

Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf *o*- und *p*-Kresotinsäuremethylester

von

H. Berlitzer.

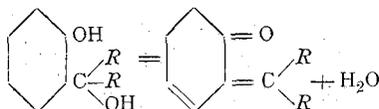
Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. Oktober 1914.)

Die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Ester aromatischer Oxysäuren wurde schon wiederholt untersucht¹ und es ergab sich, daß die hierbei zunächst entstehenden tertiären Alkohole sehr leicht Wasser abspalten können, und zwar in der Weise, daß

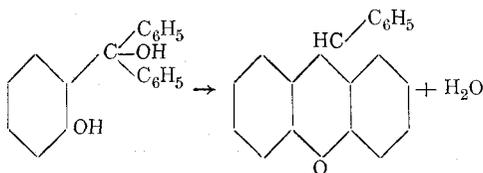
- a) zwei Moleküle unter Bildung eines Äthers zusammen-treten,
- b) ein alkoholisches Hydroxyl mit dem am benachbarten C gebundenen H unter Olefinbildung austritt,
- c) an dieser Reaktion sich zwei oder mehrere Alkohol-moleküle beteiligen.

Ferner besteht für den Fall der Anwendung einer *o*-Oxy-säure die Möglichkeit einer Wasserabspaltung unter Bildung von *o*-Chinonen:

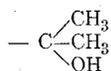


¹ Grignard, C. r., 138, 152 (1904); Bull. Soc. Chim., 31, 751 (1904).

endlich wenn R gleich C_6H_5 ist, unter Bildung von Xanthenen:¹



Tiffeneau gemeinsam mit Béhal und Guillaumin² hatten ihre Versuche speziell mit CH_3MgJ angestellt und hierbei gefunden, daß die Gruppe



unter Wasserabspaltung so leicht in α -Methylvinyl (Pseudoallyl) $-C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ = CH_2 \end{array}$ übergeht, daß die entstehenden tertiären Alkohole oft gar nicht isoliert werden können, was jedoch durch das von Heering und Baum³ entdeckte Verfahren, das auch in dieser Arbeit befolgt wurde, vermieden wird. Die leichte Bildung von Olefinen bei der Herstellung tertiärer Alkohole mit Hilfe von Organomagnesiumverbindungen wurde auch durch die Arbeiten von Masson,⁴ ferner von Hell und seinen Mitarbeitern H. Stockmayer, F. Wiegandt und A. Hofmann⁵ erwiesen, wobei auf den Einfluß der im Kerne vorhandenen Gruppe $-OCH_3$ hingewiesen wird. Möglicherweise ist auch die leichte und in guter Ausbeute erfolgende Entstehung von Olefinen bei den Derivaten der *o*- und *p*-Kresotinsäure auf einen lockernden Einfluß der Gruppen OH und CH_3 zurückzuführen.

¹ Baeyer, *Annalen*, 354, 168 (1907).

² *C. r.*, 132, 480, 561 (1901); 134, 845 (1902); 139, 139 (1904); 141, 596 (1905). — *Bull. Soc. Chim.*, 3, 310, 314, 729 (1908); 7, 330, 332.

³ Friedländer, IX, p. 910. D. R. P. Nr. 208.902.

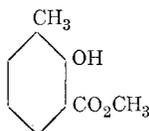
⁴ *C. r.*, 132, 485 (1901).

⁵ *Berl. Ber.*, 37, 225, 453, 1429, 4188 (1904).

Auch im hiesigen Laboratorium waren bereits von P. Lammer¹ Versuche an den 2-3-Oxynaphtoesäuremethylester angestellt und hierbei die tertiären Alkohole und aus diesen Olefine erhalten worden. Dagegen hatte F. Preisseecker² bei den analogen Derivaten der 1-2-Oxynaphtoesäure neben Olefinen einige Chinone gewonnen. Im Anschlusse an die beiden letztgenannten Arbeiten wurde in dieser die Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf *o*- und *p*-Kresotinsäuremethylester und die Art und Weise den Wasserabspaltung untersucht.

Experimenteller Teil.

o-Kresotinsäuremethylester.



