

$\chi = +150 \times 10^{-6}$ ergeben, gegenüber $\chi = +32.5 \times 10^{-6}$ für das ultrafiltrierte Eisenhydroxyd-Sol und $\chi = +56 \times 10^{-6}$ für das Oxydhydrat aus Eisencarbonyl. Magnetisch zeigen sich also deutliche Unterschiede für die auf verschiedenem Wege hergestellten Hydrate von gleichem Wasser-Gehalt.

Endlich haben wir noch Präparate untersucht, die durch eine lokalisierte Reaktion¹⁰⁾ (also topochemisch im Sinne von Kohlschütter¹¹⁾ hergestellt worden waren. Zu dem Zweck wurden wasser-freies Ferrisulfat bzw. Ferriammonium-sulfat in 35-proz. Ammoniak-Wasser eingetragen. Die entstandenen beiden Oxydhydrate wurden filtriert, gewaschen und mit Aceton getrocknet. Aus Ferrisulfat erhielten wir ein Hydrat mit 22.3% Wasser und der spez. Suszeptibilität von $\chi = +224 \times 10^{-6}$, während aus Ferriammoniumsulfat ein Präparat gewonnen wurde mit 23.5% Wasser und einer Suszeptibilität von $\chi = +100 \times 10^{-6}$. Die beiden Präparate zeigen also magnetisch ebenfalls Abweichungen gegenüber den gewöhnlich gefällten Oxydhydraten. Der Wasser-Gehalt des Präparates aus wasser-freiem Ferrisulfat ist praktisch gleich demjenigen der oben erwähnten drei Präparate; wir hätten demnach bisher vier Oxydhydrate von praktisch gleichem Wasser-Gehalt, die auf verschiedenem Wege dargestellt, verschiedene Magnetisierbarkeit besitzen.

Endlich sei noch der merkwürdigen Tatsache gedacht, daß es Eisenoxydhydrate gibt, deren Magnetisierbarkeit kleiner ist als diejenige des wasser-freien Oxydes, aber trotz des scheinbaren Widerspruches mit der Regel von Wedekind und Hausknecht nicht als wasser-haltige Eisenoxyde angesprochen werden dürfen; über diese sog. „inversen“ Eisenoxydhydrate¹²⁾ soll später in einer besonderen Mitteilung Näheres berichtet werden.

Wie man sieht, haben unsere bisherigen Ergebnisse nur dazu geführt, die schon vorhandene Mannigfaltigkeit der magnetisch gekennzeichneten Eisen(III)-oxydhydrate weiter zu erhöhen, ohne daß es uns gelungen wäre, die eigentlichen Träger der gegenüber dem wasser-freien Oxyd erhöhten Magnetisierbarkeit zu isolieren. Wir haben mit neuen Versuchen in anderer Richtung begonnen, von denen wir hoffen, daß sie uns dem gesteckten Ziele näher bringen.

398. M. Busch und Robert Knoll: Über Phenol-Alkylierung; Einführung von Diphenylmethyl.

[Aus d. Institut für angewandt. Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. August 1927.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit¹⁾ einen kurzen Bericht über das Verhalten der Diphenyl-methylhalogenide gegenüber Phenolen gegeben; die ausführliche Veröffentlichung wurde zurückgestellt, bis die

¹⁰⁾ Die Anregung zu diesen Versuchen stammt von Hrn. Kollegen Kohlschütter in Bern.

¹¹⁾ entsprechend einer Angabe von Ephraim, B. **59**, 1219 [1926].

¹²⁾ Diese Präparate verdanken wir der I.-G.-Farbenindustrie A.-G. in Uerdingen a. Rh., welche uns eine größere Zahl von technischen Eisen(III)-oxydhydraten und Eisen(III)-oxyden zur magnetischen Untersuchung übergab, deren Ergebnisse in dieser Abhandlung nicht mit aufgenommen wurden.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **35**, 1145 [1925].

umfangreiche Versuchsreihe, die die Beeinflussung der Reaktion durch Veränderungen in den Molekülen der beiden Komponenten verfolgt, einigermaßen zum Abschluß gebracht worden war. Inzwischen hat sich P. Schorigin²⁾ ebenfalls mit der Reaktion zwischen Diphenyl-methylbromid und Phenol befaßt und ist dabei zu Ergebnissen gelangt, die mit den unsrigen nicht ganz übereinstimmen; wir sehen uns deshalb veranlaßt, einen Teil der Untersuchungen zu veröffentlichen, nachdem wir inzwischen die Versuche Schorigins wiederholt haben.

Zunächst sei unser früherer Befund hier kurz wiedergegeben: Bei der Einwirkung von Diphenyl-methylbromid auf Phenol — mit oder ohne Lösungsmittel — entsteht *para*-Oxy-triphenylmethan (*p*-Diphenylmethyl-phenol), dagegen mit Natriumphenolat das *ortho*-Oxy-triphenylmethan. Zu den *O*-Alkylderivaten, den Benzhydryl-aryl-äthern gelangt man mit Hilfe des Diphenyl-diazomethans. Dies Ergebnis stand im Einklang mit den zur gleichen Zeit ausgeführten schönen Arbeiten Claisens³⁾, indem die Neigung des Benzylchlorids zur Kern-Alkylierung beim Diphenyl-methylhalogenid noch erhöht sein muß durch die Gegenwart eines weiteren Phenyls und hiermit bewirkte stärkere Valenz-Beanspruchung des Methan-Kohlenstoffs.

Schorigin berichtet nun, daß bei der Einwirkung von Diphenyl-methylbromid auf Phenolat der *O*-Äther und nur in geringer Menge das *C*-Alkylierungsprodukt entstehe. Wie ist dieser Widerspruch zu erklären? Schorigin verwendet nicht wie wir reines Phenolat, sondern er arbeitet nach dem Vorgange A. v. Baeyers⁴⁾ mit Phenolat in der vielfachen Menge Phenol. Wir konnten uns überzeugen, daß unter dieser besonderen Bedingung der *O*-Äther gebildet wird; allerdings entsteht auch hier, entgegen den Angaben Schorigins, fast die gleiche Menge *C*-Verbindung. Nachdem Claisen durch seine eingehenden Untersuchungen festgestellt hat, daß die Alkylierung in dissoziierenden Lösungsmitteln vorwiegend am Sauerstoff, in nicht-dissoziierenden dagegen mehr am Kohlenstoff, also am Phenol-Kern, erfolgt, ist die Erklärung für das besondere Verhalten von Phenolat in Phenol in den hier obwaltenden Dissoziationsverhältnissen zu suchen. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint zwar auffallend, daß Phenolat in Alkohol den Benzhydrylrest am Kern aufnimmt, doch liegen die Verhältnisse für den Versuch insofern ungünstig, als hier vorwiegend der Alkohol selbst mit dem Halogenid in Reaktion tritt und als Hauptprodukt der Benzhydryl-äthyl-äther entsteht.

