

# Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Chinole. III.

Von

F. Wessely, L. Holzer und H. Vilesek.

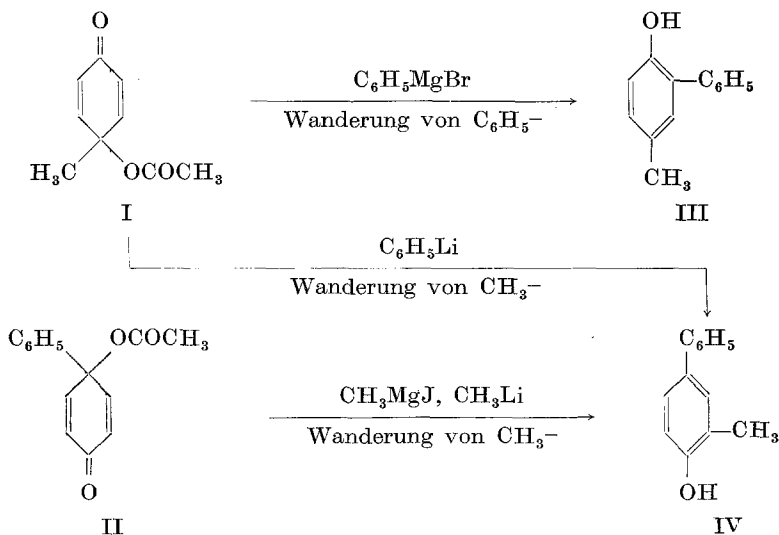
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

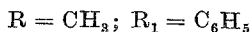
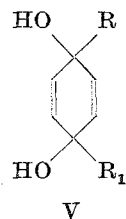
(Eingelangt am 27. April 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Bei der Einwirkung von magnesium- und lithiumorganischen Verbindungen auf p-Chinolacetate werden Phenole erhalten, deren Entstehung durch eine primäre 1,2-Addition und darauf folgende Umlagerungsreaktion erklärt werden kann. Da die Richtung, in der diese erfolgen, gegenwärtig nicht im voraus angegeben werden kann, erleidet die Verwendung von p-Chinolacetaten zur Synthese von Phenolen, die in ihrer Konstitution gesichert sind, eine starke Einschränkung.

In der I. Mitteilung über diesen Gegenstand haben wir die Einwirkung von  $C_6H_5Li$  und  $C_6H_5MgBr$  auf 4-Methyl-p-chinolacetat I und von



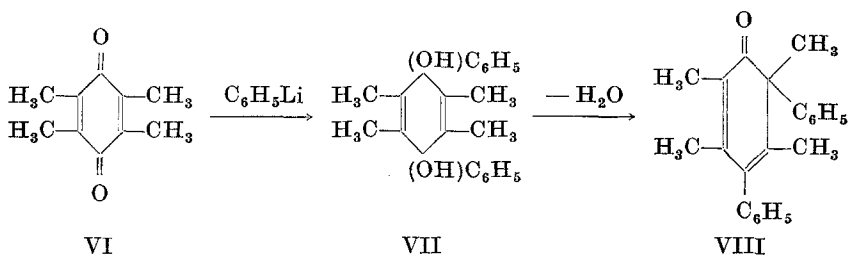
$\text{CH}_3\text{MgJ}$  auf 4-Phenyl-p-chinolacetat II beschrieben. Es wurden als Reaktionsprodukte 5-Methyl-2-oxydiphenyl III und 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV erhalten. Die Entstehung von III und IV haben wir durch eine primäre 1,2-Addition der metallorganischen Verbindung an die Carbonylgruppe erklärt. Wir nahmen als Zwischenprodukt ein instabiles Diol V an, das unter Wasserabspaltung und unter Wanderung eines Restes R oder  $\text{R}_1$  in den energiearmen aromatischen Zustand übergeht. Wir schrieben damals: „von Interesse ist die Tatsache, daß aus I, je nachdem ob  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  zur Anwendung kommt, verschiedene



