

Über die Oxydation von Phenolen mit Diacylperoxyden.

(Beitrag zum Mechanismus der Bleitetraacetatoxydation der Phenole.)

Von
F. Wessely und E. Schinzel.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

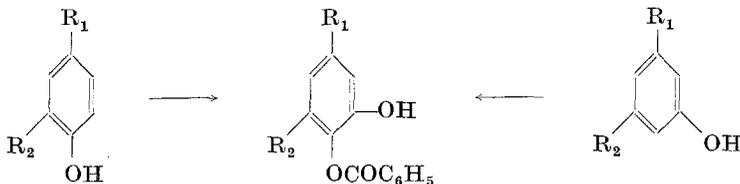
Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Febr. 1953.)

Es wird die Einwirkung von Diacetyl- und Dibenzoylperoxyd auf Mesitol untersucht. Die Reaktionsprodukte sind vom Lösungsmittel abhängig. Ein Teil von ihnen läßt sich ohne Zwang durch einen radikalischen Mechanismus erklären. Dieser wird deshalb auch für die PbTA-Oxydation des Mesitols als wahrscheinlichster in Betracht zu ziehen sein.

In einer Reihe von Untersuchungen haben wir die Oxydation von Phenolen mit Pb-tetraacetat (PbTA) beschrieben¹. Diese Arbeit befaßt sich mit der Einwirkung von Diacylperoxyden auf diese Körperklasse, weil wir so hofften, Material für die Beurteilung des Mechanismus der erstgenannten Reaktion beibringen zu können. Es kommen dafür zwei Möglichkeiten in Betracht: 1. ein unpolarer-radikalischer und 2. ein polarer-ionischer Mechanismus.

Stanley L. Cosgrove und William A. Waters haben in 2 Arbeiten die Einwirkung von Benzoylperoxyd auf verschiedene Phenole in siedendem CHCl_3



¹ F. Wessely, G. Lauterbach und F. Sinwel, Mh. Chem. **81**, 811 (1950). — F. Wessely und F. Sinwel, *ibid.* **81**, 1055 (1950). — F. Wessely, J. Kotlan und F. Sinwel, *ibid.* **83**, 902 (1952). — F. Wessely und J. Kotlan, *ibid.* **84**, 291 (1953).

untersucht. Aus Phenol, den isomeren Kresolen, 2,4-Dimethylphenol und 3,5-Dimethylphenol wurden die Monobenzoate von Brenzcatechinderivaten erhalten². 2,6-Dimethylphenol lieferte das 3,5,3',5'-Tetramethyldiphenochinon und Mesitol das Benzoat des 2,4,6-Trimethyl-p-chinols neben einer Spur von 3,5,3',5'-Tetramethylstilbenchinon³. Die englischen Autoren erklären die Bildung der von ihnen erhaltenen Reaktionsprodukte durch einen Radikalmechanismus.

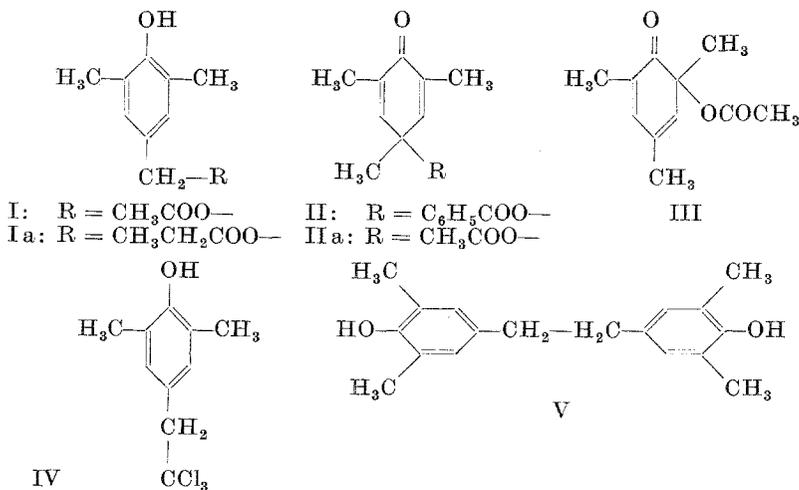
Als Phenol haben wir das *Mesitol* untersucht, da bei ihm die Reaktion mit PbTA einheitlich unter Verbrauch von einem Mol und Bildung der Acetate des 2,4,6-Trimethyl-o-chinols bzw. -p-chinols abläuft.

Es wurde dieses Phenol der Einwirkung von I.) Diacetylperoxyd und II.) Dibenzoylperoxyd in verschiedenen Lösungsmitteln unterworfen: A. in Eisessig, B. in Propionsäure, C. in Chloroform, D. in Tetrachlorkohlenstoff.

Die Zersetzung der Diacylperoxyde wurde durch Erhitzen auf 61 bis 78° während 12 bis 38 Stdn. erreicht. Die Reaktion verläuft wegen der langsamen thermischen Spaltung der Diacylperoxyde unverhältnismäßig langsamer als die Oxydation des Mesitols mit PbTA, die, wie früher beschrieben, schon nach 3 bis 5 Min. beendet ist. Wir haben keine quantitative Analyse der bei der Reaktion gebildeten Gase durchgeführt, nur in einigen Fällen qualitativ auf CO₂ geprüft.

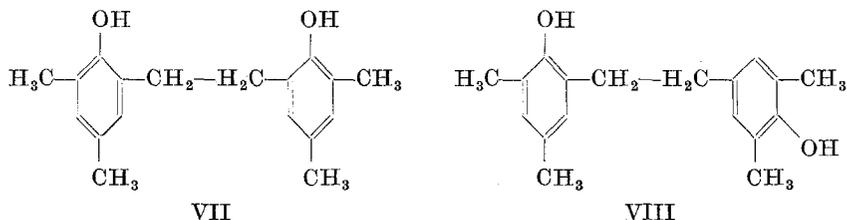
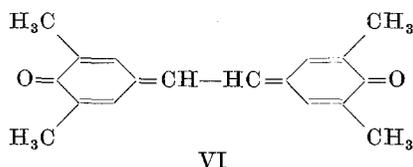
Die näheren Angaben über die Aufarbeitung der Reaktionsgemische und die für den Konstitutionsbeweis der Reaktionsprodukte notwendigen Versuche sind im exper. Teil enthalten. Hier wollen wir nur die erhaltenen Reaktionsprodukte angeben und Möglichkeiten für ihre Bildung diskutieren.

Formelübersicht.



² J. Chem. Soc. London 1949, 3189.

³ J. Chem. Soc. London 1951, 388.



Reaktionsprodukte in Eisessig.

