

Studien über Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure

von

Fritz Glassner.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1907.)

Herr Prof. Dr. W. Suida veranlaßte mich zu untersuchen, ob sich Kondensationen der Phenylelessigsäure mit den drei Oxybenzoesäuren durchführen lassen.

Die synthetisch darzustellenden Körper sollten Desoxybenzoinoxycarbonsäuren sein. Trotz mannigfacher Änderung der Versuchsanordnung gelang mir indes nur die Kondensation der Salicylsäure mit Phenylelessigsäurechlorid zu Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure. Bei den isomeren Oxybenzoesäuren scheint die Reaktion im Sinne einer Esterbildung zu verlaufen.

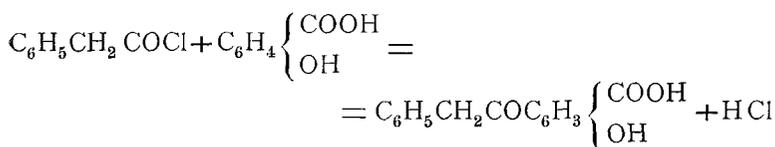
Nencki und Siebert gelang die Synthese aromatischer Oxyketone aus Essigsäure und Phenolen mit Hilfe von Zinkchlorid. Meine Versuche, Phenylelessigsäure mit *o*-, *m*- oder *p*-Oxybenzoesäure zu kondensieren, blieben so gut wie erfolglos.

Auch mittels anderer Kondensationsmittel, wie Schwefelsäure, Zinntetrachlorid etc., Phenylelessigsäure mit einer der drei Oxybenzoesäuren zu vereinigen, gelang mir trotz zahlreicher Versuche nicht und ich gab Untersuchungen in dieser Richtung hin auf. Schließlich konnte ich mit Aluminiumchlorid (nach der von Behn modifizierten Friedel-Craft'schen Reaktion) die Kondensation der erwähnten Substanzen bewerkstelligen.

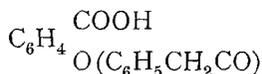
Die bei dieser Arbeit verwendete Literatur ist zumeist in den »Studien über *p*-Oxydesoxybenzoin« von S. Weis¹ angegeben und ich erlaube mir daher auf diese Abhandlung zu verweisen.

Desoxybenzoinoxycarbonsäure aus Phenyllessigsäurechlorid und Salicylsäure.

Entsprechend der Reaktionsgleichung:



wurden 10 g Phenyllessigsäurechlorid mit 9 g Salicylsäure in 100 *cm*³ Nitrobenzol gelöst und in einem weithalsigen Kolben am Wasserbade bis zur vollständigen Lösung auf 70° erwärmt. Es entwickelt sich dabei Salzsäure und die Vermutung liegt nahe, daß, wie bei der Behandlung von Salicylsäure mit Acetylchlorid, eine Acylierung stattfindet, und zwar in der Weise, daß sich der der Desoxybenzoinoxycarbonsäure isomere Ester



bildet, der dann durch Wasser respektive Lauge wieder verseift werden kann.

Genauere Mitteilungen über diesen Körper erlaube ich mir vorzubehalten.

Erst nach Zugabe von Aluminiumchlorid tritt die Bildung des Kondensationsproduktes in gewünschtem Sinne ein.

Da aber bei 70° Aluminiumchlorid zu heftig auf das Reaktionsgemisch einwirkt und eventuell vollständige Verharzung eintreten würde, so läßt man die Flüssigkeit auf 50° erkalten und trägt nun 100 bis 120 g Aluminiumchlorid (von dessen Güte abhängig) ein.

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 509.

Vielfach wiederholte Versuche lehrten, daß, während bei ähnlichen Synthesen kaum mehr als das den Komponenten gleiche Gewicht an Aluminiumchlorid gebraucht wurde, hier selbst bei der 2- bis 3fachen Menge sehr geringe Ausbeuten zu verzeichnen waren und man gezwungen war, die 5- bis 6fache Gewichtsmenge zu nehmen.

Anfangs ist es vorteilhaft, gröbere Stückchen Aluminiumchlorid in die Flüssigkeit einzutragen; dabei darf die Temperatur nicht über 60° steigen, was man durch eventuelle Kühlung erreicht.