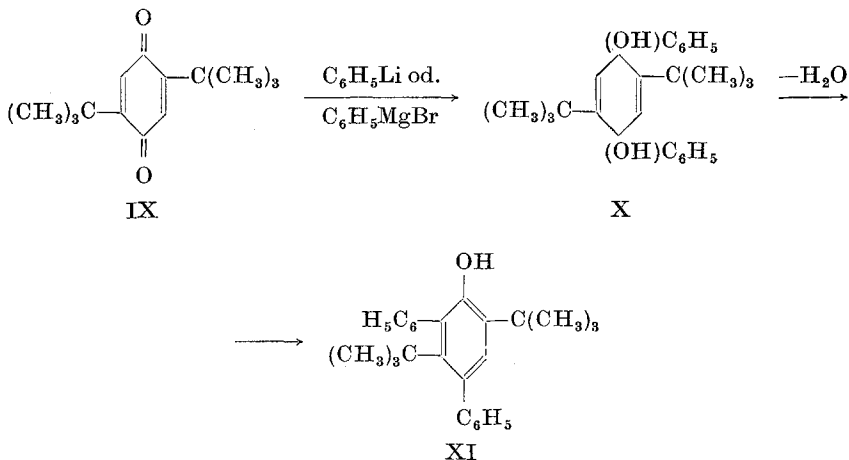
Phenole entstehen“. Das Diol V sollte ja immer die gleiche Konstitution haben und es war nicht einzusehen, warum einmal der Phenylrest, das andere Mal aber der Methylrest wandern sollte. Wir vermuteten damals, daß die experimentellen Tatsachen auf eine Verschiedenheit im Reaktionsmechanismus in einer früheren Phase des Geschehens hindeuteten und möglicherweise damit zusammenhängen könnten, daß das Diol V in zwei cis-trans-isomeren, optisch-inaktiven Formen existieren kann, die z. B. bei der Einwirkung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  in verschiedener Menge entstehen und für die die Wasserabspaltung verschieden verlaufen könnte.

Ähnliche Diole, wie das von uns als Zwischenprodukt vermutete Diol V, nur mit gleichen Resten R und  $\text{R}_1$ , sind schon von anderen Autoren beschrieben worden. So erhält z. B. *Crawford*<sup>1</sup> bei der Einwirkung von Phenyllithium auf Durochinon VI ein Gemisch aus gleichen Teilen cis- und trans-Form des durch Addition von 2 Molen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  an die Carbonylgruppen entstehenden Diols VII. Bei der Wasserabspaltung aus den beiden Formen des Diols kann aber wegen des Fehlens von kerngebundenen H-Atomen keine Phenolbildung eintreten, sondern beide Formen, die voneinander stark verschiedene Schmelzpunkte zeigen (cis-Form 141° und trans-Form 230°), liefern dabei unter Wanderung eines Phenylrestes das Keton VIII:

<sup>1</sup> *H. M. Crawford* und *M. McDonald*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 2681 (1949).



Hingegen reagiert 2,5-Di-*t*-butyl-1,4-benzochinon IX sowohl mit  $C_6H_5MgBr$  als auch mit  $C_6H_5Li$  unter Bildung nur einer Form des gleichen Diols X<sup>2</sup>, das sehr leicht Wasser abspaltet und, da die konstitutionellen Voraussetzungen hierfür gegeben sind, in das 2,5-Di-*t*-butyl-4,6-diphenylphenol XI übergeht.



Wir waren also zunächst bemüht, Beweise für die Bildung des Diols V zu erbringen und die Umlagerung dieses Stoffes zu untersuchen. Nach den in der I. Mitteilung enthaltenen experimentellen Ergebnissen schien es wahrscheinlich, daß mit einer Isolierung dieses Stoffes noch am ehesten bei der Umsetzung von I mit  $C_6H_5Li$  zu rechnen sei. Wir hatten seinerzeit festgestellt, daß nach der Zersetzung der Reaktionslösung mit  $NH_4Cl$ -Lösung ein schwer ätherlösliches, neutrales Reaktionsprodukt entstand, das eigentümliche „Alterungserscheinungen“ zeigte. Die Löslichkeit in Äther nahm nach längerem Stehen immer mehr zu und sowohl durch Alkalibehandlung als auch durch häufiges Umkristallisieren konnte daraus nur 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV isoliert werden. Hingegen fanden

<sup>2</sup> H. M. Crawford, M. Lumpkin und M. McDonald, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4087 (1952).

wir bei der Umsetzung von I mit  $C_6H_5MgBr$  kein ätherschwerlösliches neutrales Reaktionsprodukt, sondern wir isolierten nur das leicht ätherlösliche, alkalilösliche 5-Methyl-2-oxydiphenyl III.

