

24 Stunden wird die Lösung in Wasser gegossen. Es bildet sich ein erst syrupartiger, dann erstarrender weisser Niederschlag. Derselbe wird aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt und hat nach dem Trocknen bei 100° einen Schmelzpunkt von 265°. Er löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, Chloroform und Ligroin. Der Analyse zufolge besitzt der Körper die Formel  $C_{15}H_{11}NO$ .

	Ber. für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden	
		I.	II.
C	81.45	81.65	81.53 pCt.
H	4.99	5.28	5.29 »
N	6.34	6.68	— »

Derselbe ist demnach der zuletzt beschriebenen Verbindung isomer. Ueber die Structur des neuen Körpers müssen weitere Versuche entscheiden.

#### IV. Phtalylessigsäure und secundäre und tertiäre Amine.

Phtalylessigsäure wird beim Erwärmen mit Dimethylamin, Diäthylamin, Diphenylamin und Trimethylamin gelöst; versetzt man aber diese Lösungen mit einer Säure, so fällt Phtalylessigsäure unverändert wieder aus, welche sowohl durch die Analyse als an Schmelzpunkt und Eigenschaften nachgewiesen wurde.

#### 496. J. Biedermann: Ueber Paroxybenzylalkohol.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I No. DCLX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juli vom Verfasser.)

Hr. F. Tiemann hat in diesen Berichten <sup>1)</sup> dargethan, dass die von H. Herzfeld <sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf Paroxybenzaldehyd neben dem in kaltem Wasser schwer löslichen, bei 222° schmelzenden Diparoxyhydrobenzoïn, ( $H^1O \cdot C_6H_4 \cdot CH^4 \cdot OH \cdot CH^1 \cdot OH \cdot C_6H_4 \cdot OH^4$ ), erhaltene, in Wasser leicht lösliche, bei 197.5° schmelzende Verbindung nicht als Paroxybenzylalkohol anzusprechen ist, sondern als ein mit dem Diparoxyhydrobenzoïn Isomeres aufgefasst werden muss. Er bezeichnete diese Substanz als

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 354.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1267.

Diparoxyisohydrobenzoïn. Um zu dem wahren Paroxybenzylalkohol zu gelangen, liess F. Tiemann <sup>1)</sup> Natrium auf die alkoholische Lösung des Paroxybenzaldehyds einwirken und gelangte so zu einer gut krystallisirenden Verbindung, welche weit niedriger als die beiden isomeren Diparoxyhydrobenzoïne schmilzt.

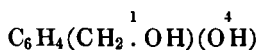
Ich habe es übernommen, zweckmässige Bedingungen festzustellen, unter denen man zu dem eigentlichen Paroxybenzylalkohol gelangt, und habe denselben in einigen seiner Derivate näher charakterisirt. Bei der Umwandlung des Paroxybenzaldehyds in den Paroxybenzylalkohol, d. h. bei der Reduction der Aldehydgruppe COH zu der Gruppe CH<sub>2</sub>.OH schlägt man am besten den folgenden Weg ein:

1 Theil Paroxybenzaldehyd wird in einem Gemische von 10 Theilen Wasser und 5 Theilen Alkohol gelöst. In die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung werden bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach 40 Theile dreiprocentiges Natriumamalgam eingetragen, so dass eine langsame Wasserstoffentwicklung stattfindet. Die Flüssigkeit muss während der ganzen Operation schwach sauer gehalten werden, ebenso ist eine Erwärmung der Lösung zu vermeiden, da sonst der Aldehyd zum grössten Theile verharzt. Gegen Ende der Operation fällt allmählich eine graue, krystallinische Substanz aus, die sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren als das oben erwähnte, bei 222° schmelzende Diparoxyhydrobenzoïn erwies. Zugleich bilden sich in der Flüssigkeit Oeltropfen, die späterhin als Diparoxyisohydrobenzoïn erkannt wurden. Letztere entstehen in reichlicher Menge, wenn die Flüssigkeit in Folge zu raschen Eintragens von Natriumamalgam sich erwärmt oder alkalisch wird. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen, stark angesäuert und dann circa 12 Stunden sich selbst überlassen. Behufs Isolirung des gebildeten Paroxybenzylalkohols wird die saure Lösung filtrirt und das klare Filtrat mit Aether extrahirt. Der Aetherauszug wird durch Schütteln mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium von unangegriffenem Paroxybenzaldehyd befreit. Durch Verdunsten des Aethers aus der ätherischen Lösung wird der Paroxybenzylalkohol, dem kleine Mengen des gleichzeitig gebildeten Diparoxyisohydrobenzoïns beigemischt sind und von welchem er durch Waschen mit wenig Wasser getrennt wird, in concentrisch angeordneten Nadeln erhalten. Dieselben werden durch mehrmaliges Lösen in heissem Chloroform und Ausfällen mit Ligoïn gereinigt. Die feinen, weissen Nadeln schmelzen scharf bei 110°, sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligoïn. Von concentrirter Schwefel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 359.