Als *Hauptreaktionsprodukt* erhielten wir mit *Diacetylperoxyd* in 80- bis 90%iger Ausbeute eine bei 76° schmelzende Verbindung der Mol.-Formel $C_{11}H_{14}O_3$. Sie ist also mit den Acetaten des o- bzw. p-2,4,6-Trimethylchinols isomer. Die Mischprobe ergab aber eindeutig die Nichtidentität. Katalytische Hydrierung liefert unter Verbrauch von 1 Mol Wasserstoff Mesitol und Essigsäure. Bei der Behandlung der fraglichen Verbindung mit 0,1 n Lauge in wäßrig-alkohol. Lösung bei Zimmertemp. tritt Verseifung ein und es ließ sich ein neutraler Stoff vom Schmp. 97 bis 103° isolieren. Bei der Durchsicht der Literatur stießen wir auf das *4'-Acetoxy-mesitol* (I), $C_{11}H_{14}O_3$, dessen Schmp. mit 76° angegeben ist. Die Mischprobe dieser Substanz mit unserem Produkt ergab deren Identität. Die daraufhin mit synthetisch hergestelltem 4'-Acetoxy-mesitol durchgeführte katalytische Hydrierung und Behandlung mit verd. Alkali, Reaktionen, die bisher noch nicht durchgeführt worden waren, ergaben dieselben Ergebnisse, wie bei unserer Verbindung. Ein *Chinolacetat* konnten wir bisher noch nicht in Substanz fassen. Versuche, sein Vorkommen im Reaktionsgemisch durch katalytische Hydrierung und Bildung von Mesitol nachzuweisen, konnten keine Aussage erlauben, da ja auch I dabei in Mesitol umgewandelt wird, aber auf Grund des UV-Spektrums des Reaktionsgemisches (Abb. 1), das beim Absorptionsmaximum des Acetats des 2,4,6-Trimethyl-o-chinols (bei 310 $m\mu$) eine gegen das Spektrum von I deutliche Abflachung ergibt, glauben wir auf das Vorliegen des Chinolacetats schließen zu dürfen. Ferner kann man auch die Bildung des 4'-Acetoxy-mesitols (I) als *indirekten Beweis* für das primäre Entstehen der Acetate des 2,4,6-Trimethyl-o- und -p-chinols werten, denn diese Verbindungen lagern sich, wie wir gefunden haben, durch Erhitzen in Eisessig, also unter den Bedingungen, die bei der Bildung des 4'-Acetoxy-mesitols (I) eingehalten

werden, in diese Verbindung um. Als weiteres Reaktionsprodukt fanden wir bei einer geeigneten Aufarbeitung in geringer Menge ein saures Produkt der Formel $C_{11}H_{14}O_3$ vom Schmp. 180° (Sintern ab 178°), dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Bei der Einwirkung von *Dibenzoylperoxyd* konnten wir als zunächst unerwartetes *Reaktionsprodukt ebenfalls I* fassen. Wir erwarteten nämlich das *Benzoat des 2,4,6-Trimethyl-p-chinols (II)*, das, wie schon *W. A. Waters*³

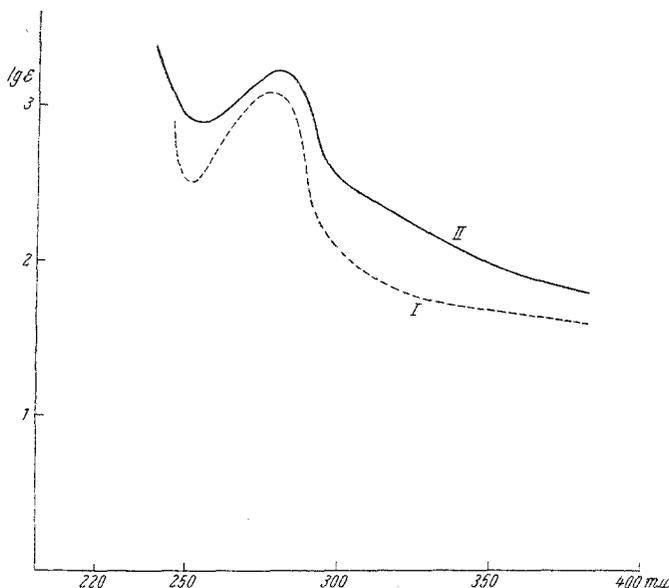


Abb. I. UV-Absorptionsspektrum (in Alkohol).
I: (---) reines 4¹-Acetoxy-mesitol. II: (—) rohes Reaktionsgemisch.

gefunden hat, bei der Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf Mesitol in Chloroform entsteht. Es ist auch bei unseren Versuchen anzunehmen, daß dieser Stoff II primär entsteht, denn besondere Versuche zeigten, daß er beim Erwärmen mit Eisessig auf 65° durch 20 Stdn. quantitativ in I übergeht. Außerdem erhielten wir noch das Acetat des 2,4,6-Trimethyl-p-chinols in geringer Menge.

Reaktionsprodukte in Propionsäure.

Bei der Einwirkung von *Diacetylperoxyd* erhielten wir ein Substanzgemisch, aus dem sich neben unverändertem Mesitol kleinere Quantitäten 4¹-Propioxy-mesitol (*Ia*) rein isolieren ließen. Vermutlich liegt daneben noch das 4¹-Acetoxy-mesitol (I) vor, dessen Abtrennung von *Ia* aber

große Schwierigkeiten macht. Auch hier entsteht Ia aus dem Acetat des 2,4,6-Trimethyl-o- bzw. -p-chinols als Primärprodukt, denn ersteres lagert sich beim Erhitzen in Propionsäure in Ia um.

Reaktionsprodukte in Chloroform.

Hier entsteht ein noch komplizierteres Reaktionsgemisch. Es ist komplexer und anders zusammengesetzt als es *St. L. Cosgrove* und *W. A. Waters*³ bei der Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Mesitol im gleichen Lösungsmittel erhalten haben. Sie fanden, was wir bestätigen können, 90% des Benzoats des 2,4,6-Trimethyl-p-chinols (II) neben sehr wenig der Verbindung VI. Wir erhielten mit *Diacetylperoxyd* neben unverändertem Mesitol 5% des *Acetats des 2,4,6-Trimethyl-o-chinols (III)*. In 25%iger Ausbeute, also als Hauptreaktionsprodukt, entsteht ein in weißen Nadeln kristallisierender Stoff der Formel $C_{10}H_{11}OCl_3$, dem nach den Abbaureaktionen, die im exper. Teil genauer beschrieben sind, die Konstitution IV des bisher unbekanntes *4'-Trichlormethyl-mesitols* zukommt. Die Gegenwart einer $-CCl_3$ -Gruppe wurde durch Reaktion mit Dimethylanilin bei Gegenwart von wasserfreiem $ZnCl_2$, die zu einem tiefblauen Farbstoff führt, wahrscheinlich gemacht. Die CCl_3 -Gruppe kann nicht direkt an den Kern gebunden sein, da energische Behandlung mit *Alkali die 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzoessäure* liefert. Nach manchen fehlgeschlagenen Versuchen, die Cl-Atome gegen Wasserstoff zu ersetzen, gelang uns dies mit Zink und Eisessig. Als Reaktionsprodukt erhielten wir *2,6-Dimethyl-4-äthyl-phenol*, womit die Konstitution von IV eindeutig bewiesen ist. Dann fanden wir noch in zirka 6%iger Ausbeute einen Stoff der Formel $C_{18}H_{22}O_2$, der nach seinem Schmp. 168° mit dem *4,4'-Dioxy-3,3',5,5'-tetramethyl-diphenyl-äthan (V)* identisch sein konnte. Wir haben diese Verbindung durch Hydrierung des nach *C. W. Porter* und *F. H. Thurber*⁴ aus Mesitol durch Oxydation mit Ag_2O erhaltenen Tetramethylstilbenchinons VI dargestellt. Die so erhaltene Verbindung vom Schmp. 168° zeigte im Gemisch mit unserer Verbindung keine Depression. Einen in Äther schwer löslichen, nur in sehr kleiner Menge in roten Kristallen anfallenden Stoff hielten wir ursprünglich für reines *Stilbenchinon (VI)*. Dies kann aber nicht der Fall sein, da bei seiner katalytischen Reduktion neben V noch andere Substanzen entstehen. Die rote Substanz ist also sicher ein Gemisch, in dem etwas VI enthalten ist.

