

Über das Dimethylo-aurin und verwandte Verbindungen

von A. Bistrzycki und Stephan von Jabłoński

(25. V. 32.)

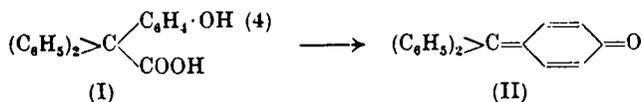
Im Anschluss an seine interessanten Studien über das Triphenylcarbinol¹⁾ und das Aurin²⁾ untersuchte *Herzig* mit zwei Mitarbeitern auch dessen Dimethyläther, das Dimethylo-aurin³⁾. Die Ergebnisse der letzteren Arbeit befriedigten *Herzig* indessen nicht. Er sagt über diese „schwierigen und langwierigen Untersuchungen“:

„Das Studium des Dimethylo-aurins gestaltet sich in vielfacher Beziehung sehr kompliziert, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil bei den meisten Reaktionen die Tendenz zur Bildung schmieriger, amorpher Massen vorwiegt und bisher nur vereinzelte krystallinische Derivate erhalten werden konnten. Die Versuche sind infolgedessen nicht vollkommen abgeschlossen und tragen daher in mancher Beziehung mehr oder weniger provisorischen Charakter an sich.“

Weitere Mitteilungen über diesen Gegenstand hat *Herzig* nicht mehr gemacht.

Bei dieser Sachlage schien eine Neuuntersuchung des Dimethylo-aurins erwünscht. *Herzig* hatte es durch Methylierung des Aurins mittels einer ätherischen Lösung von Diazomethan dargestellt. Wir durften hoffen, diesen Dimethyläther auf einem anderen Wege, und zwar aus der Anisilsäure (4,4'-Dimethoxy-benzilsäure) zu erhalten. Diese konnte in derselben Weise Dimethylo-aurin liefern, wie die Benzilsäure das p-Fuchson ergeben hatte.

Die durch Kondensation von Benzilsäure mit Phenol darstellbare p-Oxytriphenylessigsäure (I)⁴⁾ spaltet nämlich durch Lösen in konz. Schwefelsäure Kohlenmonoxyd und Wasser ab unter Bildung von Diphenyl-chinomethan (p-Fuchson) (II)⁵⁾.



Gießt man diese Lösung in kaltes Wasser, so erhält man jedoch das Chinoid nicht, sondern eine um die Elemente einer Molekel Wasser reichere, schwach gelbe Verbindung C₁₉H₁₆O₂ vom Smp. 138 bis 139°, die *Bistrzycki* und *Herbst* zunächst als α-Form des p-Oxy-

¹⁾ *Herzig* und *Wengraf*, M. **22**, 601 (1901).

²⁾ *Herzig* und *v. Smoluchowski*, M. **15**, 73 (1894) und *Herzig*, M. **17**, 191 (1896).

³⁾ M. **29**, 653 (1908).

⁴⁾ *Bistrzycki* und *Nowakowski*, B. **34**, 3063 (1901).

⁵⁾ *Bistrzycki* und *Herbst*, B. **34**, 3073 (1901).

Stunden). Wird die breiige Masse jetzt in 0,5 Liter kaltes Wasser eingetragen, so scheidet sich ein fleischfarbiges Produkt aus, das abfiltriert und durch Auskochen mit Wasser von Spuren unveränderter Anisilsäure befreit wird. Die Ausbeute an bereits recht reiner Oxy-dimethoxy-triphenylessigsäure ist nahezu quantitativ. Sie krystallisiert aus 50-proz. Essigsäure in farblosen, mikroskopischen, meist zu konzentrischen Büscheln vereinigten Prismen. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt die Säure nicht: Bei etwa 120° färbt sie sich gelblich, bei 150° rötlich; schon von 160° an erweicht die Substanz und schmilzt zum grössten Teil bei 195—198° unter bräunlich-roter Färbung. Absolut klar wird die Schmelze erst bei 211°; bei etwa 240° wird in ihr eine Gasentwicklung deutlich sichtbar.

Leicht löslich in siedendem Alkohol, ist die Säure fast unlöslich in siedendem Benzol oder Ligroin. In Aceton ist sie schon in der Kälte leicht löslich, dagegen sehr schwer in siedendem Äther und ziemlich schwer in 50-proz. Essigsäure (ungefähr 1 : 20)¹⁾.