Gleich nach Zusatz der ersten Anteile von Aluminiumchlorid findet Bräunung der Flüssigkeit statt, die dabei zäher wird.

Wenn die Heftigkeit der eingetretenen Reaktion nachgelassen hat, kann man mit dem Zusatz von Aluminiumchlorid fortfahren und es ist von Wichtigkeit, daß der Prozeß möglichst rasch durchgeführt wird, ohne aber gemäßigte Grenzen zu überschreiten.

Nachdem man ungefähr 10 g gröberes Aluminiumchlorid eingetragen hat, verläuft die Einwirkung weniger stürmisch und man muß mit dem portionenweisen Zusatz von feingepulvertem Aluminiumchlorid beginnen. Der ganze Prozeß soll kaum über 3 Viertelstunden dauern und gegen Schluß, wenn die Reaktion abflaut, sich bei einer Temperatur von 60 bis 64° abspielen. Demzufolge muß man gegen Ende auch größere Mengen Aluminiumchlorid auf einmal zusetzen. Hierauf rührt man die sirupöse Masse gut um und läßt die Temperatur auf 50 bis 40° sinken. Nun gießt man die Reaktionsmasse unter raschem Umrühren in 500 *cm*³ mit Salzsäure versetztes Wasser, welches durch darin schwimmende Eisstückchen gekühlt ist. Nach dem vollständigen Erkalten befindet sich am Boden des Gefäßes die das Reaktionsprodukt enthaltende Nitrobenzolschicht, darüber befindet sich die wässrige Lösung des Aluminiumchlorids, in welcher noch geringe Mengen Nitrobenzol suspendiert sind. Man nimmt die Nitrobenzollösung mit Äther auf und schüttelt die getrennte ätherische Lösung mit Natronlauge ($D = 1.22$) aus, wodurch die Desoxybenzoinoxycarbonsäure als Natriumsalz und die Tonerde als Aluminat in

Lösung gehen. Das Ausschütteln mit Natronlauge oder Kalilauge muß so lange vorgenommen werden, bis die dunkelbraune Farbe der ätherischen Schichte einer hellgelben gewichen ist. Bei der nun folgenden Neutralisation mit Salzsäure fällt die Desoxybenzoinoxycarbonsäure in braunen Klumpen aus. Während des Neutralisierens soll rasch gerührt werden, damit die ausfallende Säure möglichst fein verteilt ist. Nun wird die noch warme Flüssigkeit von der braunen Masse abgesogen, der Rückstand mit warmem Wasser und warmem Benzol gewaschen, wobei durch letzteres viele harzige Produkte sowie nicht in Reaktion getretene Ausgangsmaterialien in Lösung gehen. Die Extraktion mit Benzol muß so lange fortgesetzt werden, bis letzteres farblos durchläuft, da man so später erheblich weniger Knochenkohle braucht. Nun wird der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Knochenkohle am Rückflußkühler während einer halben Stunde zum Sieden erhitzt und hierauf filtriert. Da die Substanz in Alkohol leicht löslich ist, setzt man zum heißen Filtrat so lange heißes Wasser zu, bis eine entstandene Trübung beim weiteren Erhitzen nicht mehr verschwindet. Beim Erkalten kristallisiert Desoxybenzoinoxycarbonsäure aus, während etwa noch vorhandene Verunreinigungen in Lösung bleiben. Nachdem man nochmals auf die gleiche Weise umkristallisiert hat, liegt der Schmelzpunkt der Säure bei 224° und die Substanz ist von genügender Reinheit.

Desoxybenzoinoxycarbonsäure ist in Alkalien, in Natriumcarbonat (ohne Kohlensäureentwicklung) leicht, ebenso in Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton schon in der Kälte löslich. In Benzol und Schwefelkohlenstoff ist sie auch in der Wärme schwer löslich und in Wasser ist sie so gut wie unlöslich.