Diese zuerst von Pinner³ beschriebene Verbindung wurde nicht nach dem von ihm angegebenen Verfahren durch Einleiten von HCl in das Gemisch von Säure und Alkohol, sondern bequemer auf die schon von Hübner⁴ und Guillaumin⁵ benützte Weise dargestellt, nämlich durch Veresterung der Säure mit Hilfe von konzentriertem H₂SO₄ in der Siedehitze. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit Soda neutralisiert und das abgeschiedene Öl im Scheidetrichter nach mehrstündigem Stehen abgelassen. Das Ausschütteln der wässerigen Phase mit Äther erwies sich als nicht lohnend. Der Ester wurde nach dem Trocknen fraktioniert destilliert. Er bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 235°. Ausbeute an reinem Produkt 85 % der Theorie.

¹ Monatshefte für Chemie (1914), 171 bis 188.

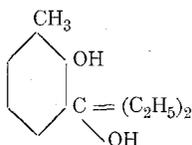
² Monatshefte für Chemie (1914), Bd. 35.

³ Berl. Ber., 23, 2939 (1890).

⁴ Monatshefte für Chemie, 15, 727 (1894).

⁵ Bull. Soc. Chim. (1910), I., 374.

3-Methyl-2-Oxy-1-diäthylmethanolbenzol.

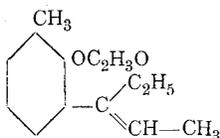


3 Mole Bromäthyl und 3 Mole Magnesiumspäne wurden unter Eiskühlung in ätherischer Lösung zur Reaktion gebracht und zirka eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde unter Eiskühlung 1 Mol *o*-Kresotinsäuremethylester in Äther gelöst hinzugefügt. Jeder einfallende Tropfen rief eine lebhaftere Reaktion hervor. Das Reaktionsprodukt wurde noch vier bis fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, über Nacht stehen gelassen und dann mit verdünnter Essigsäure zersetzt, indem diese unter Eiskühlung in kleinen Portionen einfließen gelassen wurde. Die Flüssigkeit wurde wiederholt ausgeäthert und der Äther ohne vorheriges Trocknen abgedampft. Die hinterbleibende wachsartige Masse wurde nun in verdünnter Kalilauge durch Erwärmen gelöst, wobei unzersetzter Ester verseift wurde. Aus der alkalischen Lösung wurde der Körper durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und aus dem Filtrat durch Fällung mit verdünnter Salzsäure Kresotinsäure in geringer Menge zurückerhalten. Die Substanz wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildet flache, langgestreckte Blättchen. Diese und die im folgenden erwähnten festen Substanzen sind, mit Ausnahme der speziell angeführten Fälle, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Ausbeute an reinem Produkt 72 % der Theorie.

0·1077 *g* Substanz gaben 0·2933 *g* CO₂ und 0·0918 *g* H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₈ O ₂
C	74·27	74·23
H	9·53	9·3

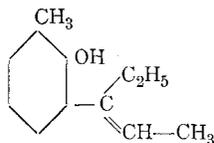
3-Methyl-2-acetoxy-1(1-äthylpropen-1-)benzol.

Der oben beschriebene tertiäre Alkohol wurde in Essigsäureanhydrid gelöst, die $1\frac{1}{2}$ fache Gewichtsmenge entwässertes Natriumacetat hinzugefügt und über freier Flamme zehn Stunden in mäßigem Sieden erhalten. Das Endprodukt wurde in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Die über Chlorcalcium getrocknete Lösung wurde im Vakuum fraktioniert. Der Hauptanteil ging konstant bei 124 bis 127° (11 mm) über. Die Verbindung ist eine ölige, farblose, eigenartig riechende Flüssigkeit, die sich nach einigem Stehen an der Luft gelb färbt. Sie entfärbt sofort Bromlösung und alkoholische Permanganatlösung unter Abscheidung von MnO_2 . Ausbeute an reinem Produkt 75% der Theorie.

0·1007 g Substanz gaben 0·2851 g CO_2 und 0·0759 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_2$
C	77·21	77·06
H	8·43	8·26

3-Methyl-2-oxy-1-(1-äthylpropen-1-) benzol.