Die Verbindung wurde zur Analyse im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0,2004 g Subst. gaben 0,5302 g CO₂ und 0,1018 g H₂O
 C₂₂H₂₀O₅ Ber. C 72,49 H 5,53%
 Gef. „ 72,16 „ 5,68%

Dass der Anisilsäurerest (analog dem Benzilsäurerest) in p-Stellung zum Phenolhydroxyl eingetreten ist, unterliegt keinem Zweifel.

In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die Oxysäure unter starker Kohlenmonoxyd-Entwicklung mit braunroter bis braunoranger Farbe auf. Bei längerem Aufbewahren färbt sich die Verbindung schwach rosa.

Das in Wasser unlösliche Silbersalz wurde als schwach rötlicher Niederschlag erhalten durch Zusatz von Silbernitrat zu einer nahezu neutralen Lösung der Säure in Ammoniak.

0,2462 g Subst. gaben 0,0558 g Ag
 C₂₂H₁₉O₅Ag Ber. Ag 22,91% Gef. Ag 22,66%

Das Natriumsalz, aus einer Lösung der Säure in kalter Sodalösung durch Zusatz von Natriumchloridlösung ausgesalzen, bildet farblose, mikroskopische, an den Enden zugespitzte Nadeln.

4-Acetoxy-4', 4''-dimethoxy-triphenylessigsäure.

Wird die vorliegende Säure mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat in der üblichen Weise acetyliert und das Rohprodukt zweimal aus Benzol + Ligroin krystallisiert, so erhält man farblose, mikroskopische, meist zu dichten Aggregaten vereinigte, anscheinend rechteckige Tafelchen. Sie schmelzen bei 172,5—175,5°, erweichen jedoch schon von 166° an. Sie sind leicht löslich in Benzol oder Eisessig, unlöslich in Ligroin.

0,1992 g Subst. gaben 0,5188 g CO₂ und 0,1048 g H₂O
 C₂₄H₂₂O₆ Ber. C 70,91 H 5,46%
 Gef. „ 71,03 „ 5,88%

¹⁾ Alle Angaben dieser Abhandlung über die Löslichkeit beziehen sich auf die kochenden Lösungsmittel, wenn nichts anderes vermerkt ist.

4, 4', 4''-Trimethoxy-triphenylessigsäuremethylester.

1 g (1 Mol.) der Oxyssäure wurde mit 0,6 g Kaliumhydroxyd (3 Mol.), 1,2 g Jodmethan (3 Mol.) und 6 cm³ Methylalkohol im Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Das mit Wasser ausgefällte Rohprodukt (Ausbeute 75% d. Th.) wurde mit sehr verdünnter Kalilauge digeriert und aus Methylalkohol krystallisiert. Farblose, schimmernde, mikroskopische, rhombenförmige Täfelchen. Sie schmelzen bei 136—137° nach ganz kurz vorhergehendem Erweichen.

Die Analyse erwies die erwartete Dimethylierung.

0,1884 g Subst. gaben 0,5080 g CO₂ und 0,1090 g Wasser

C ₂₄ H ₂₄ O ₆	Ber. C 73,43	H 6,17%
	Gef. „ 73,54	„ 6,47%

Kohlenoxydabspaltung.

Die 4-Oxy-4', 4''-dimethoxy-triphenylessigsäure lässt sich sehr leicht und glatt entcarbonylieren. Übergiesst man 5 g der feingepulverten Säure bei Zimmertemperatur mit 30 cm³ konz. Schwefelsäure, so geht erstere mit tief braunoranger Farbe und unter starker Entwicklung von Kohlenmonoxyd in Lösung. Bei häufigem Umschütteln ist die Reaktion schon nach etwa einer Stunde beendet. Giesst man nun die Lösung in etwa $\frac{3}{4}$ Liter kaltes Wasser, so scheidet sich ein flockiger, orangefarbiger Niederschlag aus, der nach dem Filtrieren und gründlichem Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Ton 4,5 g wiegt. Trotz aller Mühe liess sich dieses Rohprodukt nicht unverändert krystallisieren.