Bei den neuen Versuchen lieferte das bei der Einwirkung von  $C_6H_5Li$  auf I in Äther gebildete Reaktionsprodukt bei der im experimentellen Teil näher beschriebenen Aufarbeitung wieder ein schwer ätherlösliches,

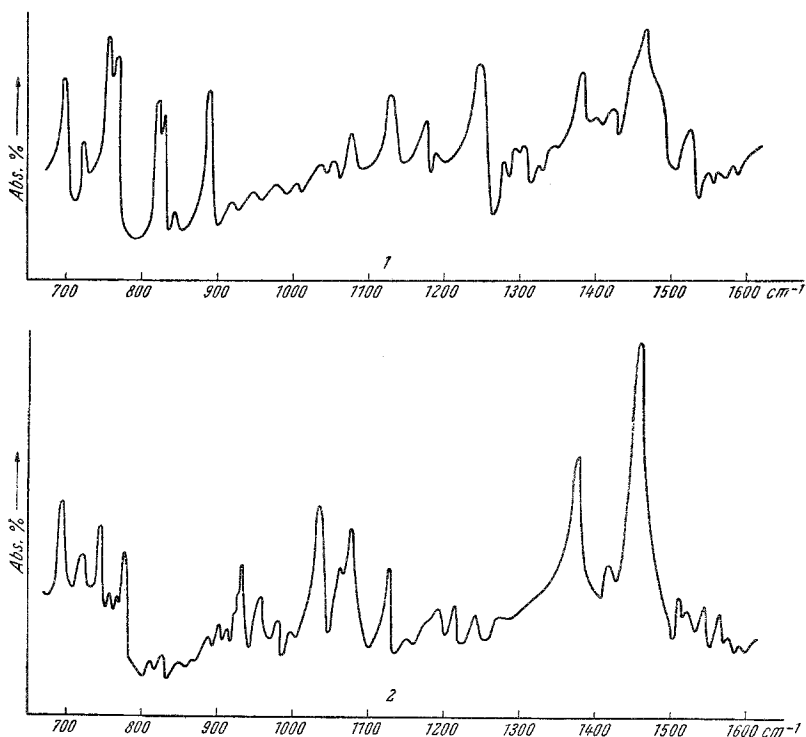


Abb. 1.

- 1 ..... UR-Spektrum von 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV.  
 2 ..... UR-Spektrum eines frisch dargestellten, schwer ätherlöslichen Produkts V.

neutrales, unscharf zwischen 80 und 110° schmelzendes Reaktionsprodukt, das wir in ganz frischem Zustand analysierten. Die Werte stimmen auf die erwartete Formel eines Diols V  $C_{13}H_{14}O_2$ . Die Zerewitinoff-Bestimmung ergab 2 aktive H-Atome. Das UR-Spektrum (Abb. 1) von IV zeigt bei 825  $cm^{-1}$  eine Bande, die sich der unsymmetrischen dreifachen Substitution dieses aromatischen Körpers zuordnen läßt. Diese Bande fehlt im UR-Spektrum des Diols V. Eine weitergehende Zuordnung der Banden im Diolspektrum ließ sich mangels geeigneter Modellsubstanzen nicht durchführen. Das UR-Spektrum kann also eine Diolstruktur nicht beweisen.

Beim Liegen der Substanz tritt eine Veränderung ein. Der C-Wert steigt stark an, ohne aber jenen der Phenole III oder IV zu erreichen. Der Wasserstoffwert ändert sich nur wenig. Parallel dazu nimmt die Löslichkeit des Präparats in Äther zu und das UV-Spektrum geht, wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist, immer mehr in das des 3-Methyl-4-oxydiphenyls IV über.

