

Studien über Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoine

von

Edmund Blau.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der
k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1905.)

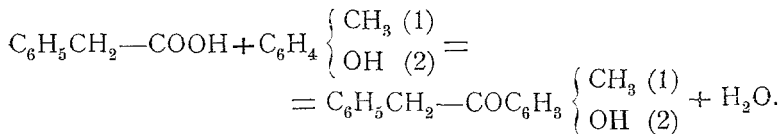
Auf Veranlassung des Herrn Prof. W. Suida versuchte ich die Darstellung der Kondensationsprodukte aus Phenyl-essigsäure und *o*-Kresol respektive *m*-Kresol.

Die Darstellung beider Körper gelang nach der Nencky-Siebert'schen Methode sowie nach der von Behn modifizierten Friedel-Crafts'schen Reaktion.

Betreffs der in diese Arbeit einschlagenden Literaturangaben erlaube ich mir auf die vorstehende Abhandlung des Herrn S. Weisl zu verweisen. Gleichzeitig finden sich im experimentellen Teile der genannten Arbeit die Methoden, welche größtenteils auch hier, bei der Darstellung der homologen Oxydesoxybenzoine angewendet werden.

Darstellung des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin's aus Phenyl-essigsäure und Orthokresol.

Die bei der Reaktion angewendeten Mengenverhältnisse wurden nach folgender Gleichung bestimmt:



20 g Phenylessigsäure und 16 g *o*-Kresol wurden in einem weithalsigen Kolben auf dem Sandbad unter Anwendung eines

Rückflußkühlers erhitzt. War die Masse geschmolzen, so wurde in dieselbe die vierfache Gewichtsmenge der angewandten Phenyllessigsäure an frisch geschmolzenem und gepulvertem Zinkchlorid portionenweise eingetragen. Es ist gut, die Temperatur möglichst bei 180 bis 200° zu halten, nötigenfalls die Flamme unter dem Sandbade zu entfernen. Es erwies sich für die Steigerung der Ausbeuten vorteilhaft, das weitere Erhitzen der Flüssigkeit, sobald Schäumen eingetreten war, zu unterlassen, um das Verharzen des Reaktionsgemisches tunlichst zu vermeiden.

Das Reaktionsprodukt, eine braunrote, sirupartige Masse, wurde mit Benzol und wenig Wasser behandelt. Hierauf versetzte ich es in einem Scheidetrichter mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und ließ die wässrige, Zinkchlorid haltige Flüssigkeit ab. Durch vier- bis fünfmaliges Versetzen der im Scheidetrichter verbliebenen Benzollösung mit kleinen Mengen angesäuerten Wassers konnte alles Zinkchlorid entfernt werden. Öfters entstand jedoch eine milchige Emulsion der ganzen Flüssigkeit, in welchem Falle eine neue Menge Benzol hinzugegeben und durch starkes Verdünnen mit Wasser eine Trennung erzielt werden mußte. Der teilweise in schleimiger Emulsion ausfallende Niederschlag wurde in einer kalten gesättigten Natriumcarbonatlösung aufgenommen und von der Benzolschichte abgelassen. Die Benzollösung wurde so lange mit Sodalösung geschüttelt, bis diese nicht mehr rot gefärbt erschien. Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten wurden hierauf mit Salzsäure ($D = 1.19$) bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wobei ein braunroter Niederschlag ausfiel. Nach zwölfstündigem Stehen konnte von dem rohen Reaktionsprodukt abfiltriert werden. Aus heißem Wasser umkristallisiert, erhielt ich gelbliche bis rötlichweiße, federartige Kristalle, die nach weiterem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt 152° zeigten.

Die Ausbeuten nach dieser Methode überstiegen trotz mehrfacher Abänderung der Gewichtsverhältnisse niemals 20% der Theorie. Ein großer Teil der Ausgangsmaterialien war unverändert geblieben. Aus diesem Grunde durfte auch die Ausschüttelung nicht mit Natronlauge, sondern mit Natrium-

carbonat vorgenommen werden, in welchem nur das Reaktionsprodukt, nicht aber das Kresol löslich ist.

