

Diese Daten stehen, soweit darüber Angaben vorliegen, im wesentlichen auch im Einklang mit denen, welche kürzlich¹⁾ K. Heß und F. Wissing über die aus α, α' -Dimethyl-pyridin gewonnene *N*-Methyl-hexahydro- α, α' -lutidin-carbonsäure mitteilten. Ähnliches gilt auch für die Scopolinsäure von K. Heß und A. Suchier (l. c.).

Marburg, den 15. Dezember 1915.

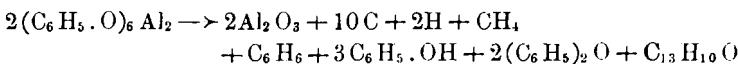
13. Richard Möhlau: Über die Produkte der Zersetzung von Aluminium-phenolaten durch Hitze.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1915.)

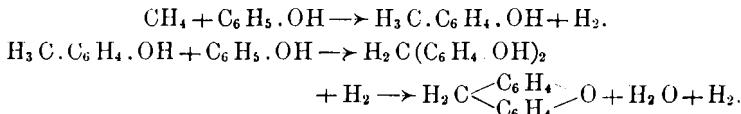
In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts haben Gladstone und Tribe²⁾ gezeigt, daß die Aluminiumsalze aliphatischer Alkohole beim Erhitzen neben Aluminiumoxyd einen Alkohol und ein Olefin oder einen Äther liefern, während die Aluminium-phenolate unter den gleichen Bedingungen neben Aluminiumoxyd Benzolkohlenwasserstoffe, Phenole, Phenoläther und in kleinen Mengen Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O$ und von Homologen davon entstehen lassen.

Die nähere Untersuchung hat nun gelehrt, daß diese Verbindungen als Xanthene aufzufassen sind, und daß z. B. die Zersetzung des Aluminium-phenolats nach Art und Menge der entstehenden Substanzen, die vorläufig noch durch Methan, Wasserstoff und Kohlenstoff zu vermehren sind, etwa durch das Schema



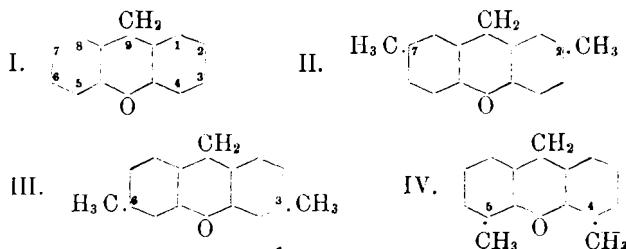
wiederzugeben ist.

Die Bildung des Xanthens (Formel I) ist offenbar so zu erklären, daß, zufolge pyrogener Synthese, Methan und Phenol zu *o*-Kresol zusammentreten, welches sich mit einem weiteren Molekül Phenol zu *o*-Dioxy-diphenylmethan kondensiert, worauf letzteres in Xanthen übergeht:



¹⁾ B. 48, 1907 [1915].

²⁾ Soc. 1876, 158; 1881, 1. Proc. Roy. Soc. 1880, 546; Soc. 1882, 5; 886, 25.



Die englischen Forscher erhielten aus Aluminium-*p*-kresylat die Verbindung C₁₅H₁₄O als dünne, perlmutterglänzende Blättchen; nach der Sublimation lange, weiße Blättchen vom Schmp. 168°, welche offenbar das 2.7-Dimethyl-xanthen (Formel II) darstellen. Das entsprechende Xanthon sollte in dem von Bistrzycki und v. Kostanecki¹⁾ aus *p*-Brom-salicylsäure, C₆H₃(COOH)(OH).CH₃ (1.2.5) gewonnenen, von ihnen als Ditolyl-carbolacton, C₁₅H₁₂O₂, bezeichneten Körper vom Schmp. 143° vorliegen.

Beim Erhitzen von Aluminium-thymolat erhielten Gladstone und Tribe eine isomere Verbindung C₁₅H₁₄O in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 200°. Diese ist zweifellos das 3.6-Dimethyl-xanthen (Formel III), denn sie entsteht unter gleichzeitiger Bildung von Propylen. Das Auftreten von Propylen weist darauf hin, daß an der Stelle der verdrängten Isopropylgruppe des Thymols der Eingriff der verkettenden Methylengruppe erfolgt ist. Diesem Xanthen sollte das Dimethyl-xanthon vom Schmp. 166° entsprechen, welches O. Weber²⁾ aus *o*-Toluylsäure nach der Methode Perkins gewonnen hat.

Endlich fanden Gladstone und Tribe unter den Zersetzungspräprodukten des Aluminium-*o*-kresylats ein in diamantglänzenden Blättchen krystallisierendes weiteres Isomeres C₁₅H₁₄O, von dem sie leider unterlassen haben, den Schmelzpunkt anzugeben. Seiner Bildung nach ist es das 4.5-Dimethyl-xanthen (Formel IV), welches sein Xanthon in deru von Schöpff³⁾ aus *o*-Kresotinsäure und aus *o*-Kresotinsäure-*o*-kresyläther erhaltenen 4.5-Dimethyl-xanthon vom Schmp. 171—172° findet.

Im Jahre 1895 teilte Zmerzlikar sen.⁴⁾ mit, daß er unter den Destillationsprodukten roher Carbonsäure Körper beobachtet habe, welche, wie die von H. Schwarz⁵⁾ auf seine Veranlassung unter-

¹⁾ B. 18, 1988 [1885].