Auch Tripheyl-methylchlorid zeigt ein ganz analoges Verhalten wie Diphenyl-methylchlorid. Mit Phenolat in Äther entsteht vorwiegend Oxy-tetraphenylmethan, bei Phenolat in Phenol überwiegt der *O*-Äther, und beim Zusammenschmelzen des Halogenids mit Phenol wird ausschließlich wieder das „Krypto-phenol“ gebildet.

Wir konnten weiterhin bei einer großen Reihe von Phenolen feststellen, daß ihre Natriumsalze durch Diphenyl-methylbromid am Kern alkyliert werden, nur bei den Salzen der stark sauren Nitro-phenole wird das Alkyl am Sauerstoff aufgenommen, was ebenfalls auf den Zusammenhang des Reaktionsverlaufs mit der Dissoziation hinweist. Andererseits zeigt sich, daß der Eintritt elektronegativer Gruppen eine stärkere Auflockerung der

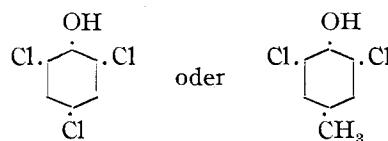
²⁾ B. 59, 2502 [1926].

³⁾ A. 442, 210 [1925].

⁴⁾ B. 42, 2624 [1909].

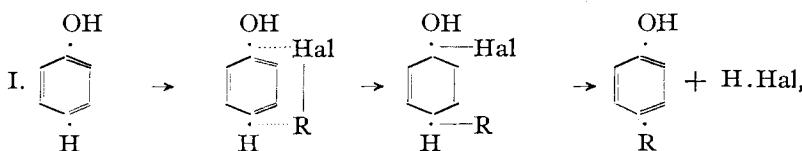
Kern-Wasserstoffatome im Gefolge hat: die Tendenz zur Bildung von Disubstitutionsprodukten $\text{Ar}(\text{OH})[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, die beim Phenol und den Kresolen schon in geringem Maße zutage tritt, ist z. B. beim *p*-Nitro-phenol derart gestiegen, daß fast ausschließlich das Dibenzhydryl-Derivat entsteht; ähnlich liegen die Verhältnisse beim Hydrochinon und *p*-Oxy-benzaldehyd.

Den Weg zum Eintritt in den Kern des Phenols fanden wir naturgemäß gesperrt, wenn die *para*- und beide *ortho*-Stellungen besetzt sind; auch in solchen Fällen kommt die geringe Neigung des Phenols, den Diphenyl-methyl-Rest an der Hydroxylgruppe aufzunehmen, insofern zum Ausdruck, als eine Alkylierung nicht oder nur in geringem Betrage vor sich ging. Daß hier nicht etwa sterische Verhältnisse eine ausschlaggebende Rolle spielen, entnehmen wir der Tatsache, daß von derartig substituierten Phenolen, z. B.



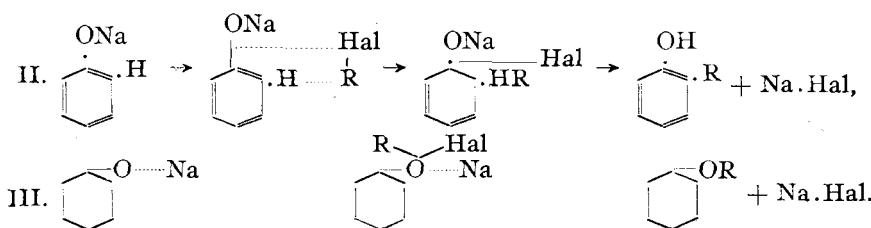
das Trichlor-phenol den *O*-Äther in einer Ausbeute von nur etwa 2%, das Dichlor-kresol jedoch ungefähr 20% lieferte. Ausführlicher Bericht wird demnächst an anderer Stelle erfolgen.

Wie ich schon früher ausgeführt habe, läßt sich die Schwierigkeit in der Erklärung des verschiedenen Verhaltens der Phenole einerseits und der Halogenalkyle andererseits, insbesondere die Tatsache, daß ein und dasselbe Phenol unter den gleichen Bedingungen das Alkyl je nach dessen Natur am Sauerstoff oder am Kohlenstoff aufnimmt, nur in der Annahme intermediärer Anlagerungsprodukte finden, in denen der Einfluß beider Komponenten aufeinander zum Austrag kommen kann. Auch Claisen spricht sich im Sinne einer primär erfolgenden Addition aus, die zuerst von van 't Hoff, später insbesondere von Michael, K. H. Meyer u. a. zur Erklärung des Alkylierungsvorganges angenommen worden ist⁵⁾. Auf die primäre Bildung der fraglichen Anlagerungsprodukte deutet die schon von A. v. Baeyer⁶⁾ beim Triphenyl-methylchlorid beobachtete und näher verfolgte Färbung hin, die beim Zusammenbringen von Halogenid und Phenol sich einstellt und mit dem Fortschreiten der Reaktion, d. h. der Abspaltung von Halogenwasserstoff, mehr oder weniger zurückgeht, sofern nicht andere Vorgänge (partielle Oxydation) wieder eine neue Färbung hervorrufen. Nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen dürfte sich in unserem Falle der Alkylierungsprozeß beim Phenol nach I, beim Phenolat nach II und beim Phenolat in dissoziierenden Medien partiell nach III und II vollziehen:

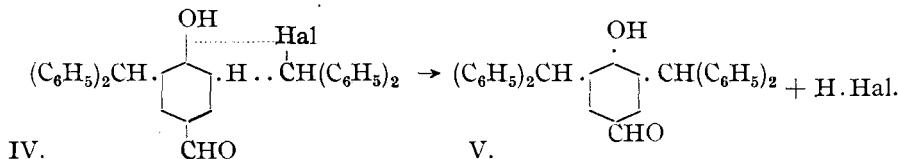


⁵⁾ vergl. die Ausführungen von Claisen, A. 442, 221.

⁶⁾ B. 42, 2624 [1909].

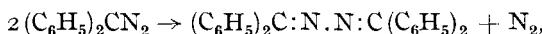


Tatsächlich ist es uns im Laufe unserer Untersuchungen auch gelungen, einige Vertreter der schon so lange und immer wieder vergeblich gesuchten Additionsverbindungen in wohl charakterisierter Form zu fassen und damit der fraglichen Theorie eine experimentelle Grundlage zu geben. Wie im experimentellen Teil näher dargelegt, vereinigt sich der *p*-Oxy-benzaldehyd sehr leicht mit 1 Mol. Diphenyl-methylhalogenid zum Diphenylmethyl-*p*-oxy-benzaldehyd, der nun die willkommene Eigenschaft hat, mit einem weiteren Mol. Halogenid die fragliche Anlagerungsverbindung in gut krystallisierter Form zu liefern, entsprechend Formel IV:



Sonderlich das Chlorid ließ sich in gut haltbarer und vollkommen reiner Form (schwach gelbgrüne Blätter) fassen; beim Kochen in Benzol, fast momentan in Alkohol, geht es unter vollkommener Entfärbung in das Disubstitutionsprodukt (V) über.

