

Chromsäure-anhydrid siedend heiß oxydiert. Schon in der Hitze fallen gelbe Krystalle aus. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und aus Nitrobenzol, Eisessig oder verd. Pyridin umgelöst. Man erhält gelbe, derbe Krystalle, bei der Verwendung von Pyridin gelbe Nadeln, die sich in Schwefelsäure gelbgrün lösen, bei $318-319^\circ$ schmelzen und mit alkalischem Hydrosulfit eine farblose, küpen-artige Lösung geben.

21.35 mg Sbst.: 63.87 mg CO_2 , 8.08 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (338.11). Ber. C 81.63, H 4.17. Gef. C 81.59, H 4.24.

2-[Benzophenon-o-yl]-3-brom-1,4-naphthochinon (XIV).

Eine zum Sieden erhitzte Suspension von 3-Oxy-9-phenyl-1,2-benzofluoren (XI) wird tropfenweise mit einem Überschuß an Brom versetzt. Schon in der Siedehitze fallen tiefbraune Krystalle aus, die nach dem Abdestillieren des Überschusses an Brom nach dem Erkalten abfiltriert werden. Aus Eisessig erhält man tief braunrote, flache Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure stark rot lösen und bei 224° schmelzen.

0.1082 g Sbst.: 0.2628 g CO_2 , 0.0313 g H_2O . — 0.1148 g Sbst.: 0.0521 g AgBr.

$\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$ (417.02). Ber. C 66.18, H 3.14, Br 19.16. Gef. C 66.24, H 3.24, Br 19.31.

73. H. Raudnitz: Berichtigung.

(Eingegangen am 13. Januar 1930.)

Eine Literatur-Zusammenstellung¹⁾ der Arbeiten R. Wolffenstein veranlaßt mich zu nachstehender Berichtigung: Moritz und Wolffenstein²⁾ gelangten bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit Alkyl-Seitenketten zu den entsprechenden Dibenzyl-Kohlenwasserstoffen, z. B. von Toluol zum Dibenzyl. In analoger Weise erhielten Kattwinkel und Wolffenstein³⁾ aus dem *p*-Tolunitril das *p,p'*-Dicyan-dibenzyl. Diese Reaktion des Kaliumpersulfats wurde auf das *p*-Kresol übertragen, um auf diese Weise zu einem Dioxy-dibenzyl zu gelangen. Es soll auch hierbei, wenn die Einwirkung des Kaliumpersulfats in neutraler Lösung vor sich geht, nach Kumagai und Wolffenstein⁴⁾ eine derartige Kondensation eintreten, während in saurer Lösung keine Kondensation der Kresol-Kerne zu einer Dibenzyl-Verbindung erfolgt, sondern unter Verschiebung der Methylgruppe und Zuführung eines Sauerstoffatoms Homo-hydrochinon (*1*-Methyl-2,5-dioxy-benzol) entsteht. Erwähnt sei noch das Dtsch. Reichs-Pat. 81298⁵⁾, dem zufolge bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf *p*-Kresol in alkalischer Lösung Homo-brenzcatechin (*1*-Methyl-3,4-dioxy-benzol) gebildet wird.

Was nun die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf *p*-Kresol in neutraler Lösung anlangt, habe ich festgestellt, daß nicht, wie zu erwarten, Seitenketten-, sondern Kern-Wasserstoffe in Reaktion treten und das entstandene Reaktionsprodukt nicht *p,p'*-Dioxy-dibenzyl, sondern 3,3'-Di-*p*-kresol ist.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **42**, 1150 [1929].

²⁾ B. **32**, 432 [1899].

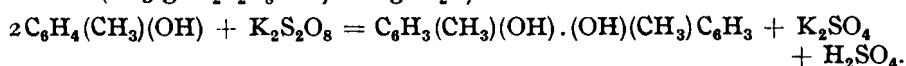
³⁾ B. **84**, 2423 [1905].

⁴⁾ B. **41**, 297 [1908].

⁵⁾ Friedl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **4**, 121.

Beschreibung der Versuche.