Mit *PbTA* verläuft in $CHCl_3$ die Reaktion wesentlich einfacher, denn wir fanden in 91%iger Ausbeute nur das Acetat des 2,4,6-Trimethyl-o-chinols.

⁴ J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1194 (1921).

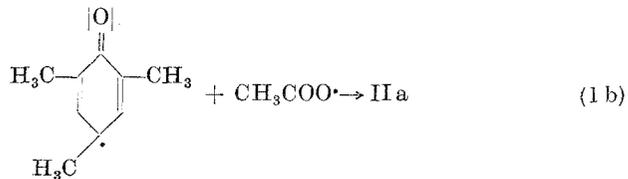
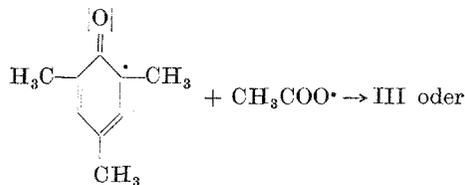
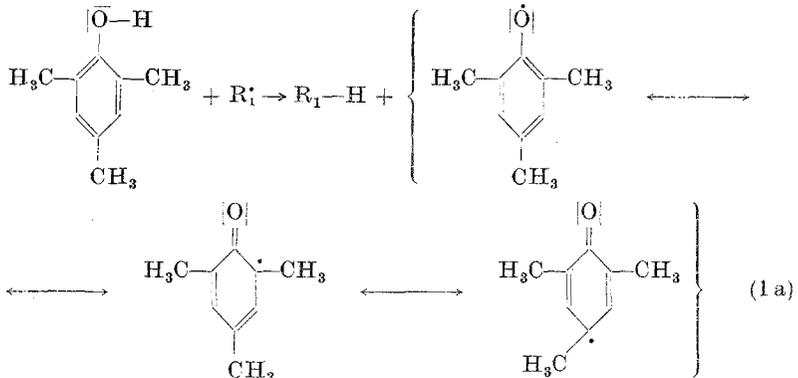
Reaktionsprodukte in Tetrachlorkohlenstoff.

Bei der Einwirkung von Diacetylperoxyd erhielten wir im wesentlichen die *gleichen* Reaktionsprodukte wie in *Chloroform*. Es fehlt der ätherschwerlösliche, rote Stoff und in den Ausbeuten der anderen Reaktionsprodukte bestehen geringe Differenzen (10% III, 25,5% IV und 8% V).

Reaktionsmechanismus.

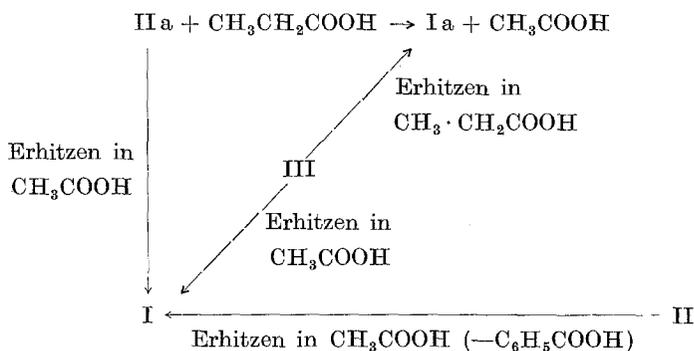
Die *Erklärung des Reaktionsmechanismus*, der wir uns jetzt zuwenden wollen, macht für manche der entstandenen Produkte keine Schwierigkeiten.

Die Bildung der Chinolacetate IIa bzw. III kann durch einen radikalischen Mechanismus erklärt werden, wie er in den Gl. (1a) und (1b) wiedergegeben ist.



Dieser Reaktionsablauf wird auch von *St. L. Cosgrove* und *W. A. Waters*³ für die Bildung von II bei der Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Mesitol angenommen. Ob in unserem Fall in der Reaktionsstufe (1a)

das Acetoxyradikal $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ oder das Methylradikal wirksam sind, muß zunächst unentschieden bleiben. Die Bildung von I kann nach den oben mitgeteilten Ergebnissen durch eine Umlagerung des primär entstandenen o- oder p-Chinolacetats IIa bzw. III erklärt werden. Und ähnlich wie I aus II, IIa und III durch Erhitzen in Eisessig entsteht, kann sich Ia aus primär gebildetem IIa oder III durch die Einwirkung der Propionsäure bilden.



Wie allerdings im einzelnen diese Umlagerung verläuft, können wir nicht angeben. In diesem Zusammenhang ist die Tatsache erwähnenswert, daß II sich beim Erhitzen in Toluol nicht verändert, es ist also keine reine thermische Umlagerung, sondern der Eisessig ist wesentlich an der Reaktion beteiligt.

Da also mit den Diacylperoxyden, vor allem mit Diacetylperoxyd, die Bildung des 2,4,6-Trimethyl-o- bzw. -p-chinols nachgewiesen ist, glauben wir dies auch als *Beweis für einen Radikalmechanismus der PbTA-Oxydation* werten zu können. Dazu ist eine Spaltung des PbTA nach folgendem Schema anzunehmen:



Bei der Oxydation mit diesem Stoff, bei dem wir nie eine Gasentwicklung beobachtet haben, ist als dehydrierendes Agens das Acetoxyradikal anzunehmen, das dann nach (1a) und (1b) die Bildung der Chinolacetate IIa bzw. III bewirkt^{5a}.

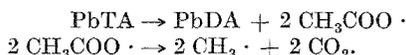
Die Möglichkeit einer homolytischen Spaltung der Pb—OOCCH₃-Bindung erscheint auch durch Befunde von *Fieser*⁵ sichergestellt, der gezeigt hat, daß bestimmte Chinone der Naphthalinreihe bei der Behandlung mit PbTA methyliert werden, z. B.:

⁵ L. F. Fieser und F. C. Chang, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2043 (1942).