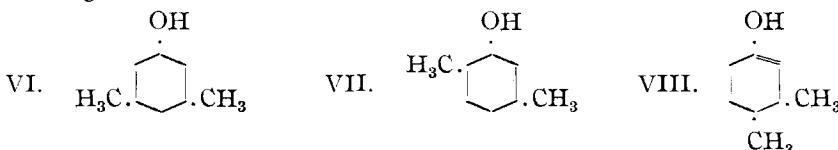
Was endlich die Einwirkung von Diphenyl-diazomethan auf Phenole betrifft, so haben wir hier einen sicheren Weg zur Gewinnung der Benzhydryl-aryl-äther, $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot Ar$. Schorigin (l. c.) gibt zwar an, daß er bei diesem von uns mit bestem Erfolge angewandten Verfahren aus Phenol den Äther nur in einer Ausbeute von 30 %, daneben auch Krypto-phenol, erhalten habe, wir bekommen jedoch unter entsprechenden Arbeits-Bedingungen in wesentlich kürzerer Zeit die doppelte Ausbeute an *O*-Äther, während Krypto-phenol nur in minimaler Menge (ca. 2 %) auftritt. Auch das Verhalten der Phenole gegen Diphenyl-diazomethan wird in Bezug auf den quantitativen Verlauf der Reaktion wesentlich durch die Natur des Phenols, d. h. durch die Substitution im Kern, beeinflußt. Bei diesem Prozeß, der bei vielen Phenolen mit großer Heftigkeit einsetzt, zerfällt immer ein Teil der Diazoverbindung unter Bildung von Tetraphenyl-ketazin:



und zwar hat man, da die Menge Ketazin dem nicht mit Phenol in Reaktion getretenen Anteil des Diazokörpers entspricht, und das Ketazin infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht zu isolieren ist, sofort einen Anhaltspunkt für den Verlauf der Umsetzung.

Wie beim Diphenyl-methylbromid mit dem Eintritt elektronegativer Gruppen die *C*-Alkylierung begünstigt wird, so erscheint beim Diphenyl-diazomethan die Reaktionsfähigkeit in gleicher Weise zugunsten der Äther-

Bildung gehoben, und zwar derart, daß bei den Nitro-phenolen die Ausbeute bis über 90% steigt; einen ähnlichen Effekt beobachtet man bei Halogen-phenolen. *m*-Kresol z. B. lieferte 55%, *p*-Chlor-*m*-kresol (Raschit) 80% und 4,6-Dichlor-*m*-kresol sogar 95% Ausbeute an Äther. Bei den Xylenolen⁷⁾ macht sich der Einfluß der Stellung der Methyle geltend; von den 3 Isomeren:



reagiert VI am ungünstigsten (30%), VIII am besten (65%); ähnliche Verhältnisse fanden wir beim α - und β -Naphthol mit 40 bzw. 80% Ausbeute an Äther. Anhäufung von Alkylen am Phenol-Kern, insbesondere von höher molekularen, beeinträchtigt die Äther-Bildung erheblich. Die zweiwertigen Phenole reagieren bemerkenswerterweise überhaupt nicht unter Äther-Bildung, sie wirken vielmehr katalytisch zersetzend auf Diphenyl-diazomethan, das dabei fast quantitativ in Ketazin übergeführt wird. Während Brenzcatechin und Resorcin nach einiger Zeit explosionsartige Zersetzung veranlaßten, verlief die Reaktion beim Hydrochinon sehr träge. Die mehrwertigen Phenole scheinen sich demnach dem Diphenyl-diazomethan gegenüber in die tautomere Ketoform einzustellen.

Beschreibung der Versuche.

(Mit Unterstützung von A. Leuze und A. Ruppert.)

Diphenyl-methylbromid und Phenol.

Bringt man Phenol und Diphenyl-methylbromid in äquimolekularen Mengen zusammen, so färbt sich das Gemisch alsbald braun, und die Reaktion setzt unter Bromwasserstoff-Entwicklung ein. Zur Vollendung des Prozesses bedarf es noch eines längeren Erwärmens auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wird in wenig Benzol aufgenommen; aus dieser Lösung setzen sich nach einiger Zeit — man versetzt eventuell noch mit etwas Petroläther — wasserhelle, glasglänzende Prismen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel bei 81—82° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, erheblich schwerer in Petroläther. Sie zeigt schwach saure Eigenschaften; eine Färbung mit Eisenchlorid gibt sie ebensowenig wie die übrigen, im Folgenden beschriebenen „Krypto-phenole“.

In der Verbindung liegt das mit 1 Mol. Benzol krystallisierende *p*-Oxy-triphenylmethan (*p*-Diphenylmethyl-phenol) vor.

Im Toluolbad verloren 0.2066 g Sbst. 0.049 g.

$C_{19}H_{16}O + C_6H_6$. Ber. 23.1% Benzol. Gef. 23.7% Benzol.

Das im Toluolbad behandelte Präparat krystallisierte aus Petroläther in farblosen Nadeln oder wasserhellen Prismen vom Schmp. 112° und lieferte bei der Analyse die dem *p*-Oxy-triphenylmethan entsprechenden Zahlen.

0.0897 g Sbst.: 0.2881 g CO_2 , 0.0503 g H_2O .

$C_{19}H_{16}O$. Ber. C 87.69, H 6.15. Gef. C 87.62, H 6.275.

⁷⁾ Einen großen Teil der hier verwendeten, schwer zugänglichen Phenole verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. F. Raschig in Ludwigshafen, dem auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Busch.

Aus den Benzol-Mutterlaugen kamen nach längerem Stehen in minimaler Menge braungelbe Krystallwarzen zur Abscheidung, die sich leicht in Alkohol lösten, bei 128^0 schmolzen und mit dem *o*-Oxy-triphenylmethan identisch

sein dürften. Außerdem fanden wir in einer Ausbeute von $1-2\%$ gelbe Krystallbüschel vor, die sich schwer in Alkohol lösten und von den Warzen leicht zu trennen waren. Dieses Produkt krystallisierte aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 165^0 schmelzen; es weist schwach saure Eigenschaften auf. Der Analyse zufolge liegt das disubstituierte Phenol vor, dem nebenstehende Formel zukommen dürfte. Es lässt sich auch in größerer Menge gewinnen, wenn man Oxy-triphenylmethan weiter mit Diphenyl-methylchlorid erhitzt.

0.0578 g Sbst.: 0.1908 g CO_2 , 0.0331 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 90.10, H 6.15. Gef. C 90.03, H 6.41.

Bei einem weiteren Versuch wurde das Reaktionsprodukt aus Phenol und Diphenyl-methylbromid in Benzol-Petroläther mit Claisenscher Lauge⁸⁾ behandelt, um zu prüfen, ob neben dem *p*-Oxy-triphenylmethan der Benzhydryl-phenyl-äther entstanden war. Aus der Benzol-Petroläther-Lösung ließ sich in minimaler Menge (1% Ausbeute) ein indifferenter Körper isolieren, der sich durch seinen Schmp. 55^0 mit dem genannten Äther (s. unt.) identisch erwies.