Der zuletzt beschriebene Körper wurde durch dreistündiges Erhitzen mit der fünffachen Menge zirka 25prozentiger alkoholischer Kalilauge verseift. Das ölige Phenol wurde durch Kohlensäure abgeschieden, ausgeäthert und nach dem

Trocknen im Vakuum destilliert. Siedepunkt 108 bis 112° (13 *mm*).

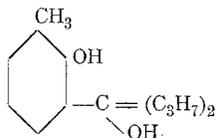
0·1098 *g* Substanz gaben 0·3287 *g* CO₂ und 0·0877 *g* H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O
C	81·64	81·82
H	8·94	9·09

Brom in Schwefelkohlenstofflösung hinzugetropft wurde ohne Bromwasserstoffentwicklung addiert, beim Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Vakuum entströmten der Lösung jedoch Wolken von Bromwasserstoff, so daß wohl ein ähnlicher Fall der Bromierung stattgefunden hat, wie ihn C. Hell und H. Stockmayer¹ sowie Elbs und Bauer² in analogen Fällen wahrgenommen haben. Die nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende braune klebrige Masse konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden und verkohlte bei der Vakuumdestillation.

3-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol.



Propylbromid, Magnesiumspäne und Ester wurden im Verhältnis von 3:1 Mol zur Reaktion gebracht. Der Rückstand des Ätherextraktes wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, durch Kohlendioxyd gefällt, abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Beim Verdunsten der Benzollösung scheidet sich ein Öl ab, das beim Einimpfen in langen, breiten, strahlenförmig angeordneten Prismen vom

¹ Berl. Ber., 37, 225 (1904).

² J. pr. Ch., 34, 344.

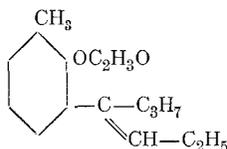
Schmelzpunkte 157° erstarrt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 80% der Theorie.

0·1040 g Substanz gaben 0·2877 g CO_2 und 0·0918 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$
C.....	75·45	75·64
H.....	9·87	10·00

3-Methyl-2-acetoxy-1-(1-propylbuten-1-) benzol.



Behandelt man den obigen tertiären Alkohol in der früher angegebenen Weise mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so erhält man das ungesättigte Acetat vom Siedepunkte 138 bis 142° (11 mm) in Gestalt eines farblosen, angenehm riechenden Öles, das mit alkalischer Permanganat- und Bromlösung Reaktionen auf doppelte Bindung gibt. Ausbeute an reinem Produkt 75% der Theorie.

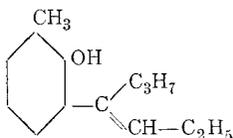
0·1087 g Substanz gaben 0·3107 g CO_2 und 0·0885 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$
C.....	77·95	78·05
H.....	9·11	8·94

Durch Verseifung des Acetats mit alkoholischer Kalilauge erhält man das

3-Methyl-2-oxy-1-(1-propylbuten-1-) benzol



welches bei 124 bis 127° (11 *mm*) siedet, in einer Ausbeute von 83 % der Theorie an reinem Produkt.

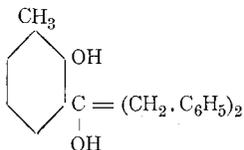
Auch in dieser farblosen öligen Verbindung läßt sich die Doppelbindung durch die bekannten Reaktionen nachweisen.

0·1225 g Substanz gaben 0·3696 g CO₂ und 0·1092 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₂₀ O
C	82·29	82·35
H	9·97	9·80

3-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol.



Zur Grignard'schen Mischung aus 3 Molen Benzylchlorid und 3 Molen Magnesiumspäne wurde 1 Mol Ester zutropfen gelassen, wobei sich allmählich eine weiße Masse ausschied. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in der früher erwähnten Weise weiterbehandelt. Da der Rückstand der ätherischen Lösung in Kalilauge ziemlich schwer löslich war und durch Verharzung Verluste entstehen, hat sich folgendes Verfahren als besser geeignet erwiesen: Man vertreibt aus dem Rückstand das Dibenzyl und etwa vorhandenen unzersetzten Ester durch Wasserdampfdestillation und krystallisiert den im Kolben verbleibenden Rückstand aus Amylalkohol oder Ligroin um. Ausbeute an Rohprodukt 33 % der Theorie.

