erwärmen wurde die Reaktion in Gang gebracht und weiter wie oben verfahren. Es wurden 2.5 g 1.4-Bis-[2.6-dimethoxy-phenyl]-butan isoliert. Als Hauptprodukt wurde 1-Brom-4-[2.6-dimethoxy-phenyl]-butan durch fraktionierte Destillation des Ätherauszuges des Filtrats erhalten; 13.6 g eines farblosen Öls vom Sdp.₃₀ 199–200°.

$C_{12}H_{17}O_2Br$ (273.1) Ber. Br 29.26 Gef. Br 30.50

1-Chlor-4-[2.6-dimethoxy-phenyl]-butan: Die Darstellung erfolgte analog durch Umsetzung äquimolekularer Mengen von Lithiumresorcin-dimethyläther und 1.4-Dichlor-butan. Farbloses Öl vom Sdp.₂₈ 187°; Ausb. 45% d.Theorie.

$C_{12}H_{17}O_2Cl$ (228.7) Ber. Cl 15.50 Gef. Cl 14.52

1.4-Bis-[2.6-dioxy-phenyl]-butan: 4.8 g 1.4-Bis-[2.6-dimethoxy-phenyl]-butan wurden mit 35 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7) 5½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde durch eine Glasfritte filtriert und mit 25 ccm Wasser versetzt. Nach dem Kühlen in Eis wurden die abgeschiedenen gelben Nadeln abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen; Ausb. 2.9 g (73% d.Th.). Aus verd. Salzsäure umkristallisiert zeigten sie den Schmp. 166°. Durch Vak.-Destillation im Säbelkolben (Sdp.₁₈ 264–266°) wurden sie fast farblos erhalten. Löslich in warmer Natriumcarbonat-Lösung. Die Verbindung zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion; die alkal. oder alkohol. Lösung fluoresciert tiefgrün.

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.62 Gef. C 69.80 H 6.33

5.12-Diketo-hexadecan-disäure-(1.16): Die Lösung von 3.5 g Natriumhydroxyd in 70 ccm Wasser wurde in einem Rundkolben mit H_2 durchspült; dann wurden 6 g 1.4-Bis-[2.6-dioxy-phenyl]-butan in fester Form eingetragen. Die Farbe der Lösung war gelblich. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und anteilweise mit insgesamt 160 g 3-proz. Natriumamalgam versetzt, wobei von Zeit zu Zeit etwas Wasser durch den Rückflußkühler zugegeben wurde. Die gelbliche Farbe der Lösung verschwand bald. Unter ständigem Durchleiten von Wasserstoff wurde die Mischung 20 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die über dem Quecksilber stehende Lösung unter Rühren in eiskalte verd. Schwefelsäure gegossen. Es fiel ein ölig-halbfestes Produkt aus, das sich am Boden des Gefäßes absetzte. Die überstehende Flüssigkeit wurde abdekantiert und das Produkt mit Äther verrieben. Hierbei lösten sich die öligen Anteile. Der zurückbleibende feste Stoff wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Er wurde aus Natriumcarbonat-Lösung umgefällt und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 141 bis 141.5°; Ausb. 0.6 g (8.7% d.Th.).

$C_{16}H_{26}O_6$ (314.4) Ber. C 61.13 H 8.34 Gef. C 60.81 H 8.15

Der Dimethylester dieser Diketodicarbonsäure wurde durch Kochen ihrer Lösung in Methanol unter Zusatz von einem Tropfen konz. Schwefelsäure erhalten; aus Methanol Blätchen vom Schmp. 74°.

$C_{18}H_{30}O_6$ (342.4) Ber. C 63.13 H 8.83 Gef. C 63.39 H 8.64

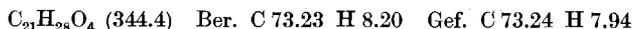
Aus der äther. Lösung, die von dem festen Produkt abgetrennt worden war, wurde ein zähes Öl erhalten, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Hexadecan-disäure-(1.16): 0.2 g der vorstehend beschriebenen Diketo-dicarbonsäure wurden in Eisessig gelöst und mit 10 g amalgamiertem Zink unter anteilweiser Zugabe von konz. Salzsäure 72 Stdn. gekocht. Das aus Methanol umkristallisierte Produkt zeigte in Übereinstimmung mit den Literaturangaben¹⁰⁾ den Schmp. 123°; Ausb. 0.11 g (60% d.Th.).

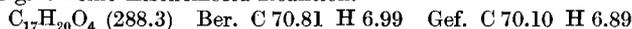
$C_{16}H_{30}O_4$ (286.4) Ber. C 67.10 H 10.56 Gef. C 67.63 H 10.02

¹⁰⁾ Ph. Chuit, *Helv. chim. Acta* 9, 270 [1926]; L. Schmid u. E. Kötter, *Monatsh. Chem.* 60, 305 [1932], 66, 1 [1935].