Man konnte erwarten, dass dieser sehr ausgesprochen gefärbte Niederschlag ein Analogon des in der Einleitung besprochenen ψ -Oxycarbinols vorstellt. In der Hoffnung, diese ψ -Form in das normale Oxy-dimethoxy-carbinol überführen zu können, wurde sie zunächst mit kalter Natriumbicarbonatlösung längere Zeit verrieben und nach dem Abfiltrieren der letzteren in einer möglichst geringen Menge heisser (jedoch nicht kochender), normaler Kalilauge gelöst. Die so erhaltene, nahezu farblose Lösung wurde abgekühlt, mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und filtriert. Leitete man nun in das kalt gehaltene Filtrat Kohlendioxyd ein, so fiel zunächst ein weisser Niederschlag aus, wohl das gewünschte normale Carbinol, das aber schon in der Suspension sehr bald eine Rosafärbung annahm, die schliesslich in Orange überging. Offenbar war das normale Carbinol durch Umlagerung in die ψ -Form zurückgegangen. Kennzeichen der Reinheit bot das so erhaltene Produkt nicht. Beim Erhitzen erweichte es von etwa 58° an unter starker Dunkelfärbung. Ein nochmals in normaler Kalilauge gelöstes und in gleicher Weise wieder ausgefälltes, sorgfältig ausgewaschenes, orangefarbiges Produkt ergab, nur an der Luft getrocknet, bei den Analysen Zahlen, die zwar nicht befriedigend auf das Chinoidhydrat stimmten, jedoch immerhin erkennen liessen, dass nicht das Chinoid selbst, das Dimethylo-aurin, vorlag.

0,1622 g Subst. gaben 0,4376 g CO₂ und 0,0926 g H₂O
 0,1638 g Subst. gaben 0,4426 g CO₂ und 0,0940 g H₂O

C ₂₁ H ₂₀ O ₄	Ber. C 74,96	H 6,00%
C ₂₁ H ₁₈ O ₃	Ber. „ 79,21	„ 5,70%
	Gef. „ 73,58; 73,70	„ 6,38; 6,41%

Das nicht getrocknete Produkt löst sich in verdünnter Kalilauge schon in der Kälte momentan, während es, getrocknet und fein gepulvert, beim Schütteln mit normaler Kalilauge von Zimmertemperatur erst binnen etwa 45 Minuten, und zwar ohne Färbung gelöst wird.

Eine weitere, wenn auch nicht vollkommene Reinigung des ψ -Oxycarbinols liess sich folgendermassen erreichen: Das Produkt wurde in etwa 10-proz. kochender Salzsäure, von der es ziemlich schwer mit oranger Farbe aufgenommen wird, gelöst. Beim Erkalten scheiden sich tief bräunlich-rote oder braunorange, zu konzentrischen Büscheln vereinigte, feine Nadelchen des erwarteten ψ -Oxycarbinolchlorides aus. Scharf abgesaugt und mit Wasser von Zimmertemperatur bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion ausgewaschen, gehen sie quantitativ in das ψ -Oxycarbinol über, das im Vakuum über Calciumchlorid und Natronkalk getrocknet, wiederum ein orangefarbenes, sehr hygroskopisches Pulver vorstellt. Es schmolz nunmehr bei etwa 58—62° und lieferte folgende Analysenzahlen.

0,1792 g Subst. gaben 0,4954 g CO ₂ und 0,1016 g H ₂ O		
C ₂₁ H ₂₀ O ₄	Ber. C 74,96	H 6,00%
	Gef. „ 75,39	„ 6,34%

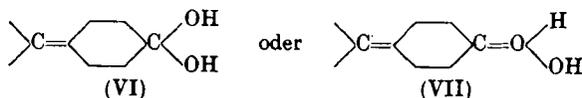
Diese Zahlen näherten sich also mehr den theoretisch berechneten, wenn sie auch noch nicht ganz befriedigten.

Dasselbe ψ -Oxycarbinol hat offenbar *Herzig*¹⁾ in ganz ähnlicher Weise wie wir erhalten, ausgehend von seinem Dimethylo-aurin-Präparat, das er zunächst in heisser Salzsäure (1 : 1) löste. „Beim Erkalten“, sagt er, „scheiden sich rote, kompakte Krystalle aus, welche den nicht schönen, aber konstanten Schmelzpunkt von 57—65° zeigen.“

Diese Angaben enthalten eine Lücke, denn die aus der salzsauren Lösung sich ausscheidenden Krystalle sind nicht das ψ -Oxycarbinol selbst, sondern, wie wir zeigen werden, ein Chlorid von wesentlich höherem Schmelzpunkt, das erst beim Auswaschen mit Wasser (was *Herzig* nicht erwähnt), in das chlorfreie ψ -Oxycarbinol übergeht, für das *Herzig* eine stimmende Analyse angibt. Mit Rücksicht auf diese sagt *Herzig*: „Es hat also die Verbindung (das Dimethylo-aurin) eine Molekel Wasser aufgenommen und man

¹⁾ M. 29, 655 (1908).