^{5a} Anmerkung bei der Korrektur: Eben kam eine Arbeit von J. P. Cordner und K. H. Pausacker (J. Chem. Soc. London **1953**, 102) zu unserer Kenntnis, in der die PbTA-Oxydation der Phenole ebenfalls durch einen Radikalmechanismus erklärt wird, der sich nur in Einzelheiten von dem von uns vorgeschlagenen unterscheidet.



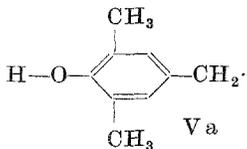
Zur Erklärung dieser eigentümlichen Methylierungsreaktion muß die Bildung von Methylradikalen angenommen werden, die sich folgend bilden:



Diese Formulierung wird durch den Befund gestützt, daß die gleiche Methylierungsreaktion mit Diacetylperoxyd eintritt⁶.

Wenn wir zu den mit *Diacetylperoxyd* erhaltenen Stoffen zurückkehren, so gibt es für die *Bildung von IV* mehrere Reaktionsmöglichkeiten, deren eine als wahrscheinlichste anzugeben, nur willkürlich sein kann, so daß wir hier von einer Wiedergabe absehen. Sicher ist, daß sich IV nicht aus IIa und III durch Einwirkung von Chloroform bilden kann, da diese beiden Verbindungen beim Erhitzen in CHCl_3 unverändert bleiben.

Die *Bildung von V* wäre am einfachsten durch eine Dimerisierung des Radikals Va zu erklären. Nun ist es aber fraglich, ob sich ein solches *direkt* aus Mesityl und Diacetylperoxyd in Chloroform bildet, weil der Angriff wohl primär an der phenolischen Hydroxylgruppe eintreten wird. Das folgt aus Versuchen mit dem *Methyläther des Mesityls*,



der mit Diacetylperoxyd in Lösung nicht reagiert. Wohl tritt eine Reaktion ein, wenn man den Mesitylmethyläther als Lösungsmittel für das Diacetylperoxyd verwendet. Neben viel unverändertem Ausgangsmaterial erhält man als Reaktionsprodukt ein öliges Stoffgemisch, aus dem sich bei längerem Stehen Kristalle abscheiden, die nach einer Reinigung bei 97° schmelzen. Entmethylierung dieser Verbindung mit HBr lieferte eine kristallisierte Verbindung der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$, die nach Schmp. 166° und Mischschmp. mit dem von *K. Fries* und *E. Brandes*⁷ beschriebenen *o,o'*-Dioxydimesityl (VII) identisch ist. Wir haben auch die Entmethylierung des öligen, rohen Reaktionsproduktes durchgeführt in der Hoffnung, daß sich die Phenole leichter trennen lassen würden. Dies gelang nicht. Es ist aber nach der Analyse eines solchen Entmethylierungsproduktes, die auf die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ stim-

⁶ *L. F. Fieser* und *A. E. Oxford*, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 2061 (1942).

⁷ *Ann. Chem.* **542**, 48 (1939).

mende Werte lieferte, wahrscheinlich, daß in dem rohen Reaktionsprodukt ein Gemisch der Dimethyläther der Verbindungen V, VII und VIII vorliegt.

Es sind Versuche mit anderen Phenolen und Diacetylperoxyd im Gange, die teilweise ganz andere, unerwartete Reaktionsprodukte ergeben.

Experimenteller Teil.

Diacetylperoxyde: Das bei den Versuchen verwendete Diacetylperoxyd wurde nach der von *M. S. Kharasch*⁸ verbesserten Vorschrift von *St. Gambarjan*⁹ dargestellt. Die quantitative Bestimmung des Peroxyds durch jodometrische Titration erfolgte in der von *V. R. Kokatnur* und *M. Jelling*¹⁰ angegebenen Weise.

Das im Handel befindliche, „mit 25% Wasser befeuchtete“ Benzoylperoxyd haben wir durch Umkristallisieren aus Chloroform-Äthanol und Trocknen im Vak. vom Wasser befreit.

Mesitol: Das verwendete Mesitol haben wir durch Nitrierung, katalytische Reduktion mit Hilfe von *Raney*-Nickel, Diazotierung und durch Verkochen des Diazoniumsalzes aus dem Mesitylen¹¹ gewonnen.

Lösungsmittel: Der angewendete Eisessig wurde mit CrO_3 gekocht und über eine Kolonne scharf fraktioniert. Das Chloroform haben wir durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Destillation über P_2O_5 wasserfrei gemacht. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde über CaCl_2 getrocknet und über P_2O_5 abdestilliert.

I. Einwirkung von Diacetylperoxyd auf Mesitol.

A. In Eisessig.

Die Lösung von 6,8 g Mesitol (= 0,05 Mole) und 5,9 g Diacetylperoxyd (= 0,05 Mole) in 125 ml Eisessig wurde $14\frac{1}{2}$ Stdn. auf 63 bis 65° erhitzt. Das nach dem Erhitzen noch unverbrauchte Diacetylperoxyd (0,316 g) wurde durch Titration¹⁰ bestimmt, die Reaktionslösung in eine Hydrierente überführt und unter Verwendung von 0,09 g Pd-Mohr das Peroxyd aushydriert. Nach Aufnahme der für das Peroxyd berechneten Wasserstoffmenge wurde die Hydrierung abgebrochen, der Katalysator abfiltriert, der Eisessig auf zirka 10% der ursprünglichen Menge im Vak. abgedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung entsäuerten wir gründlich mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, die nachher nicht weiter untersucht wurde.

Das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende gelbe Öl, dessen Gesamtmenge zirka 7,9 g betrug, wurde der Destillation unterworfen. Bei 0,2 Torr sublimiert bei einer Badtemp. bis 90° ein kleiner Vorlauf, bestehend aus unverändertem Mesitol, über. Die Hauptmenge des Öles ließ sich bei 110 bis 130° unter Verfärbung übertreiben und erstarrt leicht zu einer rötlich gefärbten Kristallmasse A. Aus dem in geringer Menge vorliegenden, schwer flüchtigen Rückstand ließ sich bei 180° und 0,05 Torr sehr wenig

⁸ J. Org. Chem. **10**, 394 (1945).

⁹ Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 4003 (1909).

¹⁰ J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1432 (1941).

¹¹ Organic Syntheses, Col. Vol. I, p. 341 (1948).

einer gelb gefärbten, nadelförmigen Substanz gewinnen, die nicht näher untersucht wurde. Diese Verbindung dürfte nicht ein direktes Einwirkungsprodukt von Diacetylperoxyd auf Mesitol sein, sondern ein thermisches Umwandlungsprodukt der Verbindung I.

