

sind als die der indifferenten Methylgruppe in dem *p*-Dimethyltoluidin, und dass sich in diesem Falle recht wohl Nitrosoverbindungen bilden.

Zum Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geh. Reg.-Rath Professor V. Meyer für den mir gütig gewährten Beistand auch an dieser Stelle aufrichtigen Dank auszusprechen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

70. Ernst Bischoff: Einige Derivate des Desoxybenzoïns.
(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die ersten Versuche über die negative Natur der Phenylgruppe stellten V. Meyer und L. Oelkers im hiesigen Laboratorium mit dem Desoxybenzoïn an, und es zeigte sich, dass das Desoxybenzoïn bezüglich der Substituirbarkeit des einen Wasserstoffatoms der Methylen-Gruppe die Reactionsfähigkeit des Acetessig- und Malonsäureesters vollkommen theilt.

Es gelang leicht die Darstellung von Methyl-, Aethyl-, Butyl- und Benzyl-desoxybenzoïn, welche ebenso leicht und nach denselben Methoden erhalten werden wie die homologen Acetessig- und Malonsäureester. Auf Veranlassung des Hrn. Geheimerath V. Meyer liess ich einige höher moleculare Halogenalkyle auf Desoxybenzoïn einwirken und erhielt so Normal- und Isopropyl-, Hexyl- und Octyl-desoxybenzoïn, welche schön krystallisirende Körper sind und ebenso charakteristische Hydroxylaminderivate liefern.

In folgendem mögen dieselben kurz erwähnt sein.

Normalpropyl-desoxybenzoïn,

erhalten aus Natriumdesoxybenzoïn und Normalpropylbromid, wurde erst nach sehr langer Zeit fest und krystallisirte dann aus Alkohol in äusserst feinen, filzigen Nadeln.

Schmelzpunkt 33° C.

Der Siedepunkt liegt bei $328\text{--}331^{\circ}$ C. corr.

Das Hydroxylaminderivat

schmilzt bei 100° C. und krystallisirt aus Alkohol in breiten weissen Nadeln.

Stickstoffbestimmung:

0.2103 g gaben bei 741 mm Druck und 12^o C. 10.8 ccm Stickstoff.

	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \parallel \\ \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$	
Ber. für		Gefunden
N	5.53	5.94 pCt.

Isopropyldeoxybenzoin.

Schmelzpunkt 48^o C.Siedepunkt 324—326^o C. corr.

Elementaranalyse:

0.2200 g ergaben 0.6901 g Kohlensäure und 0.1498 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.50 pCt.
H	7.56	7.56 »

Das Hydroxylaminderivat

krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 69—70^o C. schmelzen.0.1696 g gaben bei 746 mm Druck und 10^o C. 8.2 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	5.53	5.68 pCt.

Phenylhydrazon,

in üblicher Weise dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 72^o C., färbt sich beim Aufbewahren an der Luft sehr bald braun und geht in eine harzige Masse über.

Hexyldeoxybenzoin

krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen.

Schmelzpunkt 59^o C.Siedepunkt 344—346^o C. corr.

Elementaranalyse:

0.1728 g gaben 0.5426 g Kohlensäure und 0.1342 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.67 pCt.
H	8.57	8.63 »

Acetoxim,

feine Nadeln vom Schmelzpunkt 89^o C.0.2548 g Oxim gaben bei 754 mm Druck und 13^o C. 10.4 ccm feuchten Stickstoff.

	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \quad \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$	
Ber. für		Gefunden
N	4.74	4.78 pCt.

Octyldesoxybenzoïn.

Schmelzpunkt 61° C.

Siedepunkt 350—355° C. corr.

Elementaranalyse:

0.2105 g ergaben 0.6603 g Kohlensäure und 0.1737 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.51 pCt.
H	9.08	9.12 »

Acetoxim,

seidenglänzende äusserst feine lange Nadeln.

Schmelzpunkt 101° C.

Stickstoffbestimmung:

0.2471 g gaben bei 752 mm Druck und 15° C. 8.8 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für		Gefunden
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \parallel \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \text{ N. OH} \end{array}$	
N	4.02	4.13 pCt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

71. Ludwig Limpach: Zur Kenntniss des *m*-Amido-*p*-kresolmethyläthers.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Den *m*-Amido-*p*-kresolmethyläther haben zuerst A. W. Hofmann und W. v. Miller¹⁾ durch Nitriren von *p*-Kresol, Methylieren der Hydroxylgruppe und darauffolgende Reduction dargestellt, und für denselben die Orthostellung der Amid- zur Methoxylgruppe dadurch bewiesen, dass sie das zugehörige Amido-*p*-kresol durch Destillation mit ameisensaurem Natron in eine Methenylverbindung überführten. Da ich bei Wiederholung dieser Versuche für den so dargestellten Amidoparakresolmethyläther der Schmelzpunkt nicht wie Hofmann und v. Miller bei 36—38°, sondern bei 51.5° fand, so schien es mir wünschenswerth, sowohl diese Verbindung etwas genauer zu untersuchen, als auch die Stellung der Amidgruppe noch auf eine andere Weise, z. B. durch Ueberführung in die zugehörige Oxytoluylsäure, festzustellen. Der Verlauf der Untersuchung hat die von Hofmann

¹⁾ Diese Berichte XIV, 573.