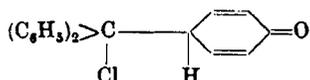
könnte dabei an eine stärkere Bindungsart, etwa als Hydrat, denken“, z. B. entsprechend den Formeln (VI) oder (VII).



Eine Entscheidung zwischen diesen Formeln und der von uns bevorzugten Formulierung (IV) war bisher nicht möglich. Alle drei Formeln machen es leicht verständlich, dass die vorliegende Verbindung, wie schon *Herzig* gefunden hat, unter Abspaltung der Elemente einer Molekel Wasser leicht in das Chinoid, das Dimethylaurin, übergeht. Auch bezüglich der Konstitution der Salze, welche sich mit starken Mineralsäuren aus dem Chinoid oder dem ψ -Oxycarbinol erhalten lassen, gilt analog die gleiche Unsicherheit wie für letzteres selbst.

Salze des ψ -Oxycarbinols.

Chlorid, nach unsrer Auffassung:



Die aus der salzsauren Lösung des ψ -Oxycarbinols sich ausscheidenden, bräunlich-roten oder braunorangen Krystalle wurden stark abgesaugt, mit 10-proz. Salzsäure gewaschen und zur Analyse im Exsikkator (nicht im Vakuum, in dem sie langsam Salzsäure abspalten!) über Calciumchlorid und Natronkalk getrocknet.

0,1890 g Subst. gaben 0,4950 g CO₂ und 0,0974 g H₂O

0,1742 g Subst. gaben 0,0675 g AgCl (nach *Carius*)

0,2012 g Subst. gaben 0,0866 g AgCl (nach *Carius*)

C₂₁H₁₈O₃·HCl Ber. C 71,06 H 5,40 Cl 9,99%
 Gef. „ 71,43 „ 5,76 „ 9,58; 10,64%

Das so erhaltene Chlorid beginnt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 78° und 85° zu erweichen und schmilzt schliesslich klar bei ungefähr 93° unter tief braunroter Färbung. — Sehr bequem und glatt kann man das Chlorid auch erhalten, wenn man das durch Ausfällen mit Kohlendioxyd vorgereinigte ψ -Oxycarbinol in Alkohol löst und in der Kälte mit 10-proz. Salzsäure bis zur Trübung versetzt. Das Nitrat wurde aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von 12-proz. Salpetersäure abgeschieden in Form eines aus orangebraunen, mikroskopischen Prismen bestehenden Krystallpulvers. Es kann im Vakuum über Calciumchlorid und Natronkalk ohne Zersetzung getrocknet werden und schmilzt dann scharf bei 117,5°.

0,1756 g Subst. gaben 0,4262 g CO₂ und 0,0862 g H₂O

C₂₁H₁₉O₆N Ber. C 66,12 H 5,02%

Gef. „ 66,20 „ 5,49%

fassen, bereits erhalten, als er Dimethylo-aurin aus Salzsäure krystallisierte, indem das primär entstehende Chlorid eine Hydrolyse erfuhr. Einen besonderen Namen legte *Herzig* seinem Produkt vom Smp. 57—65° nicht bei, sagt aber, dass man es etwa als ein Hydrat des Dimethylo-aurins auffassen könnte. Durch Erhitzen auf 110° spaltete der Körper eine Molekel Wasser ab unter Bildung des Dimethylo-aurins selbst, dessen Schmelzpunkt *Herzig* (l. c. S. 656) bei 183—186° fand. Auch unser ψ -Oxycarbinol (durch das Chlorid gereinigt) ging, auf 120—150° (Badtemperatur) einige Zeit erhitzt, in Dimethylo-aurin über, das aus einer Lösung in Chloroform auf Zusatz von Äther in braungelben, flachen Prismen, die einen Stich ins Orange aufwiesen, krystallisierte und bei 186,5—187° schmolz.

In unerwarteter Weise gelangten wir auch zum Dimethylo-aurin, als wir eine ätherische Lösung des aus alkalischer Lösung mit Kohlendioxyd ausgefällten ψ -Oxy-dimethoxy-triphenylcarbinols teilweise der freiwilligen Verdunstung überliessen. Dabei schied sich das Chinoid als hell-orangerotes Krystallpulver in einer Ausbeute von ungefähr 25% aus¹⁾. Das Chinoid bildete dann glänzende, dicke, meist sternförmig vereinigte Prismen. In Methyl- oder Äthylalkohol löst es sich bei Siedehitze ziemlich schwer, ziemlich leicht dagegen in Aceton oder Benzol und noch leichter in Eisessig. Die Analyse eines aus Äther auskrystallisierten (nicht umkrystallisierten), bei 70° getrockneten Präparates erwies, dass in der Tat Dimethylo-aurin und nicht das erwartete Carbinol vorlag.