Nach dem Umkristallisieren von A, das in einer Ausbeute von 80% d. Th. anfiel, aus Äther-Petroläther (1:2) wurden weiße Kristalle der Verbindung I vom Schmp. 76° (Sintern ab 74°) gewonnen¹².

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68,00, H 7,26. Gef. C 68,58, H 7,34.

Die Verbindung ist in Äther, Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser und Petroläther schwer löslich.

Die *Konstitution der Verbindung I* wurde durch Vergleich mit einem synthetisch dargestellten Produkt sichergestellt. Das *4¹-Oxy-mesitol* erhielten wir auf folgendem Wege:

0,450 g des 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzaldehyds¹³ (= 0,003 Mole) wurden in 15 ml absol. Äther gelöst und unter ständigem Umschütteln tropfenweise einer Lösung von 0,35 g $LiAlH_4$ in 50 ml absol. Äther zugesetzt. Anschließend wurde $\frac{1}{2}$ Std. am Rückfluß gekocht, in der üblichen Weise mit Wasser zersetzt und aufgearbeitet. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther erhielten wir 0,38 g, das sind 84% d. Th., des *4¹-Oxy-mesitols* vom Schmp. 103° (Sintern ab 95°).

Die *Acetylierung* führten wir nach *H. v. Euler, E. Adler, J. O. Cedwell* und *O. Törnngren*¹⁴ durch. Der Mischschmp. dieser Verbindung mit unserem Reaktionsprodukt (I) ergab keine Depression.

Die *Verbindung I* wird von verd. Lauge sehr leicht unter Abspaltung von Essigsäure *verseift*: 0,194 g (= 0,001 Mole) der analysenreinen Substanz (Schmp. 76°) wurden in 10 ml Alkohol gelöst, mit Wasser bis zum Auftreten einer schwachen Trübung versetzt und unter den Bedingungen der Äquivalentgewichtsbestimmung organischer Säuren mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Die verbr. Laugenmenge entsprach einem Äquivalentgewicht von 211, gegenüber dem ber. Molgewicht von 194 für die Verbindung I. Der bei jedem einfallenden Tropfen der Maßlösung zunehmende und gegen das Ende der Titration koagulierende, amorphe Niederschlag wurde in Äther aufgenommen. Mit 1 n NaOH konnte der ätherischen Lösung eine Substanz vom Schmp. 103° (Sintern ab 90°) entzogen werden, die sich identisch mit dem *4¹-Oxy-mesitol* erwies. In der äther. Lösung hinterblieb eine geringe Menge eines gelben, teilweise kristallisierenden Öles, das wir nicht weiter untersucht haben.

Die *Verbindung I* ließ sich auch mit *katalytisch erregtem Wasserstoff* unerwarteterweise leicht in *Mesitol umwandeln*: 0,194 g I (1 Millimol), in 20 ml Alkohol gelöst, wurden unter Zusatz von 70 mg 10%iger Pd-Kohle in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Innerhalb von 90 Min. war die berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Nach der üblichen Aufarbeitung der Essigsäure enthaltenden Lösung wurde bei der Destillation in quantitativer Ausbeute reines Mesitol erhalten.

¹² Sämtliche Schmp. wurden im *Kofler-Apparat* mit Thermometerablesung bestimmt.

¹³ *L. Gattermann*, Ann. Chem. **357**, 313 (1907).

¹⁴ Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **15**, Nr. 11 (1941).

B. In Propionsäure.

Die Lösung von 4,1 g Mesitol (= 0,03 Mole) und 3,5 g Diacetylperoxyd (= 0,03 Mole) in 75 ml Propionsäure wurde 38 Stdn. auf 65 bis 67° erhitzt. Das noch unzerfallene Peroxyd, zirka 10% der ursprünglich eingesetzten Menge, haben wir in der unter A beschriebenen Weise durch katalytische Hydrierung zerstört. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vak. abgedampft und das zurückbleibende gelbe Öl in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung entsäuerten wir gründlich mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, die dann verworfen wurde.

Bei der Destillation des Ätherrückstandes konnten wir bei 0,2 Torr und einer Badtemp. bis 100° einen kleinen, aus unangegriffenem Mesitol bestehenden Vorlauf abtrennen. Die Hauptmenge des Öles ließ sich bei 110 bis 130° unter Verfärbung übertreiben. Als Destillationsrückstand erhielten wir eine größere Menge eines braunen, schwer flüchtigen Harzes.

Das zwischen 110 und 130° gewonnene Öl lieferte bei der katalytischen Hydrierung in Alkohol unter Verwendung von 10%iger Pd-Kohle in 75%iger Ausbeute *Mesitol*. Ferner wird dieses Öl so wie das in Versuch A beschriebene 4¹-Acetoxy-mesitol I von *verd. Lauge* angegriffen. Unter den dort beschriebenen Bedingungen erhielten wir ein Äquivalentgewicht von 228 gegenüber dem ber. Molekulargewicht von 208 für das entsprechende Propionat Ia.

Endlich ist es uns gelungen, durch Animpfen mit dem *Propionat des 4¹-Oxy-mesitols Ia*, das wir durch Umsetzung des 4¹-Brom-mesitols mit Na-Propionat in Propionsäure darstellten und das einen Schmp. von 38° (Sintern ab 32°) zeigte, einen kleinen Teil des Öles zur Kristallisation zu bringen. Die durch Abpressen auf Ton und gehärtetem Filterpapier von anhaftendem Öl befreiten Kristalle hatten einen Schmp. von 37° (Sintern ab 32°) und ergaben mit dem aus 4¹-Brom-mesitol gewonnenen Propionat keine Schmp.-Depression.

Umlagerung der Acetate des 2,4,6-Trimethyl-o- und p-chinols.

Bei dem Versuch, das Acetat des 2,4,6-Trimethyl-p-chinols IIa in Eisessig bei 65° umzulagern, wurden selbst nach 38 Stdn. nur 15% der Verbindung I isoliert. Beim Erhitzen von 0,15 g der Verbindung IIa in 5 ml Eisessig auf 110° konnten wir aber nach 17 Stdn. in praktisch quantitativer Ausbeute die Verbindung I isolieren.

Ebenso erhielten wir beim 20stünd. Erhitzen von 0,58 g 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat III in 10 ml Eisessig auf 110° in quantitativer Ausbeute die Verbindung I.

0,28 g des 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetats in 5 ml Propionsäure gelöst, wurden bei derselben Behandlung quantitativ in Verbindung Ia umgelagert.

C. In Chloroform.

Die Lösung von 6,8 g Mesitol (= 0,05 Mole) und 5,9 g Diacetylperoxyd (= 0,05 Mole) in 125 ml absol. Chloroform wurde 12 Stdn. am Wasserbad am Rückfluß gekocht. Die Lösung nahm leuchtend rote Farbe an. Nach dem Erkalten wurde mit ges. NaHCO_3 -Lösung bis zum Aufhören der CO_2 -Entwicklung ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abgetrieben. Das zurückbleibende, dunkelrote, zähe Öl wurde in 20 ml Äther aufgenommen, wobei es bisweilen sofort, manchmal nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank zur Ausscheidung eines dunkelroten, feinkristallinen Niederschlages A kam. Dieser fiel nur in sehr geringer Menge

an (zirka 50 mg) und wird im folgenden noch näher beschrieben werden. Die ätherische Lösung wurde durch Dekantation von diesem Stoff abgetrennt und das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende, rohe Öl im Vak. fraktioniert.