Die Verbindung ist schwer löslich in hochsiedendem Petroläther und bildet dünne, langgestreckte Prismen vom Schmelzpunkte 121 bis 122°.

0·1022 *g* Substanz gaben 0·3113 *g* CO₂ und 0·0659 *g* H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₂₂ O ₂
C	83·07	83·02
H	7·21	6·92

v. d. Heide¹ macht darauf aufmerksam, daß bei der Zersetzung der Grignard'schen Mischung durch verdünnte Schwefelsäure leichter ein ungesättigter Körper entsteht als bei Anwendung von Wasser. Im vorliegenden Falle wurde jedoch auch bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure nur der obige Körper gebildet. Die Darstellung eines Olefins gelang auf keinem der folgenden Wege: Die Verbindung wurde

- a) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat sechs Stunden lang gekocht,²
- b) in Piridin gelöst und unter Kühlung Acetylchlorid zuge tropft,³
- c) mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure behandelt,⁴
- d) mit 40prozentiger Schwefelsäure fünf Stunden lang gekocht.

¹ Berl. Ber., 37, 2103 (1904).

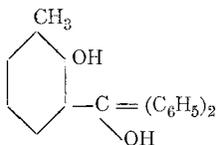
² Liebermann und Hörmann, Berl. Ber., 11, 1619 (1878); 21, 442 (1888); 24, 4130 (1891); Nietzki, Berl. Ber., 16, 468 (1883).

³ A. Deninger, Berl. Ber., 28, 1322 (1895).

⁴ Franchimont, C. r., 89, 711 (1879); Skraup, Monatshefte für Chemie, 19, 458 (1898); Friedländer, 5, 879, D. R. P. Nr. 103.581; Thiele und Winter, Annalen, 311, 341 (1900).

Doch gaben alle diese Methoden bei der Weiterbehandlung des Reaktionsproduktes nur ölige Schmierer, die weder durch Krystallisation noch durch Destillation gereinigt werden konnten.

3-Methyl-2-oxy-1-(diphenylmethanol-)benzol.



Unter Einhaltung der üblichen molaren Verhältnisse wurde in Äther gelöster *o*-Kresotinsäuremethylester unter Eiskühlung der ätherischen Lösung von C_6H_5MgBr hinzugefügt, wobei jeder Tropfen unter heftiger Reaktion einen weißen Schaum bildete, der sich jedoch gleich im Überschuß des Äthers löste. Mit dem Reaktionsprodukt wurde genau wie beim Benzylderivat weiterverfahren. Auch hier ist es empfehlenswert, den nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibenden Rückstand durch Wasserdampfdestillation vom Diphenyl zu befreien. Der hinterbleibende gelbe Krystallkuchen wurde nach dem Trocknen mit Ligroin gewaschen, bis dieses nicht mehr gelb gefärbt durchtropfte. Dann krystallisiert man aus Petroläther (Siedepunkt 70 bis 80°) um. Die reine Substanz bildet anscheinend derbe, monokline Prismen, ähnlich den Feldspatkrystallen, denen aber auch zarte langgestreckte Prismen beigemischt sind, und besitzt den Schmelzpunkt 120 bis 121°. Sie wird von konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe gelöst. Ausbeute an Rohprodukt 35 bis 40%.

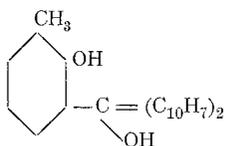
0.1085 g Substanz gaben 0.3281 g CO_2 und 0.0625 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2$
C	82.47	82.76
H	6.45	6.21

Klages¹ weist darauf hin, daß man aus einem tertiären Alkohol durch Anwendung eines Überschusses RMgBr schon während der Bildung Wasser abspalten kann, da dieser wasserentziehend wirkt; doch entstand in diesem Falle auch bei Anwendung von 5 Molen C₆H₅MgBr auf 1 Mol Ester auch nur der tertiäre Alkohol, wie durch den Mischschmelzpunkt 120° bewiesen wurde. Auch der Versuch, aus dieser Verbindung durch 1½ständiges Erhitzen auf 125° einen ungesättigten Körper zu erhalten, mißlang, da aus der dunkelbraunen Schmelze neben unverändertem Ausgangsmaterial nur eine zähe Schmiere erhalten wurde, die nicht weiter gereinigt werden konnte.