Nach diesen Befunden liegt also in dem schwer ätherlöslichen Reaktionsprodukt tatsächlich das Diol V vor. Ob es sich in diesem aber um ein sterisch einheitliches Produkt handelt, können wir nicht angeben. Der unscharfe Schmelzpunkt kann jedenfalls nicht als Beweis für das Vorliegen zweier verschiedener Formen gewertet werden, denn schon beim Erwärmen auf die Schmelztemperatur findet Wasserabspaltung unter Bildung der Phenole der Formel  $C_{13}H_{12}O$  statt, so daß auch beim Vorliegen eines reinen Diols ein unscharfer Schmelzpunkt zu erwarten ist.

Für die *Diolstruktur* des fraglichen Stoffes spricht auch der Befund, daß beim Erhitzen auf  $110^{\circ}$  die berechnete Menge Wasser abgespalten wird und ein Substanzgemisch entsteht, dessen analytische Zusammensetzung auf die Formel  $C_{13}H_{12}O$  stimmt. Bei der papierchromatographischen Untersuchung findet man, daß das Wasserabspaltungsprodukt zum Hauptteil aus IV besteht, dem kleine Mengen von III beigemischt sind.

Eine Umwandlung des Diols läßt sich auch mit trockenem HCl-Gas in absolutem Äther erreichen. Auffälligerweise fanden wir als Reaktionsprodukt nur IV. Auch bei der papierchromatographischen Untersuchung konnten wir kein Anzeichen für das Vorliegen von III finden.

Ein weiterer Beweis für die Diolstruktur ergibt sich auch aus den Ergebnissen der katalytischen Hydrierung von V. Es wurde ein frisch dargestelltes Diolpräparat verwendet und in Äthanol mit 10%igem Pd-Norit-Katalysator in 4 Stdn. eine Wasserstoffaufnahme von 1,5 Mol beobachtet. Als Reaktionsprodukte fanden wir wieder 20% des Ausgangsmaterials an IV, das seine Entstehung wohl einer Umlagerung verdankt, an der der katalytisch erregte Wasserstoff nicht beteiligt ist. In einer

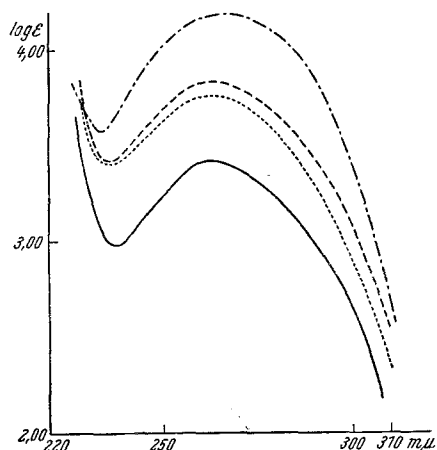
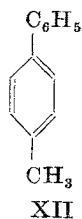


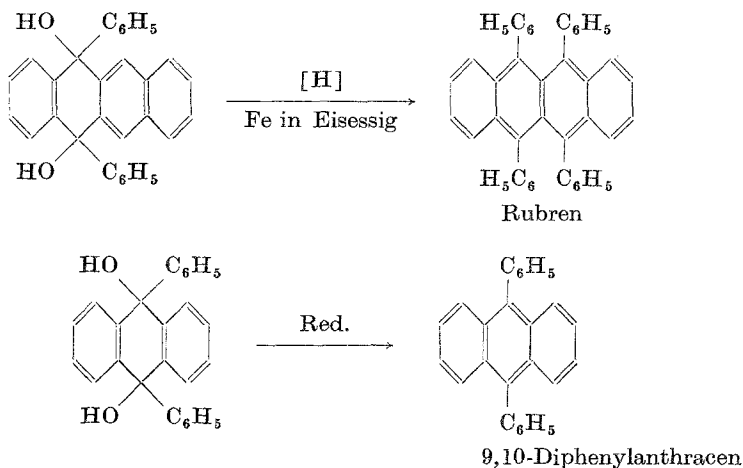
Abb. 2.

- Ätherschwerlösliches Präparat, 2 Std. alt.
- ..... Ätherschwerlösliches Präparat, nach 1 Tag.
- Ätherschwerlösliches Präparat, nach 2 Tagen.
- · - · - 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV.