Bei 0,7 Torr und einer Badtemp. von 85 bis 120° gehen zirka 4,1 g eines gelben, leicht beweglichen Öles über (Hauptmenge bei 85 bis 90°), das beim Animpfen mit dem *Acetat des 2,4,6-Trimethyl-o-chinols III* und mehrtägigem Stehen im Eisschrank große, weiße Kristalle dieser Verbindung ausscheidet. Bei einem anderen Versuch haben wir diese Fraktion in Äther gelöst und zur Entfernung von phenolischen Produkten, vor allem von Mesityl, mit 1 n NaOH durchgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung ließ sich leicht durch Animpfen III in einer Ausbeute von 5% d. Th. erhalten.

Die *Hauptmenge der Fraktion 85 bis 120°* stellt *Mesityl* dar. Vielleicht ist auch noch etwas des *Acetats vom 2,4,6-Trimethyl-p-chinon IIa* enthalten, dessen Isolierung in Substanz uns aber auch mit chromatographischen Methoden nicht gelungen ist.

Eine weitere Fraktion ließ sich zwischen 120 und 140° (0,7 Torr) abtrennen, von der wir etwa 2 g, das sind 29% des Ausgangsmaterials gewinnen konnten. Die leicht kristallisierende Verbindung wurde in der Kälte in Petroläther gelöst, mit wenig Tierkohle geschüttelt und die Lösung auf ein kleines Volumen abgedampft. Es fielen weiße Kristallnadeln an, die nach mehrfachem Umlösen aus Petroläther bei 109° schmelzen (Sintern ab 107°). Die *Verbindung* besitzt die *Konstitution IV*. Endlich ließ sich aus dem dunkel gefärbten, zähen Rückstand der Destillation bei 160° (0,05 Torr) die *Verbindung V* absublimentieren, von der wir zirka 0,39 g, das sind 5,7% des Ausgangsmaterials, als Rohprodukt gewinnen konnten. Durch Behandeln mit Äther-Petroläther ließ sich diese von anhaftendem Öl befreien und durch nochmalige Sublimation reinigen. Schmp. 166° (Sintern ab 163°), V.

Konstitutionsbeweis der Reaktionsprodukte A, IV und V.

Reaktionsprodukt A: Der bei 216 bis 220° u. Zers. schmelzende rote Niederschlag wurde ohne weitere Reinigung der katalytischen Hydrierung unterworfen. 72 mg Substanz in 10 ml Eisessig suspendiert, zeigten unter Verwendung von 40 mg Pt-Mohr einen Wasserstoffverbrauch von 14,8 ml. Das braune Hydrierungsprodukt haben wir destilliert und bei 0,05 Torr und 130 bis 150° wenige farblose Nadeln erhalten, die nach 2maligem Umlösen aus Äther-Petroläther und nochmaliger Sublimation einen Schmp. von 162° (Sintern ab 153°) zeigten und im Gemisch mit Verbindung V keine Depression ergaben. Die Hauptmenge des Hydrierungsproduktes stellt aber ein sehr uneinheitliches, rotgelbes Kristallpulver dar (Schmp. 130 bis 206°), das sich bei 0,05 Torr und 190 bis 200° übersublimentieren ließ und mit dessen Konstitutionsermittlung wir uns wegen der kleinen Mengen nicht befaßt haben. Aus diesem Befund geht hervor, daß der rote Niederschlag ein Gemisch mehrerer Verbindungen sein dürfte, in dem in geringer Menge unter anderem das rote, von *St. Goldschmidt* und *H. Bernard*¹⁵ in seiner Konstitution bewiesene 3,5,3',5'-Tetramethyl-stilben-chinon VI vorliegt.

Verbindung V: Das nach einer Vorschrift von *C. W. Porter* und *F. H. Thurber*⁴ aus dem Mesityl durch Oxydation mit Ag₂O in Benzollösung erhaltene 3,5,3',5'-Tetramethyl-stilben-chinon (VI) haben wir in der oben angegebenen Weise katalytisch hydriert. Durch Sublimation des kristalli-

¹⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1963 (1923).

sierten Hydrierungsproduktes konnten wir bei 0,05 Torr und 120 bis 140° farblose Nadeln vom Schmp. 168° erhalten, die im Gemisch mit Verbindung V keine Schmp.-Depression ergaben. Zur weiteren Charakterisierung wurde V mit Pyridin und Essigsäureanhydrid in das Diacetat übergeführt, das aus Petroläther umgelöst einen Schmp. von 149° (Sintern ab 147°) zeigte. Die Mischung mit dem synthetischen Präparat ergab keine Depression des Schmp.

$C_{22}H_{26}O_4$. Ber. C 74,53, H 7,39. Gef. C 74,53, 74,56, H 7,03, 7,09.

Verbindung IV:

$C_{10}H_{11}OCl_3$. Ber. C 47,41, H 4,38, Cl 41,95.
Gef. C 47,44, 47,60, H 4,54, 4,44, Cl 42,12.

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Petroläther.

Mit Pyridin und Essigsäureanhydrid wurde eine Acetylverbindung vom Schmp. 124° (Sintern ab 123°) erhalten.

$C_{12}H_{13}O_2Cl_3$. Ber. Cl 36,00. Gef. Cl 35,33.

Die Acetylbestimmung nach *Wiesenberger* lieferte vermutlich wegen Abspaltung von HCl einen zu hohen Wert (ber. 14,56, gef. 20,58).

Durch Erwärmen der Verbindung IV mit *Dimethylamin* in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid entstand ein tiefblauer Farbstoff.

Versuche zur Überführung der CCl_3 -Gruppe in die COOH- oder COOR-Gruppe hatten trotz mancher Variation der Versuchsbedingungen keinen Erfolg.

Der folgende Versuch führte zu einer konstitutionell gesicherten Verbindung:

0,1 g der Verbindung IV wurde in 20 ml 1 n NaOH gelöst und 1 Std. über freier Flamme am Rückfluß erhitzt. Die in der Kälte gebildete klare Lösung scheidet beim Anheizen einen amorphem, farblosen Niederschlag aus, der sich beim längeren Erhitzen dunkel färbt. Nach dem Erhitzen wurde filtriert, in die Lösung CO_2 -Schnee eingetragen, $\frac{1}{2}$ Std. am Wasserbad erwärmt und ausgeäthert. Die äther. Lösung hinterläßt ein nicht näher untersuchtes braunes Öl. Der karbonatalkalischen Lösung konnte nach dem Ansäuern mit Äther eine farblose, kristallisierte, halogenfreie Substanz entzogen werden, die nach Sublimation und Umlösen aus Äther-Petroläther einen Schmp. von 217° (Sintern ab 215°) zeigte. Gereinigt fielen 0,010 g, das sind 15% d. Th., an.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65,04, H 6,07. Gef. C 64,90, H 6,26.

