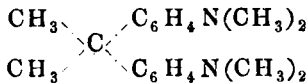


auf 150° erhitzt. Nachdem aus dem dickflüssigen Produkt das Chlorzink durch Behandlung mit Wasser entfernt war, wurde das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben; es hinterblieb eine beim Erkalten erstarrende Base, welche aus Alkohol in langen, prachtvoll seidglänzenden Nadeln krystallisirt. Dieselbe zeigte den Schmelzpunkt 83° und erwies sich als vollkommen identisch mit der von den HH. Hofmann und Martius beschriebenen Base. Die Analyse des jodwasserstoffsäuren Salzes ergab:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{26}N_2 \cdot 2HJ$	
Jod	47.22 pCt.	47.5 pCt.

Die analytischen Daten bestätigen demnach die Identität der Zusammensetzung. Ein Vergleich der scharf gekennzeichneten Eigenschaften, der Schmelzpunkts, der Krystallform, des Verhaltens gegen Jod ergab völlige Uebereinstimmung.

Die Constitution



für die Base $C_{19}H_{26}N_2$, welche vorausgesetzt wurde, ist hiermit durch den Versuch bewiesen.

Der Ursprung dieser Base bei der Methylanilinfabrikation ist dadurch mit ziemlicher Sicherheit aufgeklärt. Ihre Entstehung ist jedenfalls zurückzuführen auf den Acetongehalt des angewandten Methylalkohols; es steht damit die Erfahrung im Einklang, dass bei Anwendung acetonfreien Methylalkohols die Base nicht beobachtet wird.

215. S. Gabriel und A. Michael: Ueber Benzylmethylglycolsäure [Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLCIV.]

Gelegentlich der Frage nach der Constitution der Phtalylpropionsäure und ähnlicher, durch Wasserentziehung aus Gemischen von Aldehyden und Säureanhydriden entstehender Produkte¹⁾ hatten wir uns damit beschäftigt, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenylaceton Benzylmethylglycolsäure darzustellen und diese zu Benzylmethyllessigsäure (α -Benzylpropionsäure) zu reduciren; letztere sollte mit derjenigen Benzylpropionsäure verglichen werden, welche, wie vorauszusehen war, durch Reduction der Perkiu'schen (aus Benzaldehyd und Propionsäureanhydrid erhältlichen) Phenylcrotonsäure herzustellen war.

Gleichzeitig mit unserer Publication hat M. Conrad²⁾ eine Untersuchung der phenylirten Fettsäuren angekündigt und bald darauf

¹⁾ Diese Berichte XI, 1016.

²⁾ Ebendaselbst XI, 1055.

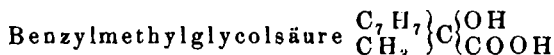
auch die eben genannte Perkin'sche Phenylcrotonsäure in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen. Wenn nun zwar, wie aus unseren eigenen und Conrad's Versuchen hervorgeht, die Darstellung der Benzylpropionsäure (Phenylhydrocrotonsäure) aus der Perkin'schen Phenylcrotonsäure mit Leichtigkeit von Statten geht, so bietet doch die Gewinnung der Benzylmethylglycolsäure aus Phenylaceton nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten, und ferner gab die Reduction letzterer Säure so unbefriedigende Ausbeuten, dass wir von dem weiteren Verfolg der beabsichtigten Untersuchungen vorerst abstehen zu müssen glauben.

Wir beschränken uns daher lediglich darauf, die Gewinnung der Benzylmethylglycolsäure zu beschreiben.

Bei Anwendung eines Gemisches von Phenylaceton, Blausäure und Salzsäure wird weder nach 30 stündigem Erhitzen am Rückflusskühler noch durch Digestion in zugeschmolzenen Röhren eine namhafte Menge an gewünschter Oxysäure erhalten, ebensowenig konnten wir durch die Wirkung nascirender Cyanwasserstoffsäure nach dem Vorgange von Urech ¹⁾ zum Ziel gelangen.