Die Phenol-Natur des *p*-Oxy-triphenylmethans zeigt sich in seinem Kupplungsvermögen. So wurde mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalisch-alkohol. Lösung das *z*-Oxy-5-diphenylmethyl-azobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, in braunroten, derben Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 148^0 erhalten. Die Substanz hat schwach saure Eigenschaften.

0.1360 g Sbst.: 9.15 ccm N (7^0 , 724 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Ber. N 7.67. Gef. N 7.81.

Mit *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid entsteht unter den gleichen Bedingungen das 4-Nitro-*z*-oxy-5'-diphenylmethyl-azobenzol, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Bräunlich rote Prismen (aus Alkohol-Chloroform) vom Schmp. $188-189^0$. Schwer löslich in Alkohol, leicht bei Zusatz von alkoholischem Kali, also schwach sauer.

0.1060 g Sbst.: 9.6 ccm N (14^0 , 732 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 10.27. Gef. N 10.37.

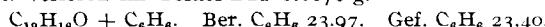
Diphenyl-methylbromid und Natrium-phenolat.

10 g Diphenyl-methylbromid werden in 50 ccm absol. Äther gelöst. Zu dieser Lösung werden 10 g Natrium-phenolat — dargestellt durch Lösen molekularer Mengen Natrium und Phenol in absol. Alkohol und Abdestillieren des Alkohols im Wasserstoff-Strom — hinzugegeben und das Gemisch 2 Stdn. am Rückflußkühler unter Natronkalk-Verschluß erhitzt. Innerhalb 1 Stde. trat Farbenumschlag nach gelb ein; nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, dann unter Zusatz von Wasser wieder mit Äther ausgezogen und das Solvens nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Das so erhaltene bräunliche Öl erstarrte auf Zusatz von etwas Benzol unter Erwärmung krystallin, wobei

⁸⁾ A. 418, 96 [1919].

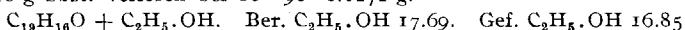
Krystall-Benzol aufgenommen wurde. Durch Umkristallisieren aus Benzol wurden derbe Prismen vom Schmp. 77.5° erhalten.

0.2878 g Sbst. verloren im Toluol-Bad 0.0676 g.



Läßt man die vom Benzol befreite Substanz aus Alkohol kristallisieren, so erhält man glasglänzende Nadeln vom Schmp. 76—80°, die nunmehr 1 Mol. Krystall-Alkohol enthalten. Sie sind zweifellos identisch mit den von A. v. Baeyer⁹⁾ erwähnten „alkohol-haltigen Nadelchen“. Auch hier liegt eine Verbindung mit 1 Mol. des Lösungsmittels vor.

0.1610 g Sbst. verloren bei 80—90° 0.0271 g.



Der Schmelzpunkt der reinen, alkohol- bzw. benzol-freien Substanz wurde bei 125° gefunden; an ihrer Identität mit dem zuerst von Baeyer durch Reduktion des Carbinols erhaltenen *o*-Oxy-triphenylmethan kann kein Zweifel bestehen.

Die Benzol-Mutterlaugen vom *o*-Oxy-triphenylmethan werden nach dem Einengen mit niedrig siedendem Petroläther versetzt und mit Claisenscher Lauge behandelt, um nach etwa gebildetem Benzhydryl-phenyl-äther zu fahnden; die Benzol-Petroläther-Lösung hinterließ ein Öl, das nach einiger Zeit erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden Nadeln vom Schmp. 55° erhalten, die identisch mit dem unten beschriebenen *O*-Äther des Phenols sind. Die Ausbeute an diesem Äther betrug jedoch nur 0.5%, während 90% an *o*-Oxy-triphenylmethan entstanden waren, wobei die letzten Anteile aus der Claisenschen Lauge gewonnen wurden.

Bringt man äquimolekulare Mengen Phenolat und Diphenyl-methylbromid in absolut. Alkohol zur Einwirkung, wobei die Reaktion sofort einsetzt und durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird, so erhält man *p*-Oxy-triphenylmethan in einer Ausbeute von nur 15%, während die Hauptmenge (80%) des Diphenyl-methylbromids in den Benzhydryl-äthyl-äther übergeführt ist; die Trennung der beiden Reaktionsprodukte wurde auch hier mit Claisenscher Lauge bewerkstelligt.

Wiederholung des Versuches von Schorin¹⁰⁾ mit Natrium-phenolat in Phenol.

Angewandt wurden 10 g Diphenyl-methylbromid, im übrigen Mengenverhältnisse und Bedingungen genau nach der Angabe Schorins gewählt. So wurden erhalten:

4.2 g *o*-Oxy-triphenylmethan, entspr. 40.5%.

5 g Benzhydryl-phenyl-äther, „ 50%.

Also entsteht auch hier annähernd die gleiche Menge *C*-Alkylierungsprodukt. Erhitzt man das Halogenid mit einem Phenolat, das durch Eintragen von Natrium in überschüssiges Phenol und Ausfällen mit Benzol gewonnen wurde, aber immer noch stark phenol-haltig ist, so erhält man an *C*-Alkylierungsprodukt 62%, an *O*-Äther nur 30%. Ein ähnliches Verhältnis in den Reaktionsprodukten (60 und 28%) erzielt man, wenn reinem Phenolat die gleiche Gewichtsmenge Phenol zugesetzt wird. Man erkennt also deutlich, wie von dem Phenol-Gehalt der Reaktionsmasse die Bildung des *O*-Äthers abhängt.

⁹⁾ A. 354, 169.

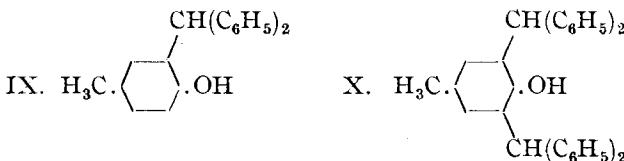
¹⁰⁾ B. 59, 2508 [1926].

Diphenyl-methylbromid und *p*-Kresol.

Werden äquimolare Mengen Diphenyl-methylbromid und *p*-Kresol im Ölbad bis schließlich 150° erhitzt, so resultiert nach Beendigung der Bromwasserstoff-Abspaltung eine bald erstarrende Schmelze, in der enthalten sind:

80% an *o*-Benzhydryl-*p*-kresol (IX).

20% an Dibenzhydryl-*p*-kresol (X).



Ersteres ist in Alkohol leicht, letzteres sehr schwer löslich; auf dieser Eigenschaft beruht ihre Trennung. Das Monosubstitutionsprodukt wird sehr schön aus Gasolin, und zwar in wasserhellen, glasglänzenden, würfel-ähnlichen Krystallen vom Schmp. 135° erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und zeigt schwach saure Eigenschaften. Im Gegensatz zum Oxy-triphenylmethan krystallisiert es ohne Benzol.

0.0920 g Sbst.: 0.2944 g CO_2 , 0.0355 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 87.54, H 6.15. Gef. C 87.27, H 6.75.

Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefriermethode in Benzol:

1. 0.1423 g Sbst. in 18.60 g Benzol: 0.149° Depr. — 2. 0.1210 g Sbst. in 18.60 g Benzol: 0.118° Depr.

Ber. M 274. Gef. M 1. 263, 2. 267.

Die Phenol-Natur der Verbindung zeigt sich in ihrem Kupplungsvermögen. So wurde mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalisch-alkohol. Lösung 2-Oxy-3-diphenylmethyl-5-methyl-azobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, in dunkelroten, prismenartigen Krystallen (aus Äther-Alkohol) vom Schmp. 155° erhalten.

0.0905 g Sbst.: 5.9 ccm N (15.5°, 731 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Ber. N 7.40. Gef. N 7.43.

Mit *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid entsteht unter gleichen Bedingungen das 4-Nitro-2'-oxy-3'-diphenylmethyl-5'-methyl-azobenzol in braunroten Krystallchen (aus Alkohol-Benzol) vom Schmp. 252°.

0.1145 g Sbst.: 9.8 ccm N (15°, 734 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. N 9.92. Gef. N 9.80.

Das *o*,*o*'-Dibenzhydryl-*p*-kresol (X) krystallisiert aus Alkohol je nach der Konzentration der Lösung in farblosen Nadeln oder derben Prismen vom Schmp. 190°; es zeigt schwach saure Eigenschaften, ist löslich in Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Gasolin.

0.1266 g Sbst.: 0.4169 g CO_2 , 0.0761 g H_2O .

$\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 89.96, H 6.41. Gef. C 89.84, H 6.73.

Die Verbindung lässt sich auch durch Erhitzen des Monobenzhydrylderivats mit Diphenyl-methylbromid auf 150° erhalten. Mit der angenommenen Konstitution eines *o*,*o*'-Dibenzhydryl-*p*-kresols steht in Einklang, daß dies Phenol, dessen *para*- und beide *ortho*-Stellen besetzt sind, kein Kupplungsvermögen mehr aufweist.

Auch bei der Einwirkung von Diphenyl-methylbromid auf *p*-Kresol-natrium — die Reaktion wurde sowohl durch mehrstündigtes Sieden in Äther als auch durch direktes Erwärmen der beiden Komponenten auf 50—60° herbeigeführt — entstanden nur die eben beschriebenen beiden Reaktionsprodukte, und zwar in annähernd dem gleichen Mengenverhältnis.

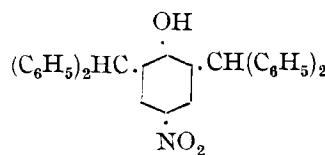
Diphenyl-methylbromid und *p*-Nitro-phenol.

Das Bromid reagiert mit *p*-Nitro-phenol (1 Mol.) bereits bei 80—90°; jedoch war die Entwicklung von Bromwasserstoff erst nach 5 Stdn. beendet. Eine Beschleunigung des Prozesses durch Anwendung höherer Temperatur ist zu vermeiden, da man sonst eine schwarze, stark verkohlte Masse erhält; auch bei der angegebenen Temperatur macht sich schon eine partielle Zersetzung geltend. Die braunschwarze Reaktionsmasse wird mit Benzol aufgenommen und die Lösung durch Kochen mit Tierkohle nach Möglichkeit entfärbt. Aus dem gelben Filtrat fielen beim Erkalten glasglänzende, gelbliche Blättchen aus, die durch nochmaliges Umkristallisieren farblos erhalten wurden und bei 256° schmelzen. Ausbeute ca. 30%. Sie sind leicht löslich in siedendem Benzol und Alkohol, schwer löslich in Petroläther und zeigen schwach saure Eigenschaften. Von alkalischem Alkohol wird die Substanz mit gelber Farbe aufgenommen.

Der Analyse zufolge ist hier das *o,o'*-Dibenzhydryl-*p*-nitro-phenol von nebenstehender Formel entstanden. Diesem Befund entsprechend, wurde bei einem zweiten Versuch mit 2 Mol. Bromid eine doppelt so hohe Ausbeute (60%) erhalten.

0.1068 g Sbst.: 3.1 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{32}H_{25}O_3N$. Ber. N 3.26. Gef. N 3.26.



Mit *p*-Nitro-phenol-natrium liefert Diphenyl-methylbromid den Benzhydryl-*p*-nitrophenyl-äther, $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, in einer Ausbeute von ca. 66%. Das entwässerte rohe Phenolat wird mit der äquimolaren Menge Diphenyl-methylbromid innig vermischt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die resultierende braune Krystallkruste wird zunächst mit Wasser ausgekocht und der Rückstand in Alkohol gelöst. Das aus dieser Lösung zunächst krystallisierende gelbe Produkt schmolz bereits bei 118°. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol wurden schließlich fast farblose, lange Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt konstant bei 156° lag. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und siedendem Eisessig, sehr schwer löslich in Petroläther und kaltem Alkohol; indifferent gegen Alkali.

0.1321 g Sbst.: 0.3646 g CO_2 , 0.0594 g H_2O . — 0.11144 g Sbst.: 4.6 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{19}H_{15}O_3N$. Ber. C 74.75, H 4.95, N 4.59. Gef. C 75.28, H 5.03, N 4.65.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0.19341 mg Sbst. in 3.00374 mg Campher: Schmp.-Erniedrigung von 8°.

$C_{19}H_{15}O_3N$. Ber. M 305. Gef. M 322.

Diphenyl-methylbromid und *o*-Nitro-phenol-natrium.

Beim Erwärmen äquimolarer Mengen Bromid und *o*-Nitro-phenol-natrium (unter gleichen Bedingungen wie bei der Paraverbindung) resultiert

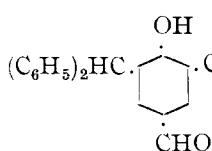
ein braunes Öl, das zur Reinigung und Trennung von unverändertem *o*-Nitrophenol der Wasserdampf-Destillation unterworfen wird. Der ölige Rückstand krystallisiert aus Alkohol in gelben Krystallen, aus Petroläther in farblosen Blättchen vom Schmp. 107°. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Benzol, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Petroläther und erweist sich als der Benzhydryl-*o*-nitrophenyl-äther: $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

3.8914 mg Sbst.: 0.1705 ccm N (18°, 734 mm).

$C_{19}H_{15}NO_3$. Ber. N 4.60. Gef. N 4.86.

Diphenyl-methylbromid und *p*-Oxy-benzaldehyd.

Schmilzt man äquimolare Mengen Diphenyl-methylbromid und *p*-Oxy-benzaldehyd zusammen, so macht sich bereits gegen 60° eine schwache Bromwasserstoff-Entwicklung bemerkbar, gleichzeitig färbt sich die Masse violett. Nach 4-stdg. Erhitzen auf 100—110° war die Reaktion beendet; das Produkt



war jetzt ziemlich entfärbt und halogen-frei. Durch Umkristallisieren aus Benzol — die Lösung war mittels Tierkohle leicht zu entfärbten — wurden farblose, glasglänzende Blätter erhalten, die unscharf bei 200—205° schmolzen und bald verwitterten. Wie schon der hohe

Schmelzpunkt andeutet, liegt der disubstituierte Oxy-aldehyd, der *o*,*o*'-Dibenzhydryl-*p*-oxy-benzaldehyd vor, dem jedenfalls nebenstehende Konstitutionsformel zukommt. Die Verbindung enthält 1 Mol. Krystall-Benzol.