0,1742 g Subst. gaben	0,5046 g CO ₂	und	0,0964 g H ₂ O
C ₂₁ H ₁₈ O ₃	Ber. C 79,21	H 5,70%	
	Gef. „ 79,00	„ 6,19%	

Das Carbinol (C₂₁H₂₀O₄) müsste 74,96% C und 6,00% H enthalten.

Das Dimethylo-aurin-Präparat von *Herzig* ergab ihm bei der Methoxylbestimmung Werte, die zwischen 15,74% und 18,10% lagen. Unsere Dimethylo-aurin-Proben lieferten befriedigend stimmende Resultate (im Apparat von *Hans Meyer*²⁾), wenn wir die Substanz nach dem Vorschlag von *Baeyer* und *Villiger*³⁾ zunächst in 10—15 cm³ Eisessig gelöst und dann erst die Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) hinzugesetzt hatten. Die Abspaltung des Methyljodids begann unter diesen Bedingungen später als gewöhnlich und war erst nach 2—3 Stunden beendet.

0,2654 g Subst. gaben	0,4031 g AgJ
0,2866 g Subst. gaben	0,4136 g AgJ
C ₁₉ H ₁₂ O(OCH ₃) ₂	Ber. OCH ₃ 19,50
	Gef. „ 20,04; 19,02%

¹⁾ Über die Aufarbeitung der ätherischen Mutterlaugen vergleiche bei „Spaltung“.

²⁾ *H. Meyer*, „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“, 3. Aufl. 1916, S. 746.

³⁾ *B.* 35, 1199 (1902).

Herzig diskutiert die zu niedrig ausgefallenen Resultate seiner Methoxybestimmungen und sagt dabei, dass eine Befreiung seines Dimethylo-aurins von etwa beigemengtem Monomethyläther mittels Alkali nicht durchführbar war, weil das „Dimethylo-aurin unerwarteterweise in Alkali löslich ist“. Diese Angabe trifft für das von uns hergestellte Dimethylo-aurin nicht zu. In überschüssiger, normaler oder halbnormaler Kalilauge hatte sich das trockene, fein gepulverte Chinoid selbst nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur nur zum kleineren Teil gelöst. Als 0,31 g (1 Millimol) mit 3 cm³ n. Kalilauge (3 Millimol) gekocht wurden, wurde erst nach etwa 20 Minuten eine klare Lösung erhalten.

Eine sichere Erklärung für den abweichenden Befund *Herzig's* können wir nicht geben, vermuten jedoch, dass er bei diesem Versuche nicht Dimethylo-aurin, sondern das Hydrat (ψ -Oxycarbinol) in den Händen hatte. Er sagt nämlich, dass die beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine entfärbte, alkalische Lösung von Dimethylo-aurin sich ausscheidende, nahezu farblose Substanz sich unter der Hand in Dimethylo-aurin umwandelt. Dieser so ausgefällte, orangefarbene Niederschlag dürfte aber nicht aus Dimethylo-aurin, sondern aus einem nicht ganz reinen ψ -Oxytriphenylcarbinol bestanden haben, das in der Tat beim Schütteln mit normaler Kalilauge von Zimmertemperatur, wenn auch nicht augenblicklich, ohne Färbung aufgenommen wird, wie bereits angegeben.

Spaltung des ψ -Oxytriphenylcarbinols.

Wie erwähnt, anhydriert sich das ψ -Oxytriphenylcarbinol beim teilweisen Verdunsten seiner ätherischen Lösung zu etwa ein Viertel zu Dimethylo-aurin, das auskrystallisiert. Wird dieses abfiltriert und das Filtrat bis zur völligen Verdunstung des Äthers sich selbst überlassen, so hinterbleibt ein dickes, bräunliches Öl. Löst man dieses abermals in Äther und lässt die Lösung offen stehen, so scheidet sich jetzt ein schwach rosa gefärbter Körper in schönen Krystallen aus. Die ätherischen Mutterlaugen derselben ergeben bei völligem Verdunsten neben einem stark nach Phenol riechenden Öl noch eine kleine Menge der gleichen Krystalle. (Gesamtrohausbeute 40%). Sie wurden nach dreimaliger Krystallisation aus Methylalkohol als 4,4'-Dimethoxy-benzophenon (Smp. 143—144°)¹⁾ identifiziert, sowohl durch den direkten Vergleich mit einem Sammlungspräparat, wie auch durch zwei gut stimmende Analysen. Auch das in üblicher Weise hergestellte Oxim dieses Ketons besass den von *Gattermann*²⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 133°.