Das *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin ist in kaltem Wasser unlöslich, löslich in heißem Wasser. In Säuren ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkalien, ebenso in Alkohol, Äther und Benzol. 1 Teil *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin in 10 Teilen Alkohol gelöst, gibt auch, mit wässriger Eisenchloridlösung (10 g FeCl₃ in 100 g H₂O) versetzt, eine charakteristische braune Färbung.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

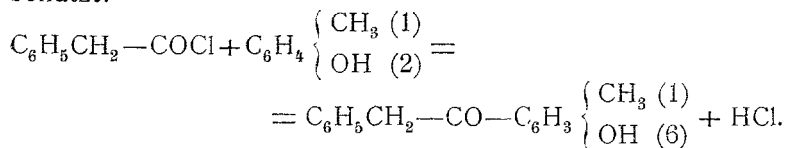
- I. 0·2005 g Substanz gaben 0·5845 g Kohlensäure und 0·1129 g Wasser.
 II. 0·2004 g Substanz gaben 0·5839 g Kohlensäure und 0·1134 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{14}O_2$
C	79·51	79·46	79·59
H	6·26	6·29	6·25

Darstellung des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins aus Phenyl-essigsäurechlorid und *o*-Kresol.

Die sich aus folgender Gleichung ergebenden Gewichtsverhältnisse wurden bei der Durchführung dieser Synthese benützt:



20 g Phenylessigsäurechlorid und 14 g *o*-Kresol wurden in 70 g Nitrobenzol in einem Kolben gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. In diese Lösung wurden portionenweise 42 g feingepulvertes, trockenes Aluminiumchlorid eingetragen. Es ist gut, anfangs kleinere Mengen Aluminiumchlorids einzutragen und erst gegen Schluß, wenn die Reaktion träge wird,

größere Mengen zuzusetzen. Nach jedesmaligem Eintragen erfolgt Aufschäumen und Entweichen von Salzsäure; hiebei nimmt die Flüssigkeit allmählich eine Braunfärbung an. Die ganze Reaktion verläuft bei Wasserbadtemperatur. Nach 30 bis 40 Minuten war das ganze Aluminiumchlorid eingetragen. Zur Entfernung der Salzsäure wurde noch eine weitere halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, worauf man erkalten ließ.

Das Reaktionsprodukt wird in 400 cm^3 Wasser gegossen und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure ($D = 1.17$) über freier Flamme unter fortwährendem Rühren einige Zeit erhitzt. Hiebei geht Aluminiumchlorid in Lösung und nach dem Erkalten sammelt sich am Boden des Gefäßes die das Reaktionsprodukt enthaltende Nitrobenzolschicht. In einem Scheidetrichter wurden die beiden Schichten getrennt. Die unten befindliche Nitrobenzollösung wurde in einem zweiten Scheidetrichter abgelassen und hier mit Benzol verdünnt. Durch wiederholten Zusatz kleinerer Mengen Wassers konnte diese Lösung vom Aluminiumchlorid befreit werden. Große Mengen von Wasser würden ein Ausfallen des in Wasser sehr schwer löslichen Reaktionsproduktes in Form einer schleimigen Emulsion bewirken.

Das auf die beschriebene Art vom Kondensationsmittel befreite Reaktionsprodukt kann der rot gefärbten Benzollösung auf zweierlei Art entzogen werden. Man bedient sich entweder, wie im Falle der Zinkchloridmethode, einer kalt gesättigten Natriumcarbonatlösung oder wählt andererseits eine Kalilauge von der Dichte 1.22. In diesem Falle ist Kalilauge zweckdienlicher, da kein unangegriffenes *o*-Kresol vorhanden ist. Sie führt auch rascher zum Ziele, was daran erkannt wird, daß die Benzollösung nur mehr eine gelbe Färbung durch gelöstes Nitrobenzol zeigt.

Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden mit Salzsäure ($D = 1.19$) neutralisiert; nach einigem Stehen schied sich ein braunrot gefärbter Niederschlag aus. Derselbe wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Der bei dieser Synthese erhaltene, dann aus heißem Wasser umkristallisierte Körper stimmt im Schmelzpunkt und sonstigen Verhalten mit jenem überein, der nach der Methode

mit Zinkchlorid resultierte. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

0·2002 g Substanz gaben 0·5838 g Kohlensäure und 0·1148 g Wasser.

In 100 Teilen:

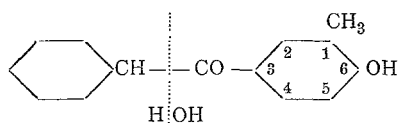
	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$
C	79·53	79·59
H	6·37	6·25

Die erzielten Ausbeuten betragen 60 bis 70% der Theorie.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung im Apparat von Beckmann durchgeführt, wobei ich den Wert 221·3 gegenüber 226 erhielt.

Spaltung des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin mit 70prozentiger Kalilauge.

Ich versuchte die Spaltung des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin mit konzentrierter Kalilauge, wobei ich Toluol und 6-Oxy-*m*-Toluylsäure erhielt.



2 g *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin wurden mit 70prozentiger Kalilauge am Rückflußkühler 1 bis 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in einem Scheidetrichter die Ausschüttelung des abgeschiedenen Öls mit Äther vorgenommen, die ätherische Schichte öfters mit Wasser gewaschen, die wässrigen Flüssigkeiten abgelassen und gesammelt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade wurde die zurückbleibende farblose, benzolartig riechende Flüssigkeit in einem kleinen Fraktionierkolben der Destillation unterworfen,

bei welcher die Hauptmenge bei 110° übergang; der Siedepunkt und die sonstigen Eigenschaften stimmen mit jenen des Toluols überein.

Aus der wässerigen alkalischen Lösung wurde die 6-Oy-*m*-Toluylsäure durch verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt, dann abermals in Äther gelöst, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und der Äther verdunstet. Die zurückbleibende *o*-Homo-*p*-Oxybenzoesäure wurde aus heißem Wasser umkristallisiert und zeigte, bei 100° getrocknet, den Schmelzpunkt 173°.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

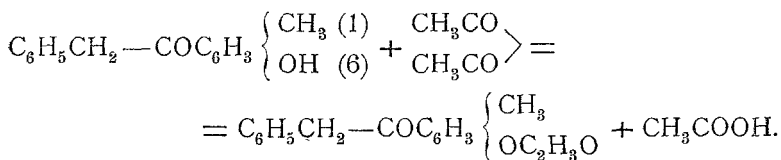
0·2130 g Substanz gaben 0·4923 g Kohlensäure und 0·1004 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₃
C	63·03	63·13
H	5·24	5·31

Darstellung des Acetylproduktes des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins.

Zum Nachweis der freien Hydroxylgruppe im *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin wurde die Substanz der Acetylierung unterworfen.



2 g Substanz wurden mit dem 10- bis 20fachen der theoretischen Menge an Essigsäureanhydrid 3 bis 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Entfernen des überschüssigen Essigsäureanhydrids geschieht durch Eindampfen mit kleinen, wiederholt zugesetzten Mengen von Methylalkohol auf dem

Wasserbade. Der Verdampfungsrückstand wurde in 95prozentigem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und diese in viel Wasser eingegossen. Nach 12- bis 24stündigem Stehen schied sich das Acetylprodukt in Form weißer glänzender Nadelchen aus. Diese wurden auf dem Büchnertrichter abgesaugt und mit einer Natriumcarbonatlösung zur Entfernung des noch anhaftenden Ausgangsmaterials, dann mit kaltem Wasser gewaschen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurden die Kristalle analysenrein erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 73° C.

Die Analysen des über Schwefelsäure getrockneten Acetylderivates ergaben folgende Werte.

- I. 0·2000 g Substanz gaben 0·5573 g Kohlensäure und 0·1096 g Wasser.
- II. 0·2005 g Substanz gaben 0·5589 g Kohlensäure und 0·1102 g Wasser.
- III. 0·2135 g Substanz gaben nach der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure, welche 8·2 cm³ Kalilauge vom Titer 0·005609 g KOH zur Neutralisation brauchte.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für <u>C₁₇H₁₆O₃</u>
	I	II	III	
C	75·98	76·02	—	76·07
H	6·09	6·11	—	6·03
C ₂ H ₃ O	—	—	16·506	16·05

Darstellung des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoinoxims.