0.1029 g Sbst. verloren im Toluol-Bad 0.0146 g.

$C_{33}H_{26}O_2$ + C_6H_6 . Ber. C_6H_6 14.66. Gef. C_6H_6 14.19.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol gibt die Verbindung ihr Benzol ab und bildet glasglänzende Blättchen vom Schmp. 230°.

0.1256 g Sbst.: 0.4003 g CO_2 , 0.0704 g H_2O .

$C_{33}H_{26}O_2$. Ber. C 87.18, H 5.77. Gef. C 86.95, H 6.07.

Das bei der Reaktion zwischen Diphenyl-methylbromid und *p*-Oxy-benzaldehyd zunächst entstehende gefärbte Additionsprodukt läßt sich isolieren, indem man die Komponenten etwa 1 Stde. bei 100—110° erhitzt, die jetzt erstarrte Schmelze schnell abkühlt und nun vorsichtig, d. h. unter Vermeidung längeren Erwärmens aus Benzol umkristallisiert. Man erhält mißfarbig, schwarz violettrote, glasglänzende Blättchen, die ab 140° unter Aufschäumen (Abspaltung von Bromwasserstoff) schmelzen. Beim Sieden der Benzol-Lösung verliert die Verbindung ihr Halogen vollkommen und geht in den oben erwähnten *o*,*o*'-Dibenzhydryl-*p*-oxy-benzaldehyd vom Schmp. 200—205° über. Erwärmt man die Substanz in Alkohol oder Aceton, so vollzieht sich der Übergang in den Aldehyd unter Entfärbung der Lösung fast momentan. Der Brom-Gehalt der Verbindung entspricht annähernd der Formel $C_{20}H_{16}O_2$, $(C_6H_5)_2CHBr$.

0.1174 g Sbst.: 0.0366 g $AgBr$. — $C_{33}H_{27}O_2Br$. Ber. Br 14.93. Gef. Br 13.27.

Die Differenz im Brom-Gehalt ist natürlich darauf zurückzuführen, daß man bei der Gewinnung des Anlagerungsproduktes nicht leicht gerade den Punkt erfaßt, bei dem noch kein Bromwasserstoff in sekundärer Reaktion ausgetreten ist. Viel besser gelingt dies bei dem entsprechenden Chlorid, von dem 2 Proben gleich gute Zahlen für Chlor ergaben.

Diphenyl-methylchlorid und *p*-Oxy-benzaldehyd-
Anlagerungsprodukt.

Übergießt man den Aldehyd mit dem verflüssigten Chlorid (2 Mol.), so färbt sich die Masse zunächst violettblau, wird auf dem Wasserbade blau und schmilzt schließlich zu einem grünen Öl zusammen. Die Abspaltung der Salzsäure von der Monalkylierung setzt deutlich erst auf dem Wasserbade ein, und nach ca. 1 Stde. ist die grüne Schmelze krystallin erstarrt. Man nimmt das Reaktionsprodukt nun mit Benzol bei 60—70° auf und erhält aus dieser Lösung beim Erkalten nißfarbig hell gelbgrüne Blättchen, die chlor-haltig sind und sehr unscharf gegen 180° unter Abgabe von Salzsäure zu einem gelben Öl schmelzen, nachdem sie bereits gegen 165° zu sintern beginnen. Löst man die Substanz in warmem Alkohol, so findet fast momentan Entfärbung statt, und aus der Lösung krystallisiert der oben erwähnte Dibenzhydryl-*p*-oxy-benzaldehyd vom Schmp. 230° aus; die Anlagerungsverbindung gibt dabei quantitativ ihr Chlor als Salzsäure an die Lösung ab; der so ermittelte Chlor-Gehalt stimmt gut auf das Additionsprodukt $C_{20}H_{16}O_2$, $C_{13}H_{11}Cl$.

0.237 g Sbst.: 0.0679 g AgCl. — $C_{38}H_{27}O_2Cl$. Ber. Cl 7.23. Gef. Cl 7.09.

Eine Rückbildung des oben beschriebenen Chlorids durch Anlagerung von Salzsäure an den disubstituierten Oxy-aldehyd, z. B. durch Einleiten von Salzsäure in dessen benzolische Lösung, erfolgt nicht.

Der *o,o'*-Dibenzhydryl-*p*-oxy-benzaldehyd lässt deutlich Phenol- und Aldehyd-Charakter erkennen; er ist einerseits noch schwach sauer, andererseits reduziert er ammoniakalische Silber-Lösung und reagiert auch glatt mit Hydrazinen.

Von den Hydrazonen fällt das mit Phenyl-hydrazin aus der essigsauren, alkohol. Lösung der Komponenten in farblosen Nadelchen an, die sich an der Luft schnell gelb färben und nicht ohne Zersetzung umkristallisiert werden konnten.

Beständiger erwies sich das Kondensationsprodukt mit *p*-Bromphenyl-hydrazin, das durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden der alkohol. Lösung von Aldehyd und Hydrazin zu gewinnen war. Bei vorsichtigem Zusatz von verd. Essigsäure krystallisierte es in gelblichen Nadelchen aus, die bei 184° unter Aufschäumen schmolzen. Auch dieses Hydrazon $Br.C_6H_4.NH.N:CH.C_6H_2(OH)[CH(C_6H_5)_2]_2$ ließ sich trotz mannigfacher Versuche nicht unzersetzt umkristallisieren.

0.1283 g Sbst.: 5.45 ccm N (19°, 736 mm). — $C_{39}H_{31}OBr$. Ber. N 4.49. Gef. N 4.79.

Triphenyl-methylchlorid und Natrium-phenolat.

1. Der Versuch wurde zunächst nach den Angaben Baeyers¹¹⁾ ausgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol-Petroläther aufgenommen, das überschüssige Phenol durch Schütteln mit verd. Natronlauge entfernt und nunmehr zur Trennung von *O*-Äther und Krypto-phenol mit Claisenscher Lauge behandelt. Aus der Benzol-Petroläther-Lösung konnten jetzt 6 g Triphenylmethyl-phenyl-äther (ca. 70%) von Schmp. 103° erhalten werden, während aus der Claisenschen Lauge 1.8 g (26%) *p*-Oxy-tetraphenylmethan vom Schmp. 282° zu isolieren waren. Merkwürdigweise scheint Baeyer¹¹⁾ die Bildung des letzteren Produktes trotz dessen Schwerlöslichkeit übersehen zu haben.

¹¹⁾ B. 42, 2625 [1909].