Man könnte vermuten, dass das verwendete ψ -Oxycarbinol bereits vor der Lösung in Äther infolge einer teilweisen Spaltung

¹⁾ Smp. nach *Bösler*, B. 14, 328 (1881): 144°; nach *Edm. Schmitz*, Thèse, Fribourg 1907, S. 23ff.: 145°. ²⁾ B. 28, 2870 (1895).

rhombenförmige Täfelchen (aus Methylalkohol + Wasser). Smp. 134—136°. Der reine Ester ist in der Siedehitze (in auffallendem Gegensatz zum rohen) in Methylalkohol nur sehr schwer löslich, schwer auch in Ligroin, Äther oder Petroläther, leicht dagegen in kaltem Benzol.

0,1954 g Subst. gaben 0,5284 g CO₂ und 0,1152 g H₂O

C ₂₅ H ₂₆ O ₅	Ber. C 73,86	H 6,45%
	Gef. „ 73,75	„ 6,59%

Kohlenoxydabspaltung.

Die Entcarbonylierung der vorliegenden Säure wurde ganz so wie bei ihrem aus Phenol erhaltenen Analogon ausgeführt. Das durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser ausgefällte, rotorange gefärbte Rohprodukt wurde zunächst mit kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung einige Stunden lang digeriert. Da es sich nicht direkt krystallisieren liess, wurde je 1 g desselben mit 6 cm³ 5-proz. Kalilauge kurze Zeit gekocht, wobei etwa ein Fünftel als zähe, tiefrote Masse (s. u.) ungelöst blieb. Aus der abfiltrierten erkalteten, nicht ganz farblosen alkalischen Lösung fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd zunächst ein weisser, dicker Niederschlag aus, der wiederum das gesuchte normale Carbinol vorstellen dürfte. Aber auch er wird innerhalb der Flüssigkeit sehr bald gelblich und schliesslich tief braunrot, indem er offenbar, wie das früher beschriebene Phenolderivat, in eine ψ -Form übergeht. Diese liess sich gleichfalls nicht direkt krystallisieren und wurde deshalb über das Carbinolchlorid gereinigt, indem sie in 10-proz. Salzsäure (unter Vermeidung längeren Kochens) gelöst wurde. Das beim Erkalten ausgeschiedene Chlorid wurde abgesaugt und durch langes Digerieren und Auswaschen mit Wasser in das ψ -Oxycarbinol zurückverwandelt, das nach dem Trocknen bei etwa 125° erweichte und bei ungefähr 138 bis 140° schmolz. Das so gereinigte Präparat gab befriedigende Analysenzahlen.

0,1834 g Subst. gaben 0,5048 g CO₂ und 0,1038 g H₂O

C ₂₂ H ₂₂ O ₄	Ber. C 75,39	H 6,33%
	Gef. „ 75,07	„ 6,33%

Seine Lösung in kalter, konz. Schwefelsäure ist bräunlich-gelb bis bräunlich-orange gefärbt.

Der oben erwähnte, in wässriger Kalilauge nicht lösliche Anteil des Entcarbonylierungs-Rohproduktes dürfte aus dem entsprechenden Chinoid bestehen, da er sich beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge löst und diese Lösung (nach Abdampfen des Alkohols und Zusatz von Wasser) beim Übersättigen mit Kohlendioxyd das entsprechende ψ -Oxycarbinol liefert.

Das Chlorid des ψ -Oxycarbinols krystallisiert aus 10-proz. Salzsäure beim Erkalten in glänzenden, tief orange gefärbten, millimeterlangen Nadeln, die an Chromsäure-anhydrid erinnern. Mit Salzsäure ausgewaschen und über Natronkalk getrocknet, erscheinen sie im auffallenden Lichte bräunlich-violett, im durchfallenden bräunlich-

orange. Sie beginnen bei etwa 155° zu erweichen unter Dunkelfärbung, die stetig zunimmt, bis bei etwa 164° Zersetzung eintritt.

0,1930 g Subst. gaben 0,5088 g CO₂ und 0,1054 g H₂O

0,1724 g Subst. gaben 0,0665 g AgCl

C₂₂H₂₀O₃ + HCl Ber. C 71,62 H 5,74 Cl 9,61%
 Gef. „ 71,90 „ 6,10 „ 9,53%

Leichter noch und quantitativ wird das gleiche Chlorid erhalten, wenn man eine kalte alkoholische Lösung des ψ -Oxycarbinols mit 10-proz. Salzsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt.