Der Mischschmp. mit der von *F. Wessely*, *K. Benedikt*, *H. Benger*, *G. Friedrich* und *F. Prüllinger*¹⁶ beschriebenen und durch Carboxylierung des 2,6-Dimethyl-phenols gewonnenen *4-Oxy-3,5-dimethyl-benzoessäure* ergab keine Depression. Ferner wurden die mit Hilfe von Diazomethan dargestellten *Methylester* vom Schmp. 130° (leichtes Sintern ab 122°) verglichen und als identisch befunden.

Versuche, die CCl_3 -Gruppe auf katalytischem Wege in die Methylgruppe überzuführen, hatten keinen Erfolg. Dies gelang erst auf folgendem Wege: 0,253 g der Verbindung IV (= 1 Millimol) wurden in 15 ml Eisessig gelöst, mit 1 g Zinkstaub und 3 ml konz. Salzsäure versetzt und $5\frac{1}{2}$ Stdn. über freier Flamme gekocht. Während der Reaktion wurde stündlich $\frac{1}{2}$ ml

¹⁶ Mh. Chem. 81, 1071 (1950).

konz. Salzsäure zugesetzt. Die vom Zinkstaub abdekantierte, klare Lösung wurde im Vak. auf zirka die Hälfte des Anfangsvolumens eingeeengt und mit festem NaHCO_3 neutralisiert. Das durch Extraktion mit Äther gewonnene, halogenfreie Reaktionsprodukt wurde der Destillation unterworfen. Bei einer Badtemp. von 75 bis 95° (0,8 Torr) ließen sich 0,046 g eines farblosen Öles übertreiben, das beim Animpfen mit dem nach *K. v. Auwers* und *W. Mauss*¹⁷ dargestellten *2,6-Dimethyl-4-äthyl-phenol* vom Schmp. 37° (Sintern ab 35°) in Form langer Nadeln erstarrte. Zur weiteren Identifizierung wurden beide Verbindungen mit Hilfe von Monochloressigsäure in ihre *Phenoxyessigsäurederivate* vom Schmp. 119° (Sintern ab 117°) übergeführt¹⁸; sie zeigten im Gemisch keine Schmp.-Depression.

D. In Tetrachlorkohlenstoff.

Unter Verwendung von 7,55 g Mesitol (= 0,055 Mole), 6,55 g Diacetylperoxyd und 125 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff wurde dieser Versuch ganz in der unter C angegebenen Weise durchgeführt. Das nach dem Abtreiben des Lösungsmittels im Vak. verbleibende Gemisch der Reaktionsprodukte wurde in 30 ml Äther aufgenommen, es schied sich aber trotz Animpfen und 14tägigem Stehen bei 0° C kein roter, feinkristalliner Niederschlag A wie bei den Versuchen in CHCl_3 aus.

Bei 0,7 Torr und 85 bis 105° konnten wir 5,89 g eines gelben, leicht beweglichen Öles erhalten, das nach der Entfernung der phenolischen Produkte, vor allem *Mesitol*, mit 1 n NaOH und Animpfen mit dem Acetat III 0,78 g (10% des Ausgangsmaterials) dieser Verbindung lieferte. Zwischen 120 bis 140° erhielten wir 1,9 g des rohen *4'-Trichlormethyl-mesitols IV*, das sind 25% des Ausgangsmaterials. Schließlich konnten aus dem Destillationsrückstand noch 0,6 g (8% des Ausgangsmaterials) des rohen *4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenyl-äthans V* gewonnen werden.

II. Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Mesitol.

A. In Eisessig.

Die Lösung von 4,0 g Mesitol (= 0,029 Mole) und 7,1 g Benzoylperoxyd (= 0,029 Mole) in 75 ml Eisessig wurde 20 Stdn. auf 65° erhitzt. Nach dieser Zeit war das eingesetzte Peroxyd vollständig zerfallen. Den Eisessig entfernten wir durch Abdampfen im Vak. Das zurückbleibende zähe Öl wurde in Äther aufgenommen und die äther. Lösung mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gründlich entsäuert. Die Bikarbonatlösung enthielt 7,1 g reiner Benzoesäure, das heißt, daß praktisch das gesamte eingesetzte Peroxyd in Benzoesäure umgewandelt wurde.

Das nach dem Trocknen und Abdampfen der Ätherlösung verbleibende, rötlichgelbe, zähe Öl haben wir durch Destillation gereinigt. Bei 0,3 Torr und einer Badtemp. von 100 bis 110° ließ sich eine geringe Menge eines gelben Öles übertreiben, das beim Animpfen mit dem Acetat des *2,4,6-Tri-methyl-p-chinols IIa* unreine Kristalle dieser Verbindung ausschied (Schmp. 35 bis 54°, Mischschmp. 35 bis 54°). Die Hauptmenge des Öles ließ sich unter Verfärbung bei 115 bis 135° überdestillieren und erstarrte beim Animpfen mit I zu einer rötlich gefärbten Kristallmasse. Es wurden

¹⁷ Ann. Chem. **460**, 240 (1928).

¹⁸ Organic Reagents for Organic Analyses, p. 43. London: Hopkin u. Williams Ltd.

4,55 g der unreinen Verbindung gewonnen, die nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther einen Schmp. von 77° (Sintern ab 75°) zeigte und im Gemisch mit dem Monoacetat des p-Oxy-mesitylalkohols (I) keine Schmp.-Depression ergab. Aus dem dunkel gefärbten, zähen Rückstand der Destillation konnte bei 0,05 Torr und 140 bis 170° noch ein rötliches, uneinheitliches Öl gewonnen werden, das wir nicht näher untersucht haben.

Umlagerung des Benzoats des 2,4,6-Trimethyl-p-chinols.

1,95 g des Benzoats des 2,4,6-Trimethyl-p-chinols (0,0076 Mole) (II), in 25 ml Eisessig gelöst, wurden 24 Stdn. auf 65° erhitzt und die Reaktionslösung in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Wir haben 0,55 g

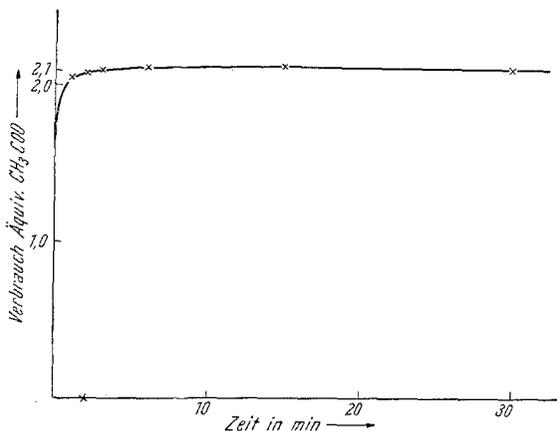


Abb. 2.

reine Benzoesäure erhalten (Theor.: 0,93 g) und in praktisch quantitativer Ausbeute (1,47 g) die Verbindung I abtrennen können. Ohne Destillation, direkt aus Äther-Petroläther umgelöst, zeigte diese einen Schmp. von 77° (Sintern ab 73°).