2. Arbeitet man dagegen mit reinem Phenolat in Äther, so tritt die Ausbeute an *O*-Äther ganz zurück. 3 g Phenol-natrium wurden mit der Lösung von 7 g Triphenyl-methylchlorid in 50 ccm absol. Äther übergossen, wobei sich der Beginn der Reaktion durch Erwärmung und Braunfärbung der Flüssigkeit kundgab. Zur Beendigung des Prozesses wurde noch $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Ausschluß von Feuchtigkeit am Rückflußkühler zum Sieden erwärmt, wobei die Flüssigkeit schließlich hellgelb wurde. Nach Entfernung des gebildeten Natriumbromids und Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand wie unter 1 in Benzol-Petroläther mit Claisenscher Lauge behandelt und so die beiden Bestandteile des Reaktionsproduktes getrennt. Ergebnis:

6.25 g <i>p</i> -Oxy-tetraphenylmethan	74 %,
1.7 g Triphenylmethyl-phenyl-äther	20 %.

In Benzol reagiert Phenolat sehr träge mit Triphenyl-methylchlorid.

Wird Phenol mit Triphenyl-methylchlorid zusammengebracht, so färbt sich das Gemisch braun, und es macht sich, wie schon Baeyer (l. c.) beobachtet hat, Abspaltung von Salzsäure sofort bemerkbar. Zur Verwendung kamen 4.7 g Phenol und 14 g Triphenyl-methylchlorid. Trotzdem die Reaktion auf dem Wasserbad lebhaft einsetzt, war sie nach 4 Stdn. noch nicht ganz beendet, so daß schließlich noch einige Zeit im Ölbad auf $130-140^{\circ}$ erhitzt wurde. Das gelblich-krystallin erstarrte Reaktionsprodukt wurde mit warmem Benzol behandelt, wobei 15.5 g fast reines *p*-Oxy-tetraphenylmethan zurückblieben. Die Benzol-Lösung wurde darauf unter Zusatz von Petroläther mit Claisenscher Lauge behandelt, die noch 1 g *p*-Oxy-tetraphenylmethan aufnahm, während sich im Benzol-Petroläther nur 0.25 g Triphenylmethyl-phenyl-äther vorkanden. Die Ausbeute an *p*-Oxy-tetraphenylmethan betrug also fast 98 %, die an *O*-Äther nur 1.5 %.

Diphenyl-diazomethan und Phenol.

Bei der Darstellung des Diphenyl-diazomethans nach Staudinger¹²⁾ ist es wesentlich, daß die Oxydation des Benzophenon-hydrazons mit gut wirksamem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd erfolgt; so kommt man durch Schütteln in niedrig siedendem Petroläther bereits in $1\frac{1}{2}$ Stdn. — anstatt 6—9 Stdn. nach Staudinger — zum Ziel, und die Ausbeute an Diphenyl-diazomethan ist sehr gut, ca. 95 %.

7.2 g Diphenyl-diazomethan und 4 g Phenol wurden in einem Erlenmeyer-Kölbchen miteinander vermischt; unter Erwärmung und Stickstoff-Entwicklung verflüssigt sich das Gemisch alsbald, wobei man Sorge zu tragen hat, daß die Temperatur nicht über 10° steigt, da die Reaktion sonst leicht einen explosionsartig stürmischen Verlauf nimmt und die Ausbeute an Phenol-äther beeinträchtigt wird. Am besten hält man die Temperatur zunächst bei etwa 0° und läßt, nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, noch 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur stehen. Die Farbe der Masse ist jetzt von dunkelrot nach rotgelb umgeschlagen. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in Benzol gelöst, niedrig siedender Petroläther hinzugegeben und die Lösung mit Claisenscher Lauge behandelt; aus der Lauge konnten 0.2 g *o*-Oxy-triphenylmethan, Schmp. 125° (Ausbeute 1.9 %), isoliert werden. Das nach dem Abdestillieren des Benzol-Petroläthers hinterbleibende Öl wurde in siedendem Alkohol aufgenommen; aus dieser Lösung krystallisierten beim Erkalten 2.4 g Tetraphenyl-ketazin in gelblichen Blättchen vom

¹²⁾ B. 49, 1932 [1936].

Schmp. 162^0 aus (Ausbeute 33%). Das Filtrat wurde nun mit Wasser, dann mit Äther bis zur Klärung versetzt und die Lösung in eine Eismischung gestellt. Dabei erstarrte die Flüssigkeit nach einigem Stehen zu einem Krystallbrei. Durch Umkristallisieren aus 70-proz. Alkohol wurde so der Benzhydryl-phenyl-äther in farblosen Blättchen vom Schmp. 55^0 in einer Ausbeute von 5.9 g = 60% gewonnen.

Für die Darstellung des Benzhydryl-phenyl-äthers kann man auf die Behandlung des Reaktionsproduktes mit Claisenscher Lauge verzichten, da die nebenher gebildeten, minimalen Mengen *o*-Oxy-triphenylmethan bei dem Reinigungsprozeß in den Mutterlaugen zurückbleiben.

Im Folgenden seien die aus Phenolen und Diphenyl-diazomethan erhaltenen Benzhydryl-aryl-äther kurz beschreiben. Bei der Darstellung wurden die Komponenten meist direkt zusammengebracht und wie beim Phenol die Reaktion zunächst durch Kühlen der Masse gemäßigt. Wenn sich beim Vorversuch eine zu energische Einwirkung zeigte, wurde dem Gemisch etwas Äther oder Aceton zugefügt und die Reaktion schließlich durch gelindes Erwärmen bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung zu Ende geführt. Da die Benzhydryl-aryl-äther durchweg in Alkohol leicht löslich sind, so wird die Reaktionsmasse zweckmäßig zunächst mit Alkohol behandelt, wobei das entstandene Ketazin zurückbleibt bzw. beim Erkalten der Lösung zuerst zur Abscheidung kommt.

Benzhydryl-*p*-kresyl-äther, $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Aus *p*-Kresol und Diphenyl-diazomethan. Zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln, die nach wiederholtem Umkristallisieren den konstanten Schmp. 77.5^0 aufwiesen. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol.

0.1528 g Sbst.: 0.4900 g CO_2 , 0.0940 g H_2O .

$C_{20}H_{18}O$. Ber. C 87.53, H 6.1. Gef. C 87.48, H 6.88.

Die entsprechenden Äther des *o*- und *m*-Kresols wurden als Öle erhalten.

Benzhydryläther des *p*-Chlor-*m*-Kresols (Raschit), $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$.

O. Aus Diphenyl-diazomethan und Raschit. Durch Wasserdampf-Destillation wurde unverändertes *p*-Chlor-*m*-kresol aus der Reaktionsmasse entfernt und diese in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in wenig Benzol gelöst; auf vorsichtigen Zusatz von Alkohol fielen zunächst geringe Mengen Ketazin (10%) aus, während auf weitere Zugabe von Alkohol der Benzhydryl-*p*-chlor-*m*-kresyl-äther in derben, zu Drusen vereinigten, farblosen Nadeln erhalten wurde, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 73^0 zeigten. Leicht löslich in Benzol und Äther, auch in Petroläther und heißem Alkohol.