3-Methyl-2-oxy-1-(di- α -naphtylmethanol)-benzol.



Die Grignard'sche Mischung wurde hier mit α -Naphtylbromid ebenso angesetzt wie bei dem eingangs erwähnten Körper mit Äthylbromid. Um die Reaktion in Gang zu bringen, war es nötig, der Lösung 1 bis 2 g Jod zuzufügen und anzuwärmen. Die hierauf einsetzende kräftige Reaktion wird zweckmäßig durch Eiskühlung gemäßigt, da auf diese Art weniger Dinaphtyl und Naphtalin gebildet wird. Nach Beendigung der Reaktion wurde 1 Mol Kresotinsäuremethylester zugetropft und dann wie vorhin verfahren. Bei der Wasserdampfdestillation gingen 50 % des angewandten Naphtylbromids als reines Naphtalin über. Daher betrug die Ausbeute nur 10 % der Theorie. Die schließlich hinterbleibende klebrige braune Masse wurde wiederholt mit Schwefelkohlenstoff und Ligroin gewaschen, bis der Körper als graues, sandiges Pulver zurückblieb. Nun wurde er in heißem Chloroform gelöst und fraktioniert mit Alkohol

¹ Berl. Ber., 35, 2640 (1902).

gefällt. Man erhält auf diese Weise farblose Krystalle von nachstehender Form:



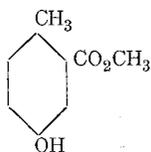
die häufig mit den Spitzen verwachsen sind und bei 214° unter Gelbfärbung schmelzen. Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, wenig in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ihre Lösung ist an der Luft ziemlich unbeständig und färbt sich nach kurzem Erwärmen braun.

0·1035 g Substanz gaben 0·3276 g CO₂ und 0·0518 g H₂O.

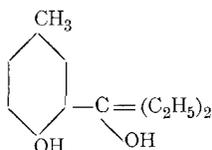
In 100 Teilen

	Gefunden	Berechnet für C ₂₈ H ₂₂ O ₂
C	86·34	86·15
H	5·60	5·64

p-Kresotinsäuremethylester.



Beim Erhitzen der in Methylalkohol gelösten Säure mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man diese schon von Pinner und von Guillaumin (l. c.) beschriebene Verbindung. Da der entstehende Ester in Methylalkohol wenig löslich ist, scheidet er sich fast vollständig ab und kann nach dem Erkalten direkt im Scheidetrichter abgetrennt, dann getrocknet und rektifiziert werden. Die Gewinnung von Ester und unveränderter Säure aus der im Scheidetrichter verbleibenden Flüssigkeit ist nicht lohnend. Der bei 242° siedende Ester ist eine ölige, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Ausbeute an reinem Ester 80% der Theorie.

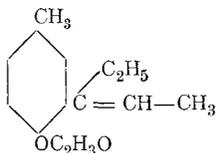
5-Methyl-2-oxy-1-diäthylmethanolbenzol.

Das aus 4 Molen C_2H_5MgBr und 1 Mol *p*-Kresotinsäuremethylester in ätherischer Lösung gewonnene Reaktionsprodukt wurde nach dem Lösen in verdünnter Kalilauge und Fällen mit Kohlensäure aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und schied sich hierbei in flachen, langgestreckten Blättern, häufig mit an den Enden abgerundeten Ecken ab, die bei 81 bis 82° schmelzen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 80⁰/₀.

0·1057 g Substanz gaben 0·2870 g CO_2 und 0·0902 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_2$
C	74·05	74·23
H	9·55	9·3

5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-äthylpropen-1-)benzol.