²⁾ B. 25, 1745 [1892].

³⁾ Z. Ang. 1895, 468.

⁴⁾ B. 25, 3644 [1892].

⁵⁾ B. 15, 2201 [1882]; 16, 2141 [1883].

nommenen Untersuchungen zeigten, die Eigenschaften und die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O$ der vorstehend gekennzeichneten Xanthen-derivate besaßen. Schwarz beschrieb sie unter dem Namen Pyrokressole. Er konnte drei, als α -, β - und γ -Pyrokressol unterschiedene Verbindungen mit den Schmp. 195°, 124° und 104–105° isolieren. Die Identität des bei 195° (196°) schmelzenden α -Pyrokressols mit dem 3,6-Dimethyl-xanthen wurde später von F. Zmerzlikar jun.¹⁾ nachgewiesen. Hiernach sind die sogen. Pyrokressole als Dimethyl-xanthene aufzufassen. Sind somit drei Dimethyl-xanthene als Bestandteile des Steinkohlenteers festgestellt, so ist von diesen zurzeit doch nur eines, nämlich das 3,6-Dimethyl-xanthen vom Schmp. 196° in seiner Konstitution erkannt. Es dürfte mit demjenigen identisch sein, welches Gladstone und Tribe durch Erhitzen von Aluminium-thymolat erhielten, und für welches sie den Schmp. 200° angegeben haben.

Das Xanthen selbst ist meines Wissens noch nicht als Bestandteil des Steinkohlenteers beobachtet worden. Es wird aber darin zweifellos gefunden werden und seine Anwesenheit der pyrogenen Ortho-Kondensation von Methan mit Phenol verdanken.

Ich möchte schließlich hervorheben, daß Hr. Direktor Fr. Russig, welcher vor 20 Jahren auf Veranlassung von Zmerzlikar sen. die Zersetzung der Aluminium-phenolate durch Hitze studierte, schon damals die Xanthen-Natur der Gladstone und Tribeschen Körper erkannt hat.

Experimentelles.

54 g Aluminiumspäne wurden allmählich in 564 g trocknes, siedendes Phenol eingetragen. Das Aluminium löst sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf. Die erkaltete, feste Schmelze wurde gepulvert. Ausbeute 85% der theoretischen. Das Aluminium-phenolat wurde in 100-ccm-Retorten erhitzt. Die bis 200° übergehenden, meist aus Phenol bestehenden Bestandteile wurden zur Herstellung neuer Mengen Aluminiumphenolat verwendet. Das über 200° siedende zähflüssige Öl wurde gesondert aufgefangen. Der Rückstand bestand aus Aluminiumoxyd und Kohle. In einem Sonderversuch wurde die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben und das bei der Zersetzung auftretende Gas analysiert. Es erwies sich als ein Gemisch von Wasserstoff und Methan.

205 g bzw. 273 g des zähflüssigen Öles lieferten bei der fraktionierten Destillation:

¹⁾ M. 31, 897 [1910].

1. Fraktion	2 g	bezw.	2.3 g	übergehend bis	130°,
2.	»	76 g	»	96 g	» 200°,
3.	»	19 g	»	26 g	» 250°,
4.	»	76 g	»	110.5 g	» 300°,
5.	»	8 g	»	14 g	» 350°,
6.	»	2 g	»	2 g	über 350°.

Fraktion 1 bestand im wesentlichen aus Benzol und Wasser. Fraktion 2 bestand fast ganz aus Phenol. Fraktion 3 wurde gleichfalls mit verdünnter Natronlauge und Wasser behandelt, welche den größten Teil, nämlich Phenol, aufnahmen. Der flüssige Rückstand lieferte nach dem Trocknen über Chlortalcium ein bei 250—251.5° siedendes Destillat, identisch mit Phenyläther.

Fraktion 4 lieferte nach gleicher Vorbehandlung bei der Destillation:

17.4 g	bezw.	6.5 g	übergehend bis	253.5°,
36 g	»	82 g	»	262.5°,
10 g	»	16 g	»	291°.

Diese letzte Fraktion erstarrte.

Die erstarrten Anteile nebst den in Natronlauge unlöslichen Anteilen der Fraktionen 4, 5 und 6 wurden nach dem Trocknen einer weiteren fraktionierten Destillation unterworfen. Es ergaben sich fünf Fraktionen.

1. Fraktion	15 g,	Sdp.	220—270°,
2.	»	12.7 g,	» 270—277°, teilweise erstarrend,
3.	»	20.5 g,	» 277—305°
4.	»	2 g,	» 305—330° } erstarrend.
5.	»	5 g,	» 330—355° }

Die alkoholische, mit Tierkohle entfärbte Lösung der festen Anteile der Fraktionen 2, 3 und 4 lieferte Xanthen in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 98.5°.

0.1542 g Sbst.: 0.4846 g CO₂, 0.0764 g H₂O.
 $C_{13}H_{10}O$. Ber. C 85.72, H 5.49.
 Gef. » 85.70, » 5.51.

Das durch Oxydation mit Chromsäure-Eisessig daraus gewonnene Xanthor bildete nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 174°. Die Fraktionen 4 und 5 dürften zufolge ihrer hohen Siedepunkte Phenyl-xanthene enthalten.