

285. P. Jannasch und E. Kölitx: Darstellung von Dimethoxydiphenyl.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Obige, schön krystallisirende Verbindung wurde von uns durch Behandlung von *o*-Jodanisol mit Natrium erhalten.

Das uns zur Verfügung stehende, äusserst reine Anisidin siedete genau bei 216°, das daraus in fast theoretischer Ausbeute nach der Sandmeyer'schen Reaction hergestellte *o*-Jodanisol constant bei 238°. Das spec. Gewicht des letzteren betrug = 1.445.

Darstellung des Dimethoxydiphenyls.

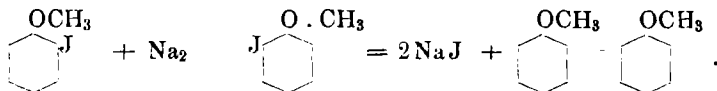
25 g *o*-Jodanisol in Xylollösung (50—60 ccm) werden mit 3 g Natrium in Drahtform zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Schon hierbei war eine Einwirkung des Natriums auf das Jodid deutlich zu erkennen. Nun erhitzte man das Reaktionsgemisch am Rückflusskühler 7—8 Stunden in einem Paraffinbade auf 180—200°. Das Xylol wurde alsdann abdestillirt und der höher siedende Antheil für sich aufgefangen. Die letzten Reste des hochsiedenden Körpers wurden mit einer 20 cm langen und 15 mm breiten Bunsenflamme abzudestilliren versucht, was aber bei der ziemlichen Grösse der zur Umsetzung zu verwendenden Rundkolben nur schlecht gelingt. Da wir später die entstandene Verbindung in heissem Xylol leicht löslich fanden, so zertrümmerten wir von da ab die benutzten Kolben, nachdem vorher möglichst abdestillirt worden war, in einem grossen Porzellanmörser, extrahirten alles wiederholt mit Xylol gut aus und gossen heiss ab und zwar nur durch einen weitlöcherigen grösseren Platinconus mit Zuhülfenahme der Saugpumpe.

Nach Abdestilliren des Xylols stieg von 170° an das Thermometer rasch und continuirlich bis auf 320°, bei welcher Temperatur die letzten Reste bis auf geringe harzige Massen überdestillirten. Aus diesem Theile der Fraction scheiden sich sofort beim Erkalten reichliche Mengen Krystalle aus, die wir auf einem Saugfilter sammelten, mit kaltem Alkohol auswuschen und später auch aus Alkohol umkrystallisirten. Man erhält dabei lange, säulenförmige, derbe, weisse Prismen, welche bei 155° schmelzen. Ihr Siedepunkt liegt bei 299.5—301°.

I. 0.201 g Sbst.: 0.5795 g CO₂, 0.118 g H₂O: 78.63 pCt. C (Theorie 78.50 pCt.) und 6.52 pCt. H (Theorie 6.54 pCt.).

II. 0.1275 g Sbst.: 0.3680 g CO₂ = 78.71 pCt. C (Theorie 78.50 pCt.) und 0.0785 g H₂O = 6.75 pCt. H (Theorie 6.54 pCt.)

Darnach war die Einwirkung des Natriums auf das *o*-Jodanisol im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:



Ueber die Derivate unseres, so vortheilhaft charakterisirten Dimethoxydiphenyls werden wir in einer zweiten Mittheilung eingehender berichten.

286. Edgar Wedekind und Leo Stauwe:

Ueber die Fernwirkung von Substituenten auf den Ringschluss zu Tetrazoliumbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Wedekind.)

Durch eine Reihe von Untersuchungen, besonders von Victor Meyer, C. A. Bischoff¹⁾ und deren Schülern, ist festgestellt worden, dass sowohl die Veresterung, als auch die Verkettung im eigentlichen Sinne, zuweilen im hohen Grade beeinflusst wird: einerseits durch die Zahl und Vertheilung der an der Verkettung theilnehmenden Kohlenstoffatome, andererseits durch die Art und Stellung etwa vorhandener Substituenten im Benzolkern.

Da bei dieser Art von Combinationen stets zwei Moleküle zu einem neuen Product zusammentreten, dessen Ausbeuten von den eben genannten Factoren abhängen, so war es von Interesse, zu erfahren, wie sich die Verhältnisse bei der Verkettung innerhalb eines Moleküls, d. h. bei der Ringschliessung, gestalten. Es war denkbar, dass die genannten Einflüsse sich hier noch stärker fühlbar machen würden, weil die Verkettungsstellen im Ausgangsmaterial einander räumlich näher sein müssen, als bei zwei künstlich zusammengebrachten Componenten. Es war daher auch nicht unwahrscheinlich, dass die Verkettungsstellen leichter innerhalb des Bereiches der Schwingungsbahnen der Substituenten kommen würden.

Die für unsere Versuche zunächst in Arbeit genommenen Formazylverbindungen bieten bei dem Ringschluss zu Tetrazoliumbasen ein Beispiel für Verkettung von Stickstoff zu Stickstoff innerhalb eines Moleküls. Bei der Zersetzlichkeit der zuerst genannten Verbindungen stiessen wir zunächst auf Schwierigkeiten, eine Methode zur quantitativen Bestimmung des oxydirten bezw. unoxydirten Materials

¹⁾ Vergl. u. a. diese Berichte 30, 2773, 2303, 2464, 2466, 2760, 2764 u. s. w.