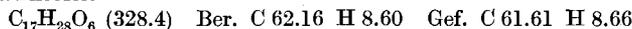
1.5-Bis-[2.6-dimethoxy-phenyl]-pentan: Die Darstellung erfolgte analog der des Butan-Derivats. Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 93–94°; Ausb. 58% d.Theorie.



1.5-Bis-[2.6-dioxy-phenyl]-pentan: Wurde analog dem Butan-Derivat dargestellt. Aus halbkonz. Salzsäure Nadeln vom Schmp. 165–166°; Ausb. 33% d.Theorie. Die Substanz gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

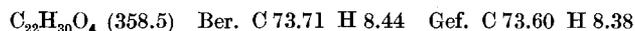


5.13-Diketo-heptadecan-disäure-(1.17): Die Darstellung erfolgte analog wie die der 5.12-Diketo-hexadecan-disäure-(1.16). Aus Methanol Kristalle vom Schmp. 141°; Ausb. 8.8% d.Theorie.

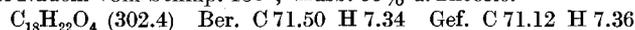


Heptadecan-disäure-(1.17): Die Säure wurde durch Clemmensen-Reduktion der vorstehend beschriebenen Diketo-dicarbonensäure erhalten. Aus Methanol Kristalle vom Schmp. 117° in Übereinstimmung mit den Literaturangaben¹¹⁾; Ausb. 51% d.Theorie.

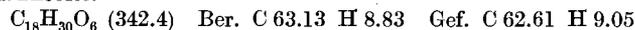
1.6-Bis-[2.6-dimethoxy-phenyl]-hexan: Die Darstellung erfolgte analog wie die des Butan-Derivats. Aus Benzol + Methanol Nadeln vom Schmp. 130°; Ausb. 64% d.Theorie.



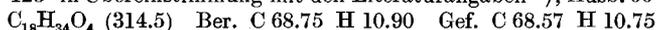
1.6-Bis-[2.6-dioxy-phenyl]-hexan wurde analog dem Butan-Derivat erhalten. Aus Methanol Nadeln vom Schmp. 186°; Ausb. 93% d.Theorie.



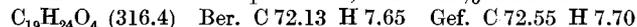
5.14-Diketo-oktadecan-disäure-(1.18): Die Darstellung erfolgte analog wie die der 5.12-Diketo-hexadecan-disäure-(1.16). Aus Methanol Kristalle vom Schmp. 145°; Ausb. 9.7% d.Theorie.



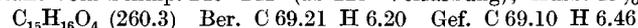
Oktadecan-disäure-(1.18): Die Säure wurde durch Clemmensen-Reduktion der vorstehend beschriebenen Diketodicarbonensäure erhalten. Aus Methanol Kristalle vom Schmp. 122–123° in Übereinstimmung mit den Literaturangaben¹²⁾; Ausb. 66% d.Theorie.



1.3-Bis-[2.6-dimethoxy-phenyl]-propan wurde wie das entsprechende Butan-Derivat dargestellt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen. Aus dem Rückstand der äther. Lösung wurden bis zu einer Badtemperatur von 160° die flüssigen Anteile herausdestilliert. Der hierbei erhaltene Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 93–94°; Ausb. 42% d.Theorie.



1.3-Bis-[2.6-dioxy-phenyl]-propan: Man erhielt die Verbindung entsprechend dem Butan-Derivat. Nach Entfärbung der alkohol. Lösung mit Aktivkohle aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 240–241° (ab 225° Verfärbung); Ausb. 45% d.Theorie.



Bei der Reduktion dieser Verbindung mit Natriumamalgam unter analogen Bedingungen wie bei der entsprechenden Butanverbindung konnten keine kristallisierten Reaktionsprodukte gefaßt werden; es wurde lediglich eine geringe Menge des Ausgangsmaterials isoliert.

Umsetzung von Lithiumresorcin-dimethyläther mit Äthylenbromid; 2.6-Dimethoxy-brombenzol: Zu Lithiumresorcin-dimethyläther aus 0.1 Mol Lithiumphenyl und 0.1 Mol (13.8 g) Resorcin-dimethyläther in Äther wurde bei Raumtemperatur 0.1 Mol (18.8 g) Äthylenbromid in 100 ccm Äther nicht zu langsam zuge-tropft. Die Mischung färbte sich orange unter Ausscheidung eines farblosen Bodenkörpers. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Die

¹¹⁾ L. Ruzicka, *Helv. chim. Acta* **10**, 702 [1927]; s. a. Chuit¹⁰⁾.

¹²⁾ L. Ruzicka, Pl. Plattner u. W. Widmer, *Helv. chim. Acta* **25**, 1086 [1942]; R. Shriner u. R. Adams, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 2730 [1925].