56%igen Ausbeute, bezogen auf das Ausgangsmaterial, fanden wir einen Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{13}H_{12}$  vom Schmp. 46 bis 47,5°, der sich als 4-Methyl-diphenyl XII erwies. Die Bildung dieses Stoffes steht mit der Konstitution des Diols im Einklang.



In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch bei der Reduktion des Dihydroxyrubrens<sup>3</sup>, das ja ebenfalls eine ähnliche Diolstruktur enthält und bei der Reduktion des aus dem Anthrachinon mit Phenyllithium entstehenden Diols<sup>4</sup>, jeweils unter Austritt der beiden OH-Gruppen als Wasser, die zugehörigen Kohlenwasserstoffe Rubren bzw. 9,10-Diphenyl-anthracen entstehen.



Wir haben ferner die *Umsetzung von II mit  $CH_3Li$*  untersucht, weil wir hofften, auf diesem Weg ebenfalls das Diol V zu erhalten. Wir fanden aber neben unverändertem Ausgangsmaterial als Reaktionsprodukt nur Phenol IV. Eine ätherschwerlösliche Substanz, die dem Diol V entsprochen hätte, konnte nicht festgestellt werden.

Außerdem wurde nochmals die *Umsetzung von I mit  $C_6H_5MgBr$*  nachgearbeitet. Wir fanden so wie früher kein ätherschwerlösliches

<sup>3</sup> C. F. H. Allen und L. Gilman, J. Amer. Chem. Soc. 58, 937 (1936).

<sup>4</sup> A. Willemart, Bull. soc. chim. France [5] 9, 83 (1942).

Reaktionsprodukt. Die Aufarbeitung der entstandenen Phenole zeigte auch bei der papierchromatographischen Untersuchung nur das Vorliegen von III.

Die folgende Tabelle faßt die experimentellen Ergebnisse nochmals zusammen:

Chinol- acetat	Metall- organische Verbindung	Zwischen- produkt	Phenolische Reaktionsprodukte
I	$C_6H_5MgBr$	—	III
	$C_6H_5Li$	Diol V	IV, wenig III
II	$CH_3MgJ$	—	IV
	$CH_3Li$	—	IV

Ein Diol der Konstitution V, dessen Konfiguration aber unbekannt ist, läßt sich nur aus dem Chinolacetat I mit  $C_6H_5Li$  darstellen. Dieses Diol liefert bei der Wasserabspaltung unter den verschiedenen Bedingungen entweder nur das Phenol IV (Wanderung von  $CH_3$ ) oder neben diesem in sehr kleiner Menge auch das Phenol III (Wanderung von  $C_6H_5$ ). Obwohl formal aus dem Chinolacetat I mit  $C_6H_5MgBr$  oder dem Chinolacetat II mit  $CH_3MgJ$  oder  $CH_3Li$  ebenfalls das Diol V entstehen sollte, ist dieses in den genannten Fällen nicht zu isolieren. Als Reaktionsprodukte treten direkt die Phenole III oder IV auf.

Es ist uns gegenwärtig unmöglich, eine befriedigende Erklärung der mitgeteilten experimentellen Ergebnisse zu geben. Die Möglichkeit, p-Chinolacetate zur Synthese von Phenolen zu verwenden, erleidet durch die beobachteten Umlagerungsreaktionen eine starke Einschränkung. Es muß in jedem Falle der Konstitutionsbeweis für die gebildeten Phenole erbracht werden, da Gesetzmäßigkeiten über die Art der bei der Phenolbildung eintretenden Umlagerungen noch nicht erkennbar sind.

### Experimenteller Teil.

#### *Einwirkung von Phenyllithium auf 4-Methyl-p-chinolacetat (I).*

Die Darstellung des Phenyllithiums erfolgte wie früher<sup>5</sup> beschrieben. Auch die Umsetzung des Phenyllithiums mit dem Chinolacetat, die Zersetzung des Reaktionsgemisches und die Abtrennung der Neutralteile von der sauren Fraktion geschieht in der gleichen Weise. In der sauren Fraktion fanden wir bei einer genaueren Untersuchung neben dem schon nachgewiesenen Phenol durch Papierchromatographie auch noch die beiden isomeren Phenole III und IV der Formel  $C_{13}H_{12}O$ .