3 g des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoino wurden in einer Safteprovette in 40 cm³ 95prozentigem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. In einem kleinen Becherglase wurde die äquivalente Menge salzsauren Hydroxylamins (0·9 g) in möglichst wenig Wasser gelöst und das Hydroxylamin durch Zugabe von 0·7 g Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt. Die Lösung wurde in die erwärmte, alkoholische Lösung eingetragen und 2 bis 3 Stunden erhitzt.

Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft, wobei das Oxim in kleinen Nadeln ausfällt. Nach dem Erkalten wurden diese abgesaugt und mit kaltem Eisessig gewaschen, um etwaig anhaftendes unverändertes Ausgangsmaterial in Lösung zu bringen. Aus 95prozentigem Alkohol umkristallisiert, liefert das Oxim nach zwölfstündigem Stehen schöne, quadratische Blättchen, bisweilen weiße Nadelchen, die nach zweimaligem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt 158° zeigten.

Da jedoch die Ausbeuten zu wünschen übrig ließen, wurde auch hier die bei der später zu beschreibenden Oximierung des Oxydationsproduktes zuerst gemachte Abänderung vorgenommen, indem die Operation auf die Zeit von 6 bis 8 Stunden ausgedehnt wurde, und der Zusatz der Hydroxylaminlösungen nach je 2 Stunden erfolgte.

Die Ausbeuten waren weit befriedigender. In Fällen, in welchen sich das Reaktionsprodukt beim Eindampfen der alkoholischen Lösung ölig abscheidet, ist es gut, das unreinigte Produkt in heißem Eisessig zu lösen und durch Wasser auszufällen. Es gelingt hiedurch die Reinigung der Substanz, und die hernach vorgenommene Kristallisation aus 95prozentigem Alkohol liefert das Oxim in schönen quadratischen Blättchen.

In der Kälte ist das Oxim in Eisessig unlöslich, in heißem Eisessig löst es sich, ebenso in Alkohol und Äther.

Die nach Dumas durchgeführte Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

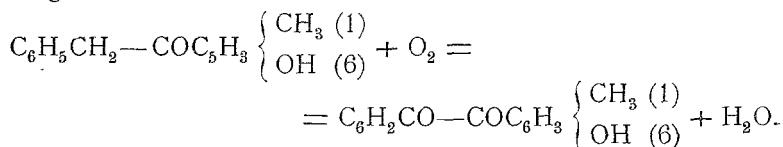
- I. 0.2416 g Substanz gaben bei 12° und 756 mm 12.1 cm^3 Stickstoff.
 II. 0.2744 g Substanz gaben bei 10° und 750 mm 13.8 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$
N	5.91	5.94	5.805

Darstellung des *m*-Methyl-*p*-Oxybenzils durch Oxydation des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin.

Der Verlauf der Oxydation wird durch folgende Gleichung dargestellt:



3 g *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin wurden in einem Kolben in 130 bis 140 g Eisessig gelöst und über freier Flamme am Rückflußkühler erhitzt. Zu dieser Lösung wurde die berechnete Menge Chromtrioxyd (1·8 g), gelöst in 80 g Eisessig, mittels eines Kapillarhebers langsam hinzuzufießen gelassen. Es ist notwendig, die Oxydation langsam zu leiten und in überschüssiger Eisessiglösung zu arbeiten, da sonst, wie mich Versuche lehrten, Spaltung eintrat oder unverändertes *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin resultierte.