Dieser Körper war wie der entsprechende der *o*-Reihe erhalten worden, indem der obige tertiäre Alkohol durch fünfstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat behandelt wurde. Die beim Erkalten erstarrende Masse wurde nach dem Lösen in Wasser neutralisiert, ausgeäthert und nach dem Trocknen destilliert. Siedepunkt 138 bis 139° (12 mm). Die Verbindung bildet eine

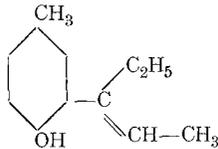
ölige, eigenartig riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft gelb färbt und Brom- sowie alkalische Kaliumpermanganatlösung entfärbt. Ausbeute an reinem Produkt 80% der Theorie.

0·1044 g Substanz gaben 0·2940 g CO₂ und 0·0765 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₈ O ₂
C	76·80	77·06
H	8·20	8·26

5-Methyl-2-oxy-1-(1-äthylpropen-1-)benzol.



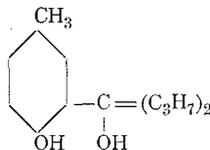
Das ebenerwähnte Acetat wurde auf dieselbe Art verseift wie das entsprechende der *o*-Reihe. Die entstandene ungesättigte Verbindung ging als farbloses, angenehm riechendes Öl bei 116 bis 119° (10 mm) über. Ausbeute an reiner Substanz 30% der Theorie.

0·1047 g Substanz gaben 0·3140 g CO₂ und 0·0874 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O
C	81·79	81·82
H	9·34	9·09

5-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol.



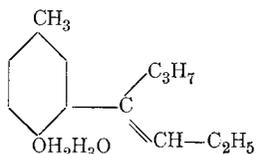
C_3H_7MgBr und Ester wurden zur Reaktion gebracht, durch Lösen in verdünnter Kalilauge und Fällen mit Kohlensäure gereinigt und aus verdünntem Alkohol oder Benzin (Siedepunkt 80 bis 90°) umkrystallisiert und so in farblosen, breiten Nadeln vom Schmelzpunkte 84 bis 85° erhalten. Die Ausbeute betrug 80% der Theorie an Rohprodukt.

0·1045 g Substanz gaben 0·2908 g CO_2 und 0·0941 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_2$
C	75·90	75·64
H	10·07	10·0

5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-propylbuten-1)benzol.



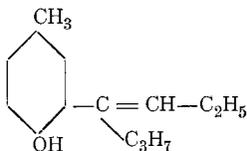
Die in üblicher Art ausgeführte Acetylierung des obigen tertiären Alkohols führte auch hier zu dem erwarteten Acetat, dessen Doppelbindung durch $KMnO_4$ - und Bromlösung nachgewiesen wurde. Es bildet eine eigenartig riechende, wasserklare, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkte 150 bis 152° (12 mm). Die Ausbeute an reinem Produkt war 78%.

0·1020 g Substanz gaben 0·2909 g CO_2 und 0·0806 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_2$
C	77·78	78·05
H	8·84	8·94

5-Methyl-2-oxy-1-(1-propylbuten-1)benzol.



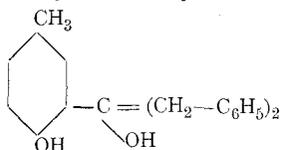
Beim Verseifen des Acetats mit alkoholischer Kalilauge entstand diese ungesättigte Verbindung in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit vom Schmelzpunkte 136 bis 138° (11 mm). Ausbeute an reinem Produkt 80% der Theorie.

0·1055 g Substanz gaben 0·3174 g CO₂ und 0·0924 g H₂O.

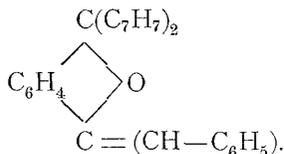
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₂₀ O
C	82·05	82·35
H	9·80	9·80

5-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol.



Aus 4 Molen C₆H₅CH₂·Mg·Cl wurde diese Verbindung in der üblichen Weise hergestellt, durch Wasserdampfdestillation vom Dibenzyl befreit, aus Alkohol umkrystallisiert und so in derben farblosen Krystallkörnern gewonnen. Schmelzpunkt 111 bis 112°. Die Tatsache, daß in diesem Falle selbst bei Anwendung eines Überschusses an Grignard-Reagens nur der tertiäre Alkohol erhalten wurde, bildet eine Stütze für die Behauptung von Klages und Heilmann,¹ daß dem C₇H₇MgCl nicht die wasserabspaltende Kraft des CH₃MgJ innewohnt, was auch durch andere Versuche² erhärtet wird. Dagegen beobachtete Yuji Shibata³ bei der Einwirkung von C₇H₇MgCl auf Phtalsäureester die direkte Bildung von



¹ Berl. Ber., 37, 448 (1904).