Desoxybenzoinoxycarbonsäure bildet farblose, rechteckige Tafeln, deren kürzere Seiten unscharf sind. Mit Eisenchlorid gibt die Säure in alkoholischer Lösung eine kirschrote Färbung. Die Ausbeuten sind kaum 35- bis 40prozentig zu nennen, da ein großer Teil der Ausgangsmaterialien unverändert wiedergewonnen werden kann und andererseits viel harzige Produkte entstehen. Die der Knochenkohle anhaftende Säure kann durch Extraktion mit warmer, verdünnter Natronlauge teilweise entzogen werden.

Bei der Kondensation machte ich die schon bekannte Beobachtung (Biltz¹), daß man bei Verwendung von ganz reinem Chlorid viel geringere Ausbeute erhält als mit weniger reinen Präparaten und daß die Ausbeute günstig beeinflusst wurde, wenn man das Aluminiumchlorid eine Stunde offen an der Luft liegen ließ.

Beim Einmengen der Mutterlaugen von Desoxybenzoinoxy-carbonsäure findet eine teilweise Abspaltung der Karboxylgruppe statt; durch Erhitzen der Säure im Druckrohr mit Wasser auf 180 bis 200° während 12 Stunden gelang die Abspaltung der Karboxylgruppe fast quantitativ und der resultierende Körper zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 142°. Die charakteristische Färbung mit Eisenchlorid, seine federartigen Kristalle und sonstigen Eigenschaften identifizierten ihn als das von S. Weisl gefundene *p*-Oxydesoxybenzoin. Den gleichen Körper fand ich auch bei den Versuchen, Phenylelessigsäure mit Salicylsäure durch Zinkchlorid zu kondensieren, in einem roten Öl enthalten, welches nach viermonatlichem Stehen kristallinisch erstarrte. Durch letzteren Umstand wurde es mir ermöglicht, neben äußerst wenig Desoxybenzoinoxycarbonsäure in größeren Mengen *p*-Oxydesoxybenzoin zu isolieren.

Durch obiges Verhalten der Säure beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr kann man auf die Konstitution der Säure schließen; doch führte ich, wie aus dem Folgenden ersichtlich, die Bestimmung der Konstitution noch auf andere Weise durch.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Desoxybenzoinoxy-carbonsäure ergab nachfolgende Werte:

0·1889 g Substanz gaben 0·4866 g Kohlensäure und 0·0797 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$
C	70·25	70·31
H	4·69	4·68

¹ Berl. Ber., 26, 1960.

Salze der Desoxybenzoinoxycarbonsäure.

Die Titration einer alkoholischen Lösung der freien Säure mit wässriger Natronlauge läßt sich quantitativ durchführen. Der scharfe Farbumschlag bei Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator gibt sich kund nach geschehener Neutralisation der Carboxylgruppe.

Für 0·25 *g* Desoxybenzoinoxycarbonsäure wurden 10·05 *cm*³ einer Natronlauge gebraucht vom Titer 1 *cm*³ 0·003937 *g* NaOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_4Na$
Na	9·09	9·0

Beim Verdunstenlassen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes bilden sich seidenglänzende, federartige Kristalle, die in Wasser sehr leicht und in Alkohol etwas schwerer löslich sind.

Desoxybenzoinoxycarbonsaures Natrium kristallisiert mit $\frac{1}{2}$ Molekül Kristallwasser.

Die Bestimmung des Kristallwassers wurde auf zwei Wegen durchgeführt.

I. 0·2176 *g* des Natriumsalzes verloren bei 120° 0·0079 *g* Wasser.

II. 0·25 *g* Säure wurden titriert. Nach dem Eindunsten wog der Rückstand 0·282 *g*; ohne Kristallwasser hätte er ein Gewicht von 0·273 *g* zeigen sollen. Es enthalten also die 0·282 *g* des Natriumsalzes 0·009 *g* Wasser.

Ferner stellte ich noch das Silbersalz der Desoxybenzoinoxycarbonsäure dar durch Versetzen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat. Es fiel sogleich ein weißer, käsiger amorpher Niederschlag aus, der schwach lichtempfindlich war. Nach dem Waschen mit Wasser wurde unter dem Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet und das Silber durch scharfes Glühen des Salzes als molekulares Silber gewogen.