Die Oxydation erfordert 5 bis 6 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf in Wasser gegossen und die Säure durch Ammoniak teilweise abgestumpft. Die Lösung muß noch schwach sauer sein, da sonst das gebildete Oxydationsprodukt in Lösung geht. Das *m*-Methyl-*p*-Oxybenzil scheidet sich alsbald in Form von gelben Flocken ab, die sich rasch an der Oberfläche der Flüssigkeit zusammenballen. Man filtriert auf einem Büchnertrichter, wäscht zur Entfernung des Chroms mit verdünnter Salzsäure und verdrängt diese durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser. Nach drei- bis viermaligem Lösen in Eisessig, Filtrieren und Eingießen in Wasser gelingt es, das Material zwar amorph, doch analysenrein zu erhalten.

Das *m*-Methyl-*p*-Oxybenzil ist in Eisessig und Alkohol löslich, unlöslich in Wasser; in kochendem Wasser schmilzt es. Sein Schmelzpunkt liegt bei 182 bis 183°.

Als α -Diketon zeigt es die Reaktion nach Bamberger:¹ Eine kleine Partie, in möglichst wenig Alkohol gelöst und

¹ Berl. Ber., 18, 865; 17, 91.

abgekühlt, mit einem Stück Kalilauge versetzt, gibt eine dunkelrote Färbung.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

- I. 0·2305 g Substanz gaben 0·6332 g Kohlensäure und 0·1066 g Wasser.
 II. 0·2514 g Substanz gaben 0·6903 g Kohlensäure und 0·1152 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{12}O_3$
C	74·92	74·89	74·96
H	5·14	5·09	5·02

Darstellung des *m*-Methyl-*p*-Oxybenzildioximchlorhydrates.

Die Oximierung wurde in saurer Lösung vorgenommen, da in alkalischer Spaltung zu befürchten war.

2 g des *m*-Methyl-*p*-Oxybenzils wurden in 30 bis 40 cm^3 95prozentigem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. In die siedende Lösung wurde die äquivalente Menge salzsauren Hydroxylamins fein gepulvert eingetragen, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure ($D = 1·17$). Die Oximierung dauerte 7 bis 8 Stunden, wobei nach je 2 Stunden die oben angegebene Menge salzsauren Hydroxylamins und einige Tropfen Salzsäure hinzugesetzt wurden. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Reaktionsflüssigkeit 12 Stunden stehen gelassen und kristallisierten in dieser Zeit lange Nadeln aus. Dieselben wurden auf einem Büchnertrichter unter Vermeidung von Wasser abgesaugt, hierauf mit Eisessig, in welchem sich nur anhaftendes *m*-Methyl-*p*-Oxybenzil lösen konnte, gewaschen. Aus der Mutterlauge wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig der restliche Teil des Dioxims abgeschieden.

Die Ausbeuten sind fast quantitative zu nennen.

Aus 95prozentigem Alkohol umkristallisiert, liefert es schöne, weiße, 2 bis 3 cm lange Nadeln, die, bei 100° vorsichtig getrocknet, den konstanten Schmelzpunkt 149° zeigten.

Das *m*-Methyl-*p*-Oxybenzildioximchlorhydrat ist in Äther schwer, in kaltem Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich. In Eisessig löst es sich in der Kälte nicht merklich auf.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Analysenwerte:

- I. 0·2106 g Substanz gaben 14·7 cm^3 Stickstoff bei 15° C. und 747·2 mm Druck.
 II. 0·2011 g Substanz gaben 13·9 cm^3 Stickstoff bei 12° C. und 738·8 mm Druck.
 III. 0·2206 g Substanz gaben 0·1854 g Silberchlorid.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{15}H_{14}O_3N_2 \cdot 2HCl$
N.....	8·032	7·97	—	8·183
Cl.....	—	—	20·78	20·66

Reduktion des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin.

Bei der Reduktion des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin mit Natriumamalgam erhielt ich einen Körper, der auf Grund der Analyse weder das erwartete *m*-Methyl-*p*-Oxytoluylenhydrat noch das *m*-Methyl-*p*-Oxypinakon sein kann.