Aus der Neutralfraktion scheidet sich beim Abdampfen des Äthers ein schwer ätherlöslicher Niederschlag ab, der schon auf S. 1269 der früheren Arbeit beschrieben worden ist. Diese schön kristallisierte, weiße Substanz wird abfiltriert und mehrmals mit kaltem Äther gewaschen, sie schmilzt

<sup>5</sup> F. Wessely, L. Holzer und H. Vilcsek, Mh. Chem. **83**, 1253 (1952).

zwischen 80 und 110°. Beim Liegen verschiedener solcher Präparate ändert sich die Löslichkeit in Äther nicht immer in gleicher Weise. Unreinere Präparate wurden offensichtlich nach kürzerer Zeit leichter in Äther löslich als reinere. Da aber auf jeden Fall mit einer Veränderung dieses schwer ätherlöslichen Produktes beim Lagern zu rechnen war, haben wir für seine Charakterisierung, die wir im folgenden näher beschreiben wollen, stets frisch hergestellte Präparate herangezogen.

Die folgenden Analysen von verschiedenen alten Präparaten zeigen deutlich die beim Lagern eintretende Veränderung der Substanz:

$C_{13}H_{14}O_2$ . Ber. C 77,20, H 6,97 (Diol V).

$C_{13}H_{12}O$ . Ber. C 84,74, H 6,57 (Phenole III und IV).

Lagerzeit	Gef. C	Gef. H
45 Min. . . .	77,11	7,00*
5 Stdn. . . .	78,17	7,14
36 „ . . . .	80,51	7,06*
3 Wochen . .	81,85	6,84
4 Monate . .	81,93	6,59*

Die mit \* bezeichneten Präparate wurden vor der Analyse über  $P_2O_5$  im Vak., die übrigen nicht eigens getrocknet.

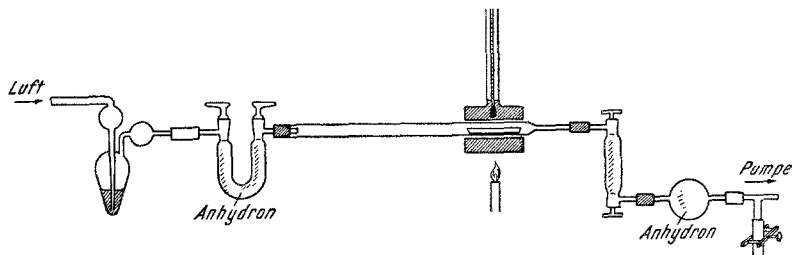


Abb. 3.

Von einem frisch hergestellten Präparat wurde ein kleiner Teil etwa einen Tag lang bei  $-80^\circ$  aufbewahrt und von ihm eine Bestimmung der aktiven H-Atome durchgeführt:

$C_{13}H_{14}O_2$ . Ber. 2 aktive H-Atome.

Gef. 2 aktive H-Atome.

*Wasserabspaltung*: In der in Abb. 3 wiedergegebenen Apparatur wurden in gleichmäßigem, getrocknetem Luftstrom 0,1603 g eines ganz frisch dargestellten Präparats der schwer ätherlöslichen Substanz in einem Xylolbad 2 Stdn. lang auf  $110^\circ$  erhitzt und das abgespaltene Wasser in einem mit Anhydron gefüllten Röhrchen aufgefangen.

$C_{13}H_{14}O_2$ . Ber. 8,92%  $H_2O$  (1 Mol). Gef. 9,67%  $H_2O$ .

Das nach der Wasserabspaltung zurückbleibende Produkt zeigte einen Schmp. von 80 bis  $110^\circ$  und seine Analyse lieferte folgende Werte:

$C_{13}H_{12}O$ . Ber. C 84,74, H 6,57.

Gef. C 84,94, 84,68, H 6,43, 6,52.

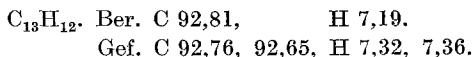


Von dem gleichen Wasserabspaltungsprodukt wurde ein Papierchromatogramm aufgenommen. Mit Benzin als beweglicher Phase wurden nach dem Trocknen, Besprühen mit diazotierter Sulfanilsäure und Räuchern mit  $\text{NH}_3$  2 Flecken festgestellt, deren  $R_F$ -Werte in einem Vergleichschromatogramm mit denen der Phenole III und IV übereinstimmten. Aus der Größe der Flecken ergab sich eindeutig, daß IV weitaus überwiegt.