B. In Chloroform.

Dieser Versuch wurde ganz in der von *St. L. Cosgrove* und *W. A. Waters*³ angegebenen Weise durchgeführt. Wir erhielten 85% d. Th. gut kristallisiertes Benzoat des 2,4,6-Trimethyl-p-chinols II, doch blieb trotz mehrfachem Umlösen aus Methanol der Schmp. des Produktes unscharf (Schmp. 100 bis 126°, C. u. W. 126 bis 127°). Vielleicht enthält das von uns erhaltene Produkt eine kleine Menge des o-Isomeren.

III. Einwirkung von Bleitetraacetat auf Mesitol in Chloroform.

Die in Abb. 2 wiedergegebene Zeitumsatzkurve wurde durch jodometrische Titration auf dem schon früher¹ beschriebenen Weg ermittelt. Wir verfolgen ganz analog den Oxydationsversuchen, die in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt wurden. Das verwendete PbTA haben wir durch Waschen mit absol. Äther von anhaftendem Eisessig befreit.

3 g Mesitol wurden mit 11,5 g PbTA in 175 ml absol. Chloroform gelöst und 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Aus der intensiv gelb gefärbten Lösung schieden sich weiße Kristalle von Bleiacetat aus.

Die Aufarbeitung erfolgte in der bekannten Weise. Es fielen 3,90 g eines rohen, gut kristallisierenden Öles an, das sind 91,5% d. Th. Die durch Umlösen aus Äther-Petroläther gereinigte Verbindung zeigte einen Schmp. von 84° (Sintern ab 82°) und erwies sich identisch mit dem in Eisessiglösung mit PbTA erhaltenen Acetat des 2,4,6-Trimethyl-o-chinols III.

IV. Einwirkung von Diacetylperoxyd auf Mesitolmethyläther.

Darstellung des Mesitolmethyläthers: In die mit 100 g Dimethylsulfat versetzte Lösung von 20 g Mesitol in 70 ml Alkohol wurde in einem Sulfierkolben mit aufgesetztem Kühler unter ständigem Rühren die Lösung von 32 g NaOH in 250 ml Wasser zutropfen gelassen. Hierbei hielten wir die Temp. auf 50 bis 60°. Die Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats und weitere Aufarbeitung erfolgte in der bekannten Weise. Der durch Destillation (Sdp.₁₁ 81°) gereinigte Methyläther fiel in einer Ausbeute von 90% d. Th. an.

Es ist uns nicht gelungen, bei der Verwendung von Eisessig oder Chloroform als Lösungsmittel ein einheitliches Reaktionsprodukt zu fassen. Im wesentlichen wird unveränderter Methyläther wiedergewonnen. Höhere, durch Destillation abgetrennte Reaktionsprodukte konnten trotz Entmethylierung nicht kristallisiert erhalten oder auf anderem Wege charakterisiert werden.

Nach der von *M. S. Kharasch*¹⁹ beschriebenen Versuchsanordnung haben wir die Lösung von 3,4 g Diacetylperoxyd in 9,5 g Mesitolmethyläther mit Hilfe eines langen Tropftrichters in 10,5 g auf 145° erhitzten Mesitolmethyläther einfließen lassen. Auf die Untersuchung der gebildeten gasförmigen Reaktionsprodukte haben wir verzichtet. Die klare, farblose Lösung haben wir der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge des unangegriffenen Methyläthers ließ sich bei 87° und 13 Torr übertreiben. Der Rückstand lieferte bei 0,2 Torr und einer Badtemp. von 150 bis 170° 1,80 g eines farblosen, zähen Öles A.

1 g des Öles A haben wir mit 10 ml konz. Bromwasserstoffsäure in 10 ml Eisessig durch 3stünd. Erhitzen auf 120 bis 125° entmethyliert. Das in verd. Lauge lösliche, kristallisierte Entmethylierungsprodukt wurde nach *Zeisel* auf Methoxylfreiheit geprüft. Wir haben versucht, die rohe Substanz, die ein Schmelzintervall von 105 bis 160° zeigte, durch Destillation und mehrfaches Umlösen aus Äther-Petroläther und Alkohol-Wasser zu reinigen, es ist uns jedoch nicht gelungen, zu einer einheitlichen Verbindung zu gelangen.

Hingegen zeigt die Analyse eines bei der Reinigung erhaltenen, bei 120° rasch sinternden Produktes — die letzten Kristalle schmelzen aber erst bei 160° —, daß das aus A erhaltene Entmethylierungsprodukt wahrscheinlich ein Gemisch der 3 möglichen Dioxy-dimesityle V, VII und VIII darstellen dürfte.

$C_{18}H_{22}O_2$. Ber. C 79,95, H 8,20. Gef. C 79,83, 80,02, H 8,26, 8,25.

Auch auf papierchromatographischem Wege ist uns eine Aufteilung des Isomerengemisches noch nicht gelungen.

¹⁹ *M. S. Kharasch, H. C. Mc Bay und W. H. Urry, J. Org. Chem.* **10**, 401 (1945).

Der Rest des Öles A schied nach mehrwöchigem Stehen Kristalle eines farblosen Produktes aus (zirka 0,4 g), das nach Abpressen auf Ton und Umlösen aus reinem Alkohol einen Schmp. von 97° (Sintern ab 94°) aufwies. Nach Entmethylierung in der oben beschriebenen Weise erhielten wir eine bei 0,5 mm und 150 bis 170° sublimierende, kristallisierte Verbindung, die durch Umlösen aus Äther-Petroläther und Alkohol-Wasser gereinigt wurde. Schmp. 166° (Sintern ab 164°) VII.

$C_{18}H_{22}O_2$. Ber. C 79,95, H 8,20. Gef. C 79,78, H 8,18.

Der Mischschmp. mit dem *o,o'*-Dioxy-dimesityl VII, das nach *K. Fries* und *E. Brandes*⁷ dargestellt wurde, ergab keine Depression.

Hingegen zeigt das Gemisch des *o,o'*-Dioxy-dimesityls VII mit dem in Versuch I, C beschriebenen, isomeren 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenyl-äthan V eine Depression von 25° . Dieser Befund stützt unsere Auffassung, daß in dem bei 120° rasch sinternden Produkt ein Gemisch der 3 möglichen isomeren Dioxy-dimesityle V, VII und VIII der Bruttoformel $C_{18}H_{22}O_2$ vorliegt.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.