Zweckmässig erwies es sich dagegen, die Natriumhydrosulfitdoppelverbindung des Ketons, wie es O. Miller ²⁾ beim Benzaldehyd erfolgreich gethan, in Anwendung zu bringen.

Das Phenylacetonnatriumhydrosulfit wird mit einer Lösung von 1 Th. Kaliumcyanid in 1 Th. Wasser und 10 Th. Alkohol vermischt und unter wiederholtem Schütteln in verschlossenen Gefässen eine Stunde bei 100° digerirt. Es resultirt eine braune Flüssigkeit, welche man von der weissen, am Boden befindlichen Salzmasse abfiltrirt und einige Zeit mit Salzsäure am Rückflusskühler erhitzt, um die Cyangruppe in die Carboxylgruppe überzuführen. Darnach wird der Alkohol verdampft, das unzersetzte Phenylaceton mit Wasserdampf abgeblasen, die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit von harzigen Abscheidungen durch Filtration befreit und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben bleibt ein bräunliches Oel zurück, welches bald zu einer radialfaserigen Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisiren mit wenig lauem Benzol erhielt man daraus glasglänzende lange Prismen, die an der Luft, wahrscheinlich durch Abgabe von Krystallbenzol, glanzlos werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 97—99°, und die Analyse ergab Zahlen, welche auf die erwartete



stimmen.

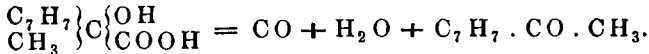
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 255.

²⁾ Diese Berichte IV, 980.

	Berechnet	Gefunden	
C	66.67	67.17	67.14
H	6.67	6.96	6.74.

Die Säure löst sich sehr leicht in lauem Wasser und Alkohol, sowie in alkalischen Flüssigkeiten; ihr Bariumsalz (aus der Menge Barium berechnet, welche von einer gewogenen Menge der Säure beim Digeriren mit aufgeschlammtem Bariumcarbonat gelöst wurde) enthielt 27.65 pCt. Barium; berechnet 27.68 pCt.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt die Säure in Kohlenoxyd und wahrscheinlich Phenylaceton nach der Gleichung



Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rothem Phosphor wird die Säure nicht verändert, wohl aber, wenn man sie mit diesen Reagentien bis 150° erhitzt. Dabei entsteht neben gewissen Mengen eines nicht sauren Oeles eine kleine Menge einer in Ammoniak löslichen, öligen Substanz.

Ob in letzterer wirklich eine Säure vorlag, welche an Stelle des Hydroxyls der Benzylmethylglycolsäure ein Wasserstoffatom enthielt und demnach identisch mit der von Conrad aus Methylbenzylacetessigäther erhaltenen Methylbenzylessigsäure (Schmp. 34°) sein musste, bleibt dahingestellt, da die Säure nicht zum Erstarren zu bringen war und zur weiteren Reinigung die Menge derselben nicht ausreichte.

Auch die Versuche, aus der Benzylmethylglycolsäure resp. deren Aether durch einfaches Erhitzen oder nach dem Vorgang von Frankland und Duppa (Ann. Chem. Pharm. 136, 1) durch Kochen mit Phosphortrichlorid Wasser abzuspalten und zu einer, eventuell mit der genannten Perkin'schen Phenylcrotonsäure identischen Säure zu gelangen, gaben kein Resultat, weil tiefere, complicirte Zersetzungen eintraten und das Material ausging.

216. C. Schall: Ueber die mittelst der Tetrachlorkohlenstoff-Reaction aus den drei isomeren Kresolen darstellbaren Oxytoluylsäuren und die Oxydation der letzteren zu Oxyptalsäuren (Phenoldicarbonensäuren).

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. März vom Verfasser.)

Aus den drei isomeren Kresolen lassen sich, wie Tiemann und Schotten¹⁾ gezeigt haben, fünf isomere Oxytoluylaldehyde erhalten. Durch ihr chemisches Verhalten sind drei von diesen Verbindungen als Homosalicylaldehyde, zwei als Homoparoxybenzaldehyde charakte-

¹⁾ Diese Berichte XI, 767.