3 g *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin wurden in 50 cm^3 95prozentigem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. In diese Lösung wurden 27 g Natriumamalgam (fünfprozentiges) portionenweise eingetragen unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure, um die Flüssigkeit dauernd neutral zu erhalten. Natriumcarbonat scheidet sich alsbald in Flocken aus und nach 2 bis 3 Stunden ist die Operation beendet. Hierauf wurde filtriert, das am Filter verbleibende Natriumcarbonat mehrmals mit Alkohol gewaschen, die erhaltene Lösung mit Salzsäure ($D = 1·18$) schwach angesäuert, der Alkohol teilweise verdampft und die Lösung in viel Wasser gegossen. Zur Reinigung wurde der ausgefallene Niederschlag nach dem Absaugen in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. Hernach wurde wieder in 95prozentigem Alkohol

gelöst, in zirka 500 cm^3 Wasser gegossen, wodurch das Reduktionsprodukt in großen, weißlichen Flocken ausfiel.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ergab es den konstanten Schmelzpunkt 117° . In kaltem Wasser ist dieser Körper unlöslich, in heißem schmilzt er, in warmem Alkohol und warmem Eisessig ist er löslich.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

- I. 0.2031 g Substanz gaben 0.6054 g Kohlensäure und 0.1282 g Wasser.
- II. 0.2004 g Substanz gaben 0.6067 g Kohlensäure und 0.1270 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_3$
	I	II	
C	82.4	82.56	83.0
H	7.01	7.04	6.63

Das Reaktionsprodukt hat also einen größeren Kohlenstoffgehalt und kommt ihm die empirische Formel $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_3$ zu.

Darstellung des Monobrom-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins.

2 g *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin wurden in 80 cm^3 Eisessig gelöst und in die erkaltete Lösung 0.45 cm^3 Brom, entsprechend 1.416 g , eingetragen. Brom wird aufgenommen und die rotbraun gefärbte Flüssigkeit auf 80° erwärmt. Auf diese Weise wird der Überschuß des gebildeten Bromwasserstoffes entfernt und die erkaltete Reaktionsflüssigkeit in Wasser eingegossen. Hierbei scheidet sich stets ein rötliches Öl ab. Dieses wurde in 95prozentigem Alkohol gelöst und in große Mengen von Wasser eingegossen. Diese Operation wurde öfters wiederholt und nach ein- bis zweitägigem Stehen schied sich das Monobrom-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin in kristallinischer Form aus.

Das Monobrom-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin ist in Wasser unlöslich. In heißem Wasser schmilzt es. Es ist in

Alkohol und Eisessig leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 132°.

Die Halogenbestimmung wurde durch Glühen der Substanz mit Ätzkalk und Behandeln des Halogencalciums nach Vortmann ausgeführt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

I. 0·2020 *g* gaben 0·1250 *g* Silberbromid.

II. 0·2130 *g* gaben 0·1315 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{13}BrO_2$
Br	26·33	26·27	26·21

Konstitutionsbestimmung des Monobrom-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin.

Um zu beweisen, daß der Eintritt des Broms wahrscheinlich in der Methylengruppe erfolgte, wurde folgende Bestimmung durchgeführt:

Das Monobrom-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin wurde in wenig Alkohol gelöst und mit überschüssigem, wässrigem Silbernitrat versetzt. Das ausfallende Bromsilber wurde nach dem Waschen mit verdünntem Alkohol in üblicher Weise gewichtsanalytisch bestimmt.

I. 0·2245 *g* Substanz gaben 0·1388 *g* Bromsilber.

II. 0·2314 *g* Substanz gaben 0·1433 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{13}BrO_2$
Br	26·31	26·35	26·21

Darstellung des Monojod-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin.

2 *g* *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin und 8·4 *g* Borax, entsprechend der fünffachen theoretischen Menge, wurden in

300 cm^3 Wasser gelöst und in diese Flüssigkeit eine Auflösung von 2·24 g Jod in 2·5 g Jodkalium einfließen gelassen.