0·2934 *g* Substanz gaben 0·0873 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_4Ag$
Ag	29·75	29·73

Acetylderivat der Desoxybenzoinoxycarbonsäure.

Zum Nachweis der freien Hydroxylgruppe stellte ich das Acetylierungsprodukt dar.

Da die Acetylierung nach Liebermann, Einhorn, Schotten-Baumann nicht zum Ziele führte, versuchte ich Aspirin mit Phenylelessigsäurechlorid zu kondensieren; es resultierte aber, trotzdem ich nicht mit Lauge ausschüttelte, sondern direkt aus der Nitrobenzollösung mit Benzol das Reaktionsprodukt fällte, Desoxybenzoinoxycarbonsäure. Es war also bei der Kondensation (oder dem darauffolgenden Eingießen in Wasser) die Acetylgruppe abgespalten worden.

Versuche, Salol mit Phenylacetylchlorid zu kondensieren, um so eventuell einen leichter acetylierbaren Körper zu erhalten, schlugen fehl. Schließlich gelang mir die Acetylierung durch drei- bis vierstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 140 bis 150°.

Auf 1 g Desoxybenzoinoxycarbonsäure wurde das 10- bis 15fache der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid genommen. Das Reaktionsgemisch wurde in 75 cm^3 Wasser gegossen und so lange gerührt, bis das Anhydrid in Lösung gegangen war. Es verblieb ein zähes Öl am Boden des Gefäßes, welches, in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst, in Wasser eingegossen wurde. Nach 12- bis 24-stündigem Stehen schieden sich aus der milchigen Emulsion feine Kristallnadelchen ab, welche, mit kaltem Wasser gewaschen, abermals in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst und in Wasser eingegossen wurden. Nach Verlauf von 12 Stunden waren gut ausgebildete, lange Nadeln ausgeschieden, welche den Schmelzpunkt von 140° zeigten. Die Ausbeute ist eine 90prozentige.

Die Analyse der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche mit den berechneten übereinstimmen

0·2065 g Substanz gaben 0·5142 g Kohlensäure und 0·0902 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5$
C	67·91	68·46
H	4·85	4·7

Das Acetylprodukt gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Farbenreaktion. Desoxybenzoinacetoxy-carbonsäure ist äußerst leicht durch Alkalien verseifbar, ja, selbst schon durch heißes Wasser (was man am Auftreten der Farbenreaktion mit Eisenchlorid erkennen kann); ebenso ist sie durch Alkohol beim Erwärmen und besonders durch Methylalkohol verseifbar, aus welchem Grunde man das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Verestern mit Methylalkohol nicht beseitigen darf, sondern es durch Lösen in kaltem Wasser entfernen muß. Das Acetylprodukt ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Essigsäure ist es leicht löslich.

Die Verseifung wurde gemäß der bei der Darstellung gemachten Erfahrungen durchgeführt, d. h. indem eine abgewogene Menge des Produktes mit kleinen Quantitäten Methylalkohol dreimal am Wasserbade eingedampft wurde.

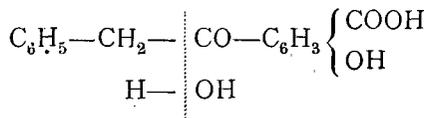
0·1946 g Substanz zeigten nach der Behandlung mit Methylalkohol einen Gewichtsverlust von 0·0284 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5$
C_2H_2O	14·59	14·09

Spaltung der Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure.

Die Spaltung der Säure versuchte ich mit konzentrierter wässriger Kalilauge.



Die Reaktion verlief im gewünschten Sinne und es bildete sich Toluol und 4-Oxyisoptalsäure, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist.