*Umlagerung bei der Behandlung mit HCl-Gas in absol. Äther:* In eine Suspension von 0,167 g eines frisch dargestellten Diolpräparats V in 20 ml absol. Äther wurde bei Zimmertemp. trockenes HCl-Gas eingeleitet. Das Produkt geht rasch in Lösung. Das Einleiten wurde noch 2 Stdn. lang fortgesetzt, sodann der gelöste Chlorwasserstoff durch Ausschütteln mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung entfernt und der Rückstand der Ätherlösung (0,152 g), der beim Animpfen mit 3-Methyl-4-oxydiphenyl (IV) sofort kristallisierte, durch Destillation bei 0,01 Torr und 130 bis 140° Badtemp. gereinigt. Erhalten 0,148 g, Schmp. 113°, Mischschmp. mit IV gab keine Depression. Papierchromatographie des nicht destillierten Rohproduktes eines anderen Versuches ergab die Abwesenheit des isomeren Phenols III (5-Methyl-2-oxydiphenyl).

*Hydrierung:* 0,5382 g frisch dargestellter Substanz V wurden in 50 ml Äthanol gelöst und mit 10%igem Pd-Norit-Katalysator hydriert. Es wurde eine  $\text{H}_2$ -Aufnahme von 1,5 Mol in 4 Stdn. beobachtet. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand bei 0,05 Torr destilliert. 1. Fraktion bei 50 bis 60° (0,3 g), 2. Fraktion bei 110 bis 120° (0,1 g).

Die 1. Fraktion wurde aus Methanol umgelöst und ergab farblose Kristalle vom Schmp. 46 bis 47,5°.



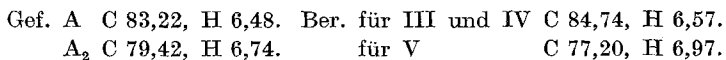
Mit einem nach *M. C. Gomberg* und *J. C. Pernert*<sup>6</sup> dargestellten 4-Methyldiphenyl wurde keine Schmelzpunktsdepression beobachtet.

Die zweite Fraktion erwies sich nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt als 3-Methyl-4-oxydiphenyl (IV). Dieses Ergebnis wurde durch die papierchromatographische Untersuchung bestätigt; isomeres Phenol III wurde nicht gefunden.

#### *Untersuchung gealterter Diolpräparate V.*

Ein schwer ätherlösliches Rohprodukt V, das 6 Wochen bei Zimmertemp. aufbewahrt worden war, wurde auf eine doppelwandige Nutsche gebracht, die mit Trichloräthylendampf auf 90° erhitzt wurde. Es trat teilweise Verflüssigung ein. Die Schmelze A wurde abgesaugt und vom Rückstand B auf der Nutsche getrennt untersucht.

B erwies sich nach seinem Schmp. von 92 bis 110° in der Hauptsache als 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV. Die Schmelze A wurde mit Äther in einen leichter löslichen Anteil  $A_1$  und einen schwerlöslichen Anteil  $A_2$  getrennt.  $A_2$  zeigte einen unscharfen Schmp. von 86 bis 105°. Die Analysen ergaben:



$A_2$  stellt also zum Großteil noch unverändertes Diol V dar.

<sup>6</sup> J. Amer. Chem. Soc. 48, 1375 (1926).

A<sub>2</sub> wurde ferner, so wie weiter oben beschrieben, in absol. Äther mit HCl-Gas behandelt und das rohe Reaktionsprodukt papierchromatographisch untersucht. Es ließ sich nur 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV nachweisen.