Mischung wurde mit verd. Schwefelsäure versetzt und die äther. Schicht nach dem Trocknen eingedampft. Der Rückstand kristallisierte beim Abkühlen; er wurde mit Methanol verrieben und abgesaugt. Aus Methanol 15.1 g (70% d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 94–95° und dem Sdp.₇₆₀ 273°. Bei Abänderung der Versuchsbedingungen war kein anderes Reaktionsprodukt zu erhalten.

$C_8H_9O_2Br$ (217.1) Ber. C 44.26 H 4.17 Br 36.82

Gef. C 44.09 H 3.96 Br 35.70 Mol.-Gew. 210.2, 212.5

Umsetzung von Lithiumresorcin-dimethyläther mit Äthylenchlorid: Nach der Herstellung von Lithiumresorcin-dimethyläther aus 0.1 Mol Lithiumphenyl und 0.1 Mol Resorcin-dimethyläther in Äther wurde das Lösungsmittel verdampft. Zu dem Rückstand wurden 5 g (0.05 Mol) Äthylenchlorid gegeben. Der Kolbeninhalt färbte sich orangerot, jedoch war keine weitere Reaktion zu beobachten. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade setzte eine lebhafte Gasentwicklung ein. Nach 1½ Stdn. war das Äthylenchlorid verbraucht; die Mischung hatte sich gelb gefärbt. Bei der Aufarbeitung wurden von den eingesetzten 13.8 g Resorcin-dimethyläther 13.0 g zurückerhalten.

2.2'.6.6'-Tetramethoxy-diphenyl. a) Aus 2.6-Dimethoxy-brombenzol: 10 g 2.6-Dimethoxy-brombenzol wurden mit 36 g Naturkupfer C verrieben. Das Gemisch wurde in einem Rundkolben mit einer Schicht von Kupfer überdeckt und im Luftbad 3 Stdn. auf 240° und dann ½ Stde. auf 260° gehalten. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit heißem Benzol behandelt und die Lösung filtriert. Zur Entfernung gefärbter Anteile wurde die Lösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd filtriert, an der die Verunreinigungen sehr stark haften, so daß hierdurch eine farblose Lösung erhalten wurde. Nach dem Einengen der benzolischen Lösung wurden 3 g (47.5% d.Th.) farbloser Kristalle vom Schmp. 175° (in Übereinstimmung mit Adams⁸⁾) erhalten.

b) Durch Umsetzung von Lithiumresorcin-dimethyläther mit Sauerstoff: In das Reaktionsgemisch aus je 0.2 Mol Lithiumphenyl und Resorcin-dimethyläther in Äther wurde bei Raumtemperatur durch ein bis fast auf den Boden des Kolbens reichendes Glasrohr ein langsamer Strom gut getrockneten Sauerstoffs eingeleitet. Es war eine schwache Reaktion zu beobachten, die den Äther zum Sieden brachte, aber bald wieder abklang. Darauf wurde unter fortwährendem Einleiten von Sauerstoff und Rückfluß 4 Stdn. gekocht, wobei die Lösung sich orangerot färbte. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Wasser und verd. Natronlauge versetzt. Aus der alkal. Lösung konnte Pyrogallol-dimethyläther (20% d.Th.) isoliert werden. Aus dem Rückstand der äther. Lösung wurde durch Destillation Resorcin-dimethyläther (30% d.Th.) zurückerhalten. Aus dem nach dem Abdestillieren des Resorcin-dimethyläthers verbleibenden Rückstand konnten nach dem Umkristallisieren aus Methanol 0.7 g des Tetramethoxydiphenyls (2.5% d.Th.) vom Schmp. 175° isoliert werden, das mit dem nach a) dargestellten Produkt keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Reduktion des 2.2'.6.6'-Tetraoxy-diphenyls: 1 g des Tetraoxydiphenyls (dargestellt nach Adams⁸⁾) aus der vorstehend beschriebenen Tetramethoxyverbindung) wurde unter den Bedingungen, wie sie oben für das 1.4-Bis-[2.6-dioxy-phenyl]-butan beschrieben sind, mit Natriumamalgam behandelt. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in verd. Schwefelsäure fiel ein farbloser Stoff in Flocken aus, die aus Natriumcarbonat-Lösung umgefällt wurden. Aus wenig Methanol umkristallisiert zeigte die Verbindung den Schmp. 198–202°. Mit Eisenchlorid-Lösung entstand eine blaue Färbung; Ausb. 0.15 g (16% d.Th.).

$C_{12}H_{10}O_8$ (202.2) Ber. C 71.28 H 4.99

$C_{12}H_8O_8$ (200.2) Ber. C 71.98 H 4.02

Gef. C 72.61 H 4.80