In einer Kulturreprouvette wurden 1 g Säure in 3·8 g 70prozentiger wässriger Kalilauge gelöst und im Ölbad mit aufgesetztem Rückflußkühler erhitzt. Bei 170° begann die Flüssigkeit zu sieden und schritt die Reaktion dann auch bei 160° fort; gegen Schluß stieg die Temperatur bis 220°. Der

ganze Prozeß dauert ungefähr 3 Viertelstunden. Man läßt erkalten und es gelingt, direkt aus der Eprouvette bei 111° einige Tropfen Toluol abzudestillieren. Der in der Eprouvette verbleibende Rückstand wurde nun mit etwas Wasser verdünnt und zwecks Reinigung mit Äther ausgeschüttelt. Nach Entfernung der ätherischen Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, worauf sofort 4-Phenoldimethylsäure (1, 3) und unverändertes Ausgangsprodukt herausfielen. Die Trennung dieser beiden Körper gelang durch Extraktion der Desoxybenzoinoxycarbonsäure mit Chloroform; die zurückbleibende Oxyisophtalsäure wurde nach der Filtration über Knochenkohle umkristallisiert und zeigte dann den richtigen Schmelzpunkt 305 bis 306° und auch die sonstigen Eigenschaften der 4-Oxyisophtalsäure.

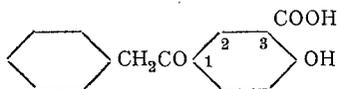
Die Ausbeute an gereinigter Substanz betrug 55% .

Bei der Elementaranalyse gaben 0.205 g bei 100° getrockneter Substanz 0.3964 g Kohlensäure und 0.061 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_5$
C	52.73	52.74
H	3.3	3.29

Mithin kondensiert (wie nach der Behandlung des Ausgangsproduktes mit Wasser im Druckrohr vorauszusehen war) die Phenyllessigsäure in der *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe der Salicylsäure und es kommt dem resultierenden Kondensationsprodukt folgende Konstitutionsformel zu:



Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäureoxim.

Der Nachweis der Ketogruppe gelang durch die Darstellung des Oxims. Ich löste in einem weithalsigen Kolben 1 g Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure in 20 g 95prozentigem Alkohol und setzte der siedenden Flüssigkeit eine Auflösung

von 0·55 g Hydroxylaminchlorhydrat mit der äquivalenten Menge (0·42 g) Natriumcarbonat (in möglichst wenig Wasser gelöst) zu.

Da die Oximierung langsam vor sich geht und das resultierende Oxim von dem unangegriffenen Ausgangsprodukt zu isolieren nicht gelang (weil beide in den gebräuchlichen Solventien die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigten und auch verschiedene Salze, die ich darstellte, eine Trennung nicht ermöglichten), mußte ich trachten, die Oximierung möglichst quantitativ zu gestalten. Dies erreichte ich durch öfteren (alle 2 bis 3 Stunden erfolgenden) Zusatz von kleinen Mengen Hydroxylamin während einer Zeitdauer von 10 bis 12 Stunden. Nachdem ich noch eine kleine Menge von in Freiheit gesetztem Hydroxylamin zugefügt hatte, wurde der Alkohol größtenteils abgedampft und durch Versetzen mit Salzsäure das Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäureoxim sofort als feinkristallinischer Niederschlag ausgefällt. Nach dem Abnutschen wurde mit kaltem Wasser gut gewaschen und nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von heißem Wasser zeigte das Produkt genügende Reinheit. Um ein völlig weißes und schön kristallisiertes Produkt zu bekommen, ist es notwendig, bevor man umkristallisiert, mit Knochenkohle zu reinigen. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 170°.

Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäureoxim gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine charakteristische dunkelazurblaue Färbung. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser findet eine teilweise Rückbildung des Oxims in Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure statt, weshalb vor dem Vertreiben des Alkohols ein Zusatz von Hydroxylamin angezeigt erscheint. Auch die Kristalle des Oxims sind denen der Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure sehr ähnlich.

Die analytische Untersuchung der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0·2051 g Substanz gaben 0·5019 g Kohlensäure und 0·091 g Wasser.

II. 0·2603 g Substanz lieferten 12·8 cm³ Stickstoff bei 722 mm Druck und 15°.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_4N$
C	66·71	66·38
H	4·92	4·84
N	5·23	5·17

Einwirkung von Brom auf Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure.