säure werden sie, ebenso wie das Saligenin, mit prachtvoll rothvioletter Farbe gelöst.

Die Analyse ergab Zahlen, welche scharf zu der Formel



stimmten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>7</sub>	84	67.74	67.92	67.61
H <sub>8</sub>	8	6.45	6.66	6.71
O <sub>2</sub>	32	25.81	—	—
	124	100.00		

Benzaldehyd geht bekanntlich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Benzylalkohol und Benzoësäure über. Eine analoge Umwandlung in Paroxybenzylalkohol und Paroxybenzoësäure erleidet auch der Paroxybenzaldehyd, wenn man die Auflösung desselben in alkoholischer Kalilauge längere Zeit (mehrere Wochen) sich selbst überlässt. Die Reaction verläuft jedoch auch in diesem Falle so unvollständig, dass das obige Verfahren zur Darstellung des Paroxybenzylalkohols der zuletzt angeführten Bildungsweise dieses Körpers entschieden vorzuziehen ist.

Essigsäureparoxybenzyläther,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \overset{1}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_3\text{O})(\overset{4}{\text{O}}\text{H})$ .

Derselbe entsteht, wenn man unter gelindem Erwärmen Paroxybenzylalkohol in ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure einträgt und diese Lösung einige Zeit erhitzt. Wird das Gemisch nach längerem Stehen in kaltes Wasser gegossen, die Flüssigkeit mit Sodalösung neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt, so bleibt beim Verdunsten des letzteren ein Oel zurück, welches allmählich zu einer krystallinischen, gelben Masse erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser wird die so erhaltene Verbindung gereinigt. Sie bildet im reinen Zustande kleine, gelblich gefärbte Nadeln. Dieselben schmelzen bei 84°, sind leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroïn. Concentrirte Schwefelsäure ertheilt dem Essigsäureparoxybenzyläther keine charakteristische Färbung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>9</sub>	108	65.06	64.78	64.83
H <sub>10</sub>	10	6.02	6.27	6.15
O <sub>3</sub>	48	28.92	—	—
	166	100.00		

Essigsäure-*p*-acetoxybenzyläther,  $C_6H_4(CH_2.O^1C_2H_3O)(OC_2H_3O)^4$ .

Wird Paroxybenzylalkohol mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre während fünf bis sechs Stunden auf 160° erhitzt, der Röhreninhalt nach dem Erkalten in Wasser gegossen, so fällt ein hellgelbes Oel nieder, welches nach mehrmaligen Waschen mit Wasser allmählich zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch wiederholtes Auflösen in heissem Chloroform und Fällen mit Ligroin erhält man kleine, gelblich gefärbte Nadeln, welche bei 75° schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist schwer löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure giebt damit keinerlei Farbenreaction.

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse erhellt, dass die beschriebene Verbindung durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen des Paroxybenzylalkohols gegen zwei Acetylgruppen entstanden und nach der oben mitgetheilten Formel zusammengesetzt ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>11</sub>	132	63.46	63.12	63.25	63.30
H <sub>12</sub>	12	5.77	5.70	5.88	5.88
O <sub>4</sub>	64	30.77	—	—	—
	208	100.00			

Anisalkohol,  $C_6H_4(CH_2.O^1H)(O^4CH_3)$ .

Um von dem Paroxybenzylalkohol aus zu dieser Verbindung zu gelangen, digerirt man den Paroxybenzylalkohol mit Kaliumhydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung einige Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei 100°. Man versetzt das Reactionsproduct mit Wasser, verjagt den Methylalkohol und das im Ueberschusse zugesetzte Methyljodid auf dem Wasserbade und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt zunächst ein Oel zurück, welches über Schwefelsäure allmählich zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man den in weissen Nadeln krystallisirenden, bei 45° schmelzenden Anisalkohol.