² H. Kaufmann und Ad. Grombach, Berl. Ber., 38, 794 (1905); J. Houben und A. Hahn, Berl. Ber., 41, 1584 (1908).

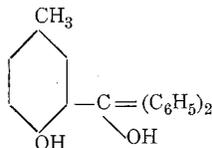
³ Soc., 95, 1449 (1909).

0·1070 g Substanz gaben 0·3258 g CO₂ und 0·0670 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₂₂ O ₂
C	83·04	83·02
H	7·00	6·92

5-Methyl-2-oxy-1-diphenylmethanolbenzol.



Auf dieselbe Weise wie bei dem isomeren Ester wurde dieser Körper aus 1 Mol Ester und 3 Molen C₆H₅MgBr bereitet, durch Wasserdampfdestillation gereinigt und aus verdünntem Alkohol, Aceton + Wasser oder Chloroform + + Benzin (Siedepunkt 80 bis 90°) umkristallisiert. Die schönen, farblosen Krystalle von nachstehender Gestalt



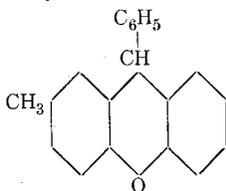
besitzen den Schmelzpunkt 166 bis 167° und geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine Orangefärbung. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 70%.

0·1048 g Substanz gaben 0·3171 g CO₂ und 0·0587 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ O ₂
C	82·52	82·76
H	6·27	6·21

7-Methyl-9-phenylxanthen.



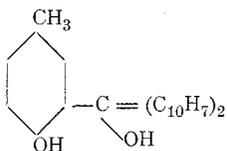
Erhitzt man die Substanz auf die Schmelztemperatur, so zersetzt sie sich unter Blasenwerfen und Braunfärbung. Die wieder erstarrte Schmelze wurde in Chloroform gelöst, filtriert und nach Zusatz von wenig Benzin (Siedepunkt 80 bis 90°) im Vakuum in der Kälte eingeeengt, da der Körper beim Erwärmen sich leicht braun färbt, hierauf die Mutterlauge abfiltriert. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges wurde die Verbindung in weißen mikroskopischen Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 145° besitzen. Da die Verbindung aus der vorigen nach der Analyse durch Wasserabspaltung entstanden ist und wegen ihrer Farblosigkeit eine chinoide Struktur ausgeschlossen erscheint, ist sie als Xanthenderivat anzusehen.

0·1081 g Substanz gaben 0·3486 g CO₂ und 0·0567 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ O
C	87·95	88·23
H	5·87	5·88

5-Methyl-2-oxy-1-di- α -naphtylmethanolbenzol.



Die Einwirkung von α -Naphtylmagnesiumbromid auf den Ester geschah in der früher beschriebenen Weise. Der durch Wasserdampfdestillation von großen Mengen Naphtalin gereinigte Körper wurde mit Petroläther (Siedepunkt 80 bis 90°) mehrmals ausgekocht und aus einem Gemisch von CHCl₃ und Petroläther durch Einengen im Vakuum in der Kälte und Abfiltrieren der Mutterlauge umkrystallisiert. Die Lösungen des Körpers färben sich beim Stehen an der Luft, besonders

rasch in der Wärme, rotbraun. Bei 184° schmilzt die Verbindung unter Zersetzung. Sie bildet mikroskopische Krystalle und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, verhältnismäßig am besten in CS_2 , CHCl_3 , Äther, Alkohol, Aceton, in Eisessig unter Rotfärbung.

0·1017 g Substanz gaben 0·3212 g CO_2 und 0·0526 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$
C	86·22	86·15
H	5·79	5·64

Endlich bleibt mir noch die angenehme Aufgabe, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, für das Interesse und die tatkräftige Unterstützung, die er meiner Arbeit angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank auszudrücken.