0,2190 g Subst. gaben 0,0830 g AgCl Gef. 9,37% Cl

Das Nitrat (braunrotes, metallisch glänzendes Krystallpulver) und das Sulfat (orangeroter, krystallinischer Niederschlag) des Methyl- ψ -oxycarbinols fallen aus seinen alkoholischen Lösungen auf Zusatz von 12-proz. Salpetersäure bzw. 22-proz. Schwefelsäure aus.

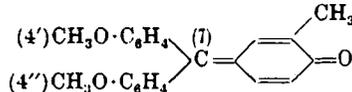
Das Perchlorat scheidet sich beim längeren Stehen einer alkoholischen, mit 70-proz. Perchlorsäure versetzten Lösung des ψ -Oxycarbinols als rotes Krystallpulver aus, das aus mikroskopischen Krystallwarzen besteht.

Bezüglich der Konstitution dieser Salze sei auf das früher Gesagte verwiesen.

Spaltung des 3-Methyl- ψ -(4-oxo-4',4''-dimethoxy-triphenylcarbinols).

Ähnlich dem ψ -Oxycarbinol (aus Phenol) wird auch sein Methyl-Homologon (aus o-Kresol) beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung gespalten. Das entsprechende Chinoid bildete sich im letzteren Falle nicht; dagegen konnten auch hier aus 2 g des Carbinols fast 1 g 4,4'-Dimethoxybenzophenon und eine sehr kleine Menge Anissäure isoliert werden.

3-Methyl-7,7-(4',4''-dimethoxy-diphenyl)-1,4-chinomethan.



Wurde das ψ -Oxycarbinol aus o-Kresol, das durch Hydrolyse seines Chlorides erhalten worden war, in einem Glycerinbade von 180° (nicht höher!) unter Überleiten von trockenem Kohlendioxyd erhitzt, so spaltete es schon von 120° an quantitativ die äquimolekulare Menge Wasser ab, indem sich das zugehörige Chinoid bildete.

0,3040 g Subst. gaben 0,0146 g Wasser ab.

C₂₂H₂₂O₄ - H₂O Ber. H₂O 5,14 Gef. H₂O 4,80%

Der fein gepulverte, rotbraune, rohe Erhitzungsrückstand krystallisiert ziemlich schwer aus Äther + Ligroin oder + Petroläther beim teilweisen Verdunsten dieser Lösungen in orangegelben, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigten Nadelchen oder auch in Form von federförmig angeordneten, langgestreckten Nadeln, die bei 122—124° schmelzen und beim Umkrystallisieren aus Alkohol diesen Schmelzpunkt beibehalten. In 5—10-proz. Kalilauge ist das vorliegende Chinoid selbst bei einigem Kochen so gut wie unlöslich. In absolutem Äther ist es schwer löslich.

0,1702 g Subst. gaben 0,4968 g CO₂ und 0,0972 g H₂O

C₂₂H₂₀O₃ Ber. C 79,48 H 6,07%
 Gef. „ 79,61 „ 6,38%

2-Oxysäure (s. u.). Es wird mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung erhitzt, wobei das Lacton ungelöst bleibt. Die aus dem alkalischen Filtrat mit Salzsäure ausgefällte 4-Oxysäure bildet, zweimal aus Eisessig + Wasser krystallisiert, farblose, mikroskopische, zu kugeligen Büscheln vereinigte Prismen, die bei 219° erweichen und sich unter tiefer Bräunung bei 222—223° zersetzen.

0,1716 g Subst. gaben 0,4588 g CO₂ und 0,0934 g H₂O
 $C_{23}H_{22}O_5$ Ber. C 72,98 H 5,86%
 Gef. „ 72,92 „ 6,08%

In kochendem Alkohol oder Eisessig ist die Säure ziemlich schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff oder Petroläther unlöslich. In kalter, konz. Schwefelsäure löst sie sich mit fuchsinroter Farbe unter nur geringer Entwicklung von Kohlenmonoxyd, wobei der Geruch des m-Kresols wahrnehmbar wird.

Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und kann, wie auch das Ammoniumsalz, durch Aussalzen leicht erhalten werden.

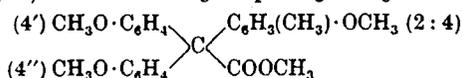
Das Silbersalz, das ziemlich lichtempfindlich ist, kann als feiner, weisser Niederschlag durch Zusatz von Silbernitrat zu einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes gefällt werden.