Bei der Einwirkung von 2 Atomen Brom auf Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure in Eisessiglösung gelang es mir nicht, aus dem Reaktionsgemisch einen einheitlichen Körper zu isolieren. Bei der Verwendung von 4 bis 5 Atomen Brom konnte ich in äußerst geringer Menge einen Körper finden, dessen schwerlösliches Ammonsalz mir die Trennung ermöglichte; schließlich zeigte dieser einen konstanten Schmelzpunkt von 138 bis 142°; dabei war neben viel unverändertem Ausgangsprodukt wahrscheinlich Brom in verschiedener Menge in den Salicylsäurerest getreten (welche Trennung verschieden gebromter Salicylsäuren bekanntlich schwierig ist). Bei den geringen Mengen Ausgangsprodukt, welche mir der schlechten Ausbeuten wegen zur Verfügung standen, entzogen sich die erhaltenen Substanzen einem eingehenderen Studium.

Bei der Einwirkung von 5 bis 6 Atomen Brom trat der bei 138 bis 142° schmelzende Körper in größerer Menge auf und schließlich hatte ich bei 7·5 Atomgewichten Brom das Optimum erreicht und ich konnte den Körper in genügender Menge darstellen.

2 g Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure wurden in 200 g Eisessig am Wasserbade gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Nun wurden 1·5 cm^3 Brom, entsprechend 7·5 Atomgewichten, in die Lösung eingetragen. Nach 24 Stunden wurde das Reaktionsgemisch in 2 Liter Wasser gegossen und die entstandene Emulsion 4 Stunden stehen gelassen; hatte sich nach dieser Zeit kein Niederschlag abgesetzt, so mußte die Flüssigkeit auf der Schüttelmaschine geschüttelt werden, worauf das Reaktionsprodukt in käsigen Klumpen ausfiel. Nach dem Abnutschen wurde mit kaltem Wasser gut gewaschen

und der Niederschlag 12 Stunden mit konzentriertem Ammoniak digeriert. Es resultiert eine grüne Masse, welche das unreine Ammonsalz der Verbindung ist. Dieses wurde abfiltriert, mit konzentriertem Ammoniak gewaschen und in heißem Eisessig gelöst. Sollte sich ein Teil dabei ölig am Boden des Becherglases ausscheiden, so muß dieser getrennt in Alkohol gelöst werden und diese Lösung hierauf wieder mit der essigsaurer Lösung vereinigt werden. Es wird nun mit Knochenkohle gekocht und nach dem Abfiltrieren in die kochende Lösung siedendes Wasser bis zur milchigen Trübung gegossen, welche letztere man durch Zusatz von Eisessig oder Alkohol eben löst. Beim Erkalten fällt das Bromierungsprodukt in feinen Nadeln aus, doch zeigt es trotz öfterem Umkristallisieren keinen konstanten Schmelzpunkt. Nachdem das Bromderivat nochmals über sein Ammonsalz gereinigt wurde, schmolz es konstant von 138 bis 142°.

Das Bromderivat zeigt lange, um einen Punkt angeordnete Nadeln; besonders große und gut ausgebildete Kristalle erhält man durch Lösen in Alkohol und möglichst langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels. (Verschließen des Gefäßes mit Filtrierpapier.)

Herr Dr. C. Hlawatsch hatte die Freundlichkeit, an den so erhaltenen Kristallen Messungen vorzunehmen, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

Das gebromte Produkt gab im Trockenschrank bei 70° 1 Molekül Kristallwasser ab.

1.7968 g Substanz verloren bei 70° 0.083 g Wasser, welche Gewichtsabnahme, auf das Molekulargewicht bezogen, einem Molekül Wasser entspricht.

Die Analyse ergab folgende Werte:

- I. 0.2476 g Substanz gaben 0.4151 g Kohlensäure und 0.0609 g Wasser.
 II. 0.2199 g Substanz gaben 0.2249 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2Br_2$
C	45.72	45.41
H	2.73	2.7
Br.....	43.51	43.24

Aus den gefundenen Zahlen läßt sich folgende empirische Formel aufstellen: $C_{14}H_{10}O_2Br_2$, welche sich in dem Sinne auflösen läßt, daß man (ähnlich wie bei der Bromierung der Salicylsäure) die Carboxylgruppe als abgespalten annimmt. Dem Körper käme also wohl folgende Konstitutionsformel zu: $C_6H_5CH_2COC_6H_2BrBrOH + H_2O$ und man kann ihn als Dibromoxydesoxybenzoin ansprechen. Er ist in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich; in Wasser ist er so gut wie unlöslich. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt er keine Farbenreaktion.