0,2 g eines Diols V, das 5 Tage lang aufbewahrt worden war, wurde in 40 ml Äther gelöst und 3mal mit je 20 ml 10%iger NaOH ausgeschüttelt, die nach der Vereinigung angesäuert und ausgeäthert wurden: Phenolgemisch A. Die nach dem Ausschütteln verbliebene Ätherlösung wurde nochmals in der gleichen Weise mit 10%iger NaOH behandelt und lieferte das Phenolgemisch B und den im Äther gelöst bleibenden Rückstand C. Die ätherischen Lösungen von A, B und C wurden getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus C ließen sich dabei noch einige schwer ätherlösliche Kristalle D abtrennen. Diese Kristalle D wurden 2 Stdn. lang auf 110° erhitzt, das dabei erhaltene Produkt D<sub>1</sub> in wenig Äthanol gelöst und chromatographiert. Ebenso wurden alkohol. Lösungen von A, B und C chromatographiert, wobei sich folgendes Bild ergab:

	Phenol IV	Phenol III
A	Hauptmenge	nachweisbar
B	„	nichts
C	„	„
D <sub>1</sub>	„	deutlich nachweisbar

*Einwirkung von Methyllithium auf 4-Phenyl-p-chinolacetat II.*

Die Darstellung des Methyllithiums wurde wie folgt durchgeführt:

Zu 0,175 g fein geschmitztem Lithium und 50 ml absol. Äther, die sich in einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitung versehenen Rundkolben befanden, wurde unter Stickstoff eine Lösung von 1,61 g CH<sub>2</sub>J in 50 ml absol. Äther zutropft. Bei Raumtemp. trat keine Reaktion ein und es wurde daher die ganze Menge Methyljodid zugesetzt und der Kolben mittels eines kleinen Wasserbades erwärmt. Es setzte langsame und gleichmäßige Reaktion ein. Nach 2stünd. Kochen unter Rückfluß war keine weitere Reaktion mehr zu erkennen; die Lösung wurde rasch über Glaswolle vom nicht umgesetzten Li abfiltriert und bis zur weiteren Verwendung in einem mit Schliffstopfen verschlossenen Kölbchen aufbewahrt. Bei einer Ausbeute von 80%<sup>7</sup> enthält die so hergestellte Lösung 0,2 g Methyllithium.

Zu einer Lösung von 0,5 g 4-Phenyl-p-chinolacetat in 50 ml absol. Äther, die sich in einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitung versehenen Rundkolben befand, wurde die wie oben beschrieben hergestellte Lösung von 0,2 g Methyllithium unter langsamem Durchleiten von Stickstoff bei Raumtemp. zutropfen gelassen (Molverhältnis 1:5). Man beobachtet zunächst das Auftreten einer schwachen Gelbfärbung und die Bildung eines ebenso gefärbten Niederschlages. Die Färbung änderte sich mit fortschreitendem Zusatz von Methyllithium über gelbgrün zu einem intensiven Grün; der Niederschlag löste sich im Überschuß der Methyllithiumlösung nicht auf. Nach Zusatz der ganzen Methyllithiumlösung wurde mit konz. Ammonchloridlösung zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt, die wäbr. Phase nochmals mit wenig Äther ausgeschüttelt und verworfen; die beiden Ätherlösungen wurden vereinigt.

<sup>7</sup> Vgl. F. Runge, Organometallverbindungen, S. 124, Stuttgart 1944.

Zur Gewinnung der „sauren Anteile“ wurde die ätherische Lösung der Reaktionsprodukte 3mal mit je 100 ml 1 n NaOH ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Extrakte schied sich zunächst ein Öl ab, das aber beim Stehen bald kristallisierte. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zeigten nach dem Trocknen einen Schmp. von 103 bis 110°. Bei der weiteren Reinigung durch Umkristallisation aus Äther-Petroläther wurden 0,1 g einer Substanz vom Schmp. 109 bis 113° erhalten, die mit einer Probe von 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV keine Depression des Schmp. ergab.

Die nach der Abtrennung der sauren Anteile verbleibende Ätherlösung der „Neutralteile“ wurde mit wenig Wasser ausgewaschen und getrocknet. Aus der durch Abdampfen des Äthers stark eingengten Lösung kristallisierte unverändertes 4-Phenyl-p-chinolacetat aus. Die Mutterlaugen enthielten weitere 0,2 g des sehr schwach sauren 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV.

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

Bei der Herstellung des Ausgangsmaterials war Herr *W. Silhan* beteiligt.