Aus der gelbgrün gefärbten Flüssigkeit schied sich nach kurzer Zeit das Monojod-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin als bräunlicher, pulveriger Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde filtriert, mit verdünnter Jodkaliumlösung und Wasser gewaschen, hierauf in der genügenden Menge 95prozentigen Alkohols gelöst und die Lösung in 500 cm^3 Wasser eingegossen. Bereits nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation bildet das Monojod-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin gelbliche, verfilzte Nadelchen. Um selbe völlig rein zu erhalten, wurden sie abermals in 95prozentigem Alkohol gelöst und die Lösung nach dem teilweisen Verdampfen langsam abgekühlt. Dabei schied sich das Monojod-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin in Form gelber, seidenglänzender, strahlig angeordneter Nadeln aus. Der Schmelzpunkt lag bei 120°.

Das Monojod-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin ist in warmem Alkohol, Eisessig und Äther löslich; sehr schwer löslich ist es in heißem Wasser.

Die Halogenbestimmung wurde durch Glühen der Substanz mit Ätzkalk und Behandeln des Calciumjodides nach Vortmann durchgeführt.

I. 0·2205 g Substanz gaben 0·1475 g Jodsilber.

II. 0·2014 g Substanz gaben 0·1345 g Halogensilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{13}JO_2$
J.	36·14	36·08	36·04

Auch hier war das Jod in die Methylengruppe eingetreten, wovon ich mich in derselben Weise wie beim Bromprodukt überzeugte. Nach dem Auflösen des Monojod-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin in Alkohol, wurde durch Versetzen mit wässriger Silbernitratlösung eine quantitative Abscheidung des Jodsilbers bewirkt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

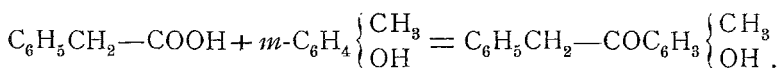
0·2412 g Substanz gaben 0·1601 g Halogensilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}JO_2$
J	35·86	36·04

Darstellung des *o*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins durch Kondensation von Phenyllessigsäure mit *m*-Kresol unter Anwendung von Zinkchlorid.

Ähnlich wie bei der Kondensation des *o*-Kresols mit Phenyllessigsäure, bestimmte ich nach folgender Gleichung die Gewichtsmengen der in Reaktion tretenden Phenyllessigsäure und des *m*-Kresols.



20 g Phenyllessigsäure und 16 g *m*-Kresol wurden in einem Kolben am Rückflußkühler auf dem Sandbade erwärmt. In die geschmolzene Masse trug ich portionenweise 80 g umgeschmolzenes, gepulvertes Zinkchlorid ein. Die Temperatur wurde auch hier bei 200° gehalten. Im Verlauf einer Stunde war die Reaktion beendet; es entstand eine braunrote, sirupartige Masse. Nach dem Erkalten wurde mit Benzol und wenig Wasser behandelt.

Die weiteren Operationen decken sich mit den beim *o*-Kresol Durchgeführten und erlaube ich mir, auf früher Angeführtes zu verweisen.

Das *o*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin ist in kaltem Wasser unlöslich, löslich in heißem Wasser, ebenso in Alkohol und Eisessig.

Die bei 100° getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt 142°.

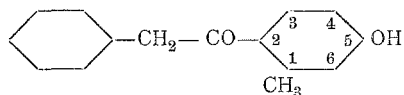
Die Analyse ergab folgende Werte:

- I. 0·2107 g Substanz gaben 0·6153 g Kohlensäure und 0·1196 g Wasser.
- II. 0·2356 g Substanz gaben 0·6884 g Kohlensäure und 0·1321 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$
	I	II	
C	79·65	76·69	79·59
H	6·31	6·23	6·25

Die Spaltung dieses Kondensationsproduktes führte ich mit 70prozentiger Kalilauge genau so aus wie beim *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin. Sie kann in ähnlicher Weise wie dort gedeutet werden:



Ich erhielt Toluol und die bei 178° schmelzende 5-Oxy-*o*-Toluylsäure. Letztere wurde analysiert.

0·2073 g Substanz gaben 0·4802 g Kohlensäure und 0·1007 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8O_3$
C	63·18		63·13
H	5·4		5·31

Die Spaltungsprodukte lassen also schließen, daß das Kondensationsprodukt aus Phenylelessigsäure und *m*-Kresol ein *o*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin ist.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Suida, für seine Anregung und erteilten Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.