Darstellung einiger Metallverbindungen des Dibromoxydesoxybenzoin.

Das schon beschriebene Ammonsalz wurde neuerlich hergestellt, indem eine abgewogene Menge Dibromoxydesoxybenzoin in alkoholischer Lösung mit Ammoniak versetzt wurde. Alsbald fiel das Ammonsalz aus und der Überschuß von Ammoniak und Alkohol wurde im Vakuum verdunstet gelassen. Die Gewichtszunahme zeigte, daß die Substanz 1 Molekül Ammoniak aufgenommen hatte.

Diese Art der Bestimmung mußte wegen Substanzmangels gewählt werden.

0·4136 g Substanz zeigten eine Gewichtszunahme von 0·0199 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2NBr_2$
NH_3	4·82	4·6

Ferner wurde noch das Natriumsalz dargestellt. Dibromoxydesoxybenzoin in essigsaurer Lösung mit Natronlauge versetzt, läßt ein schwerlösliches Natriumsalz in haarförmigen Nadeln auskristallisieren.

Das Kaliumsalz wurde ebenso erhalten und ist dem Natriumsalz sehr ähnlich.

Das Silbersalz, durch Umsetzung des Natriumsalzes erhalten, kristallisiert in feinen Nadeln.

Das Baryumsalz kristallisiert in kleinen Tafeln.

Anschließend seien die kurzen kristallographischen Daten über die von Herrn Dr. C. Hlawatsch untersuchten Kristalle von Dibromoxydesoxybenzoin mitgeteilt.

Die Kristalle zeigen im allgemeinen prismatischen Habitus und gehören dem monoklinen System an; Achsenverhältnis $a : b : c = 1,6772 : 1 : 1,3627$, $\beta = 97^\circ 24'$. Entwickelt sind zu meist die Flächen (010), (100), (110), ($\bar{1}11$). Angedeutet sind mitunter die Flächen (001) und (011), jedoch nicht meßbar. Die wichtigsten Winkel sind $(110) : (1\bar{1}0) = 119^\circ 58'$, $(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) = 96^\circ 35'$, $(\bar{1}00) : (\bar{1}11) = 67^\circ 49'$. Nach (010) ist eine nicht sehr deutliche Spaltbarkeit vorhanden, die optischen Eigenschaften ließen sich daher nicht eingehend untersuchen. Optische Achsenebene ist (010), γ bildet mit der Vertikalachse im spitzen Winkel β zirka 41° (also im stumpfen Winkel, den Prismen und Pyramidenkanten auf (010) bilden); die Doppelbrechung scheint sehr stark zu sein.

Die kristallographischen Messungen, am Goldschmidt-schen Goniometer ausgeführt, werden nebst den Zeichnungen von Dr. C. Hlawatsch in der »Zeitschrift für Kristallographie« publiziert werden.

Einwirkung von Jod auf Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure.

Es gelang mir, bei der Jodierung in alkalischer (KOH, NaOH) Lösung über das schwerlösliche Kaliumsalz einen Körper rein darzustellen. Er zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt, sintert bei 139° und ist bei 147° ganz geschmolzen. Der Körper kristallisiert in gut ausgebildeten drusenförmig angeordneten Nadeln, doch gelang es mir einstweilen nicht, ihn in größerer Menge darzustellen, weshalb Analysen noch fehlen.

Da in der Kali- oder Natronlösung beim Jodieren der Geruch nach Benzaldehyd ein äußerst starker war, versuchte ich die Jodierung in ammoniakalischer Lösung; wobei Jodstickstoff entsteht, dessen Einwirkung auf Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure ich genauer studierte. Es gelang, zwei Körper zu isolieren. Den einen stellte ich über sein schwerlösliches Ammonsalz rein dar. Er kristallisiert in bis 2 cm

langen Nadeln, zeigt den Schmelzpunkt 48° und zersetzt sich bei längerem Stehen.

Den andern Körper bekam ich amorph und brachte ihn schließlich durch