Zur Ausführung des Versuches wurden 50 g chemisch reines *p*-Kresol mit einer der folgenden Gleichung entsprechenden Menge Kaliumpersulfat (62.5 g K₂S₂O₈ in 782.2 g H₂O) versetzt:



Das Gemenge wurde in einem Kolben mit Rückflußkühler im kochenden Wasserbade turbiniert. Nach 4—5 Stdn. war alles Persulfat verbraucht. Nach dem Erkalten wurde das dunkle Öl von der übrigen Flüssigkeit abgetrennt und im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe destilliert, wobei zuerst unverändertes *p*-Kresol überging. Die Fraktion 180—240° wurde gesondert aufgefangen (bei weiterem Erhitzen begann sich der Kolben-Inhalt zu zersetzen) und mit reichlichen Mengen kochenden Wassers von einem harzigen Anteil befreit. Der in Wasser lösliche Anteil fiel beim Erkalten in hellbraunen Flocken aus. Durch oftmaliges Umlöschen aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle konnte die Substanz in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 153° (unkorr.) erhalten werden. Weder Wechsel des Lösungsmittels, noch Sublimation konnten den Schmelzpunkt erhöhen.

0.1511 g Sbst.: 0.4353 g CO₂, 0.09 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.50, H 6.54. Gef. C 78.59, H 6.65.

Mit einem mir von Hrn. Pummerer freundlichst zur Verfügung gestellten Präparat wurde meine Substanz durch Schmp. und Misch-Schmp. als 3,3'-Di-*p*-kresol⁶⁾ identifiziert. Auch der Schmelzpunkt des Acetylproduktes stimmte mit dem in der Literatur angegebenen überein.

74. Kurt Hess:

Zur Kenntnis von Molekulargewichts-Bestimmungen in Eisessig¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 13. Januar 1930.)

In vorangehenden Arbeiten ist Eisessig für die kryoskopische Untersuchung von Derivaten von Cellulose²⁾, Lichenin³⁾, Salep-Mannan⁴⁾, Konjak-Mannan⁵⁾, Kartoffel-Stärke⁶⁾, Glykogen⁷⁾ und Inulin⁸⁾ herangezogen worden, nachdem früher beobachtete Störungen⁹⁾ dadurch ausgeschlossen werden

¹⁾ Helle, A. 270, 366 [1892]; F. Fichter, Helv. chim. Acta 2, 597 [1919]; R. Pummerer, D. Melamed u. H. Puttfarcken, B. 55, 3121 [1922].

²⁾ Zugleich XXXVI. Mitteil. über Cellulose; XXXV. Mitteil. vergl. K. Hess und A. Müller, A. 466, 94 [1928].

³⁾ K. Hess u. G. Schultze, A. 448, 99 [1926]; K. Hess, Kolloidchem. Beihefte Ambronn-Festschrift 1926, S. 95; K. Hess u. H. Friese, A. 450, 42/43 [1926]; K. Hess u. R. Stahn, A. 450, 33 [1926]; K. Hess u. G. Schultze, A. 455, 81 [1927].

⁴⁾ K. Hess u. G. Schultze, A. 448, 106 [1926]; M. Bergmann u. E. Knehe, A. 448, 86 [1926]; M. Bergmann, E. Knehe u. E. v. Lippmann, A. 458, 101 [1927].

⁵⁾ H. Pringsheim u. G. Liß, A. 460, 39 [1927].

⁶⁾ T. Ohtsuki, Acta Phytochimica 4, 1 [Tokyo, 1928].

⁷⁾ M. Bergmann, E. Knehe u. E. v. Lippmann, A. 458, 99 [1927].

⁸⁾ K. Hess u. R. Stahn, A. 455, 115 [1927].

⁹⁾ M. Bergmann u. E. Knehe, A. 449, 309 [1926]; K. Hess u. R. Stahn, A. 455, 104 [1927]; M. Bergmann, E. Knehe u. E. v. Lippmann, A. 458, 98 [1927].

¹⁰⁾ K. Hess, W. Weltzien u. E. Meßmer, A. 455, 54 [1923].