0,2430 g Subst. gaben 0,0537 g Silber
 $C_{23}H_{21}O_5Ag$ Ber. Ag 22,20 Gef. Ag 22,10%

Die Acetylverbindung, wie üblich dargestellt, krystallisiert aus Eisessig + Wasser in farblosen, mikroskopischen, kurzen Prismen oder Täfelchen, die von 196° an erweichen und bei 199,5—202° schmelzen. Sie ist auch aus Benzol gut krystallisierbar.

0,1760 g Subst. gaben 0,4590 g CO₂ und 0,0958 g H₂O
 $C_{23}H_{24}O_6$ Ber. C 71,39 H 5,75%
 Gef. „ 71,43 „ 6,08%

2-Methyl-4, 4', 4''-trimethoxy-triphenylelessigsäure-methylester.



Dargestellt aus 2 g der obigen p-Oxysäure, 1,1 g Kaliumhydroxyd, 2,3 g Jodmethan, 10 cm³ Methylalkohol, durch vierstündiges Erhitzen im Rohr auf 100°. Farblose, mikroskopische, sechsseitige Täfelchen aus Methylalkohol. Smp. 154°.

0,1744 g Subst. gaben 0,4728 g CO₂ und 0,1050 g H₂O
 $C_{23}H_{26}O_5$ Ber. C 73,86 H 6,45%
 Gef. „ 73,93 „ 6,73%

Kohlenoxydabspaltung.

Während die meisten substituierten Triarylessigsäuren sich durch Lösen in konz. Schwefelsäure fast quantitativ entcarbonylieren lassen¹⁾, war dies bei der 2-Methyl-4-oxotriphenylelessigsäure (aus Benzilsäure und m-Kresol) nicht der Fall²⁾. Die Kohlenoxydabspaltung ergab höchstens etwa 10% der theoretisch möglichen Ausbeute an dem entsprechenden Carbinol, aber keineswegs immer; sie führte

¹⁾ Bistrzycki und v. Siemiradzki, B. 39, 59 (1906).

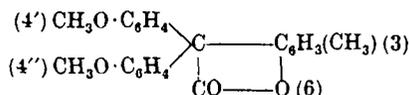
²⁾ Bistrzycki und Zurbirggen, B. 36, 3564 (1903).

dunsten der Mischung in schön ausgebildeten, farblosen, millimeterlangen, vier- oder sechsseitigen Prismen, die nach einigem Erweichen bei 98,5—100,5° schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln sind sie in der Hitze leicht löslich. In kalter, konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit tiefer blauvioletter Farbe.

0,1700 g Subst. gaben 0,4788 g CO₂ und 0,0895 g H₂O
 $C_{23}H_{20}O_4$ Ber. C 76,63 H 5,60%
 Gef. „ 76,81 „ 5,88%

IV. Anisilsäure und p-Kresol.

3-Methyl-6-oxy-4', 4''-dimethoxy-triphenylsäure-lacton.



Wie zu erwarten war, kondensiert sich die Anisilsäure mit p-Kresol unter den beim o-Kresol angegebenen Bedingungen zu einem mit dem eben beschriebenen isomeren Lacton. Das durch Eingiessen in Wasser ausgefällte, schwach rosa gefärbte Reaktionsprodukt, das erst nach zweitägigem Stehen fest wurde, krystallisiert aus absolutem Alkohol oder Eisessig in rhombenförmigen Täfelchen. Sie sind in beiden Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Sie erweichen bei 112° und schmelzen bei 113—115°.

0,1804 g Subst. gaben 0,5056 g CO₂ und 0,0956 g H₂O
 $C_{23}H_{20}O_4$ Ber. C 76,63 H 5,60%
 Gef. „ 76,44 „ 5,92%

Auch dieses Lacton löst sich beim Zerreiben mit kalter, konz. Schwefelsäure mit tief violettblauer Farbe.

Die Paarungen der Anisilsäure mit den einfachsten zweiwertigen und dreiwertigen Phenolen sind gleichfalls bereits ziemlich eingehend untersucht worden. Näheres hierüber findet sich in den Dissertationen von *Jablonski*¹⁾ bzw. von *Max Landolt*²⁾.

I. Chemisches Laboratorium der Universität
 Freiburg in der Schweiz.

¹⁾ *St. v. Jablonski*, Diss., Freiburg (Schweiz), 1918, S. 81 ff.

²⁾ *Max Landolt*, Diss., Freiburg (Schweiz), 1930, S. 92 ff.