0.1273 g Sbst.: 0.3617 g CO_2 , 0.0668 g H_2O .

$C_{20}H_{17}OCl$. Ber. C 77.77, H 5.55. Gef. C 77.51, H 5.87.

Benzhydryläther des 4,6-Dichlor-3-kresols, $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot \text{Cyclohexadiene ring with CH3 at one end and Cl at the other} \cdot Cl$.

Aus Diphenyl-diazomethan und 4,6-Dichlor-3-kresol. Glasglänzende, wasserhelle, derbe Prismen (aus Alkohol), vom Schmp. 106°. Ausbeute 95%.

0.1052 g Sbst.: 0.2692 g CO₂, 0.0456 g H₂O.

C₂₀H₁₆OCl₂. Ber. C 69.97, H 4.70. Gef. C 69.81, H 4.85.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol, auch löslich in Petroläther.

Benzhydrylätther des *o*-Xylenols, (C₆H₅)₂CH.O..CH₃. Aus

Diphenyl-diazomethan und *o*-Xylenol. Farblose, längliche Blätter oder Tafeln. Schmp. 87°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol.

0.1405 g Sbst.: 0.4488 g CO₂, 0.0910 g H₂O.

C₂₁H₂₀O. Ber. C 87.45, H 6.99. Gef. C 87.14, H 7.24.

Die entsprechenden Äther des *p*- und *m*-Xylenols wurden als Öle erhalten.

Benzhydrylätther des *p*-Benzhydryl-*p*-xylenols, (C₆H₅)₂CH.O.
CH₃

.CH(C₆H₅)₂, aus Diphenyl-diazomethan und *p*-Benzhydryl-*p*-xylenol.

Derbe, glasglänzende Prismen vom Schmp. 135°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwer in kaltem. Ausbeute 20%.

0.1245 g Sbst.: 0.4094 g CO₂, 0.0761 g H₂O.

C₃₄H₃₀O. Ber. C 89.84, H 6.65. Gef. C 89.71, H 6.84.

Der Benzhydryl-*o*-nitrophenyl-äther, (C₆H₅)₂CH.O.C₆H₄.NO₂, aus Diphenyl-diazomethan und *o*-Nitro-phenol. Schwach gelbliche Blätter vom Schmp. 107°. Ausbeute 75%. Die Substanz erwies sich mit der aus Diphenyl-methylbromid und *o*-Nitrophenol-natrium erhaltenen Verbindung (s. oben) identisch.

Benzhydryl-*m*-nitrophenyl-äther,
aus Diphenyl-diazomethan und *m*-Nitro-phenol. Derbe, gelbe Prismen vom Schmp. 115°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol. Ausbeute 70%.

0.1475 g Sbst.: 6.1 ccm N (19°, 745 mm). — C₁₉H₁₅O₃N. Ber. N 4.59. Gef. N 4.73.

Benzhydryl-*p*-nitrophenyl-äther,
aus Diphenyl-diazomethan und *p*-Nitro-phenol. Fast farblose, derbe Nadeln vom Schmp. 157°. Ausbeute nahezu quantitativ. Der Äther ist identisch mit dem aus Diphenyl-methylbromid und *p*-Nitrophenol-natrium erhaltenen.

0.1540 g Sbst.: 6.5 ccm N (20°, 740 mm). — C₁₉H₁₅O₃N. Ber. N 4.59. Gef. N 4.77.

Benzhydrylätther des Guajacols, (C₆H₅)₂CH.O.C₆H₄.OCH₃
aus Diphenyl-diazomethan und Guajacol. Farblose Blättchen. Schmp. 86°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol, auch leicht in Petroläther. Die Ausbeute, nur 10%, war durch ein öliges Nebenprodukt beeinträchtigt.

0.1074 g Sbst.: 0.3254 g CO₂, 0.0621 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82.76, H 6.25. Gef. C 82.66, H 6.47.

Benzhydryläther des Thymols,
 CH_3
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{O} \left(\begin{array}{c} \cdot \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \cdot \end{array} \right)$, aus Diphenyl-diazomethan und Thymol. Derbe Prismen. Schmp. 87^0 . Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol. Ausbeute 30%.

0.1136 g Sbst.: 0.3626 g CO_2 , 0.0795 g H_2O .
 $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}$. Ber. C 87.29, H 7.65. Gef. C 87.08, H 7.83.

Benzhydryläther des β -Naphthols, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, aus Diphenyl-diazomethan und β -Naphthol. Derbe, glasglänzende Nadeln, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol den konstanten Schmp. 106^0 zeigten; leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol. Ausbeute 80%.

0.1402 g Sbst.: 0.4570 g CO_2 , 0.0776 g H_2O .
 $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 89.03, H 5.80. Gef. C 88.92, H 6.19.

Der Benzhydryläther des α -Naphthols fiel als Öl an. Ausbeute 45%.

399. F. Gottwalt Fischer: Zur Kenntnis der Succino-Dehydrase¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften zu München.]
 (Eingegangen am 31. August 1927.)

Es ist durch T. Thunberg²⁾ 1909 bekannt geworden, daß Muskelfaser, welche durch Auswaschen ihre Eigenatmung verloren hat, nach Zusatz von Bernsteinsäure erneut Sauerstoff verbraucht. Wie F. Battelli und L. Stern³⁾ kurz danach feststellten, erfolgt jedoch kein tiefgehender Abbau der Säure, da nicht die entsprechende Menge Kohlendioxyd gebildet wird, und aus der Reaktionslösung Äpfelsäure isoliert werden kann.

Größere Bedeutung gewannen diese Befunde vier Jahre später, als H. Einbeck⁴⁾ in Muskelsubstanz Bernsteinsäure und weiterhin Fumarsäure auffand. Er nahm die Fumarsäure als primäres Produkt der Bernsteinsäure-Oxydation an, da er zeigen konnte, daß sie dabei entsteht, und daß weiterhin aus ihr unter der Einwirkung eines zweiten Fermentes, der Fumarase, durch Wasser-Anlagerung an die Doppelbindung Äpfelsäure gebildet wird⁵⁾. T. Thunberg machte im Jahre 1918 die Beobachtung, daß ausgewaschenes Muskelgewebe auf Zusatz von Natriumsuccinat die Fähigkeit erlangt, Methylenblau zu entfärben⁶⁾. Er schloß daraus auf eine Veränderung der zugefügten Bernsteinsäure durch eine spezifisch eingestellte Dehydrase,

¹⁾ Vorgetragen in der Münchener Chemischen Gesellschaft am 21. Juli 1927.

²⁾ T. Thunberg, Skand. Archiv Physiol. **22**, 430 [1909].

³⁾ F. Battelli und L. Stern, Biochem. Ztschr. **30**, 172 [1910].

⁴⁾ H. Einbeck, Ztschr. physiol. Chem. **87**, 145; **90**, 301 [1914].

⁵⁾ H. Einbeck, Biochem. Ztschr. **95**, 296 [1919].

⁶⁾ T. Thunberg, Skand. Archiv Physiol. **35**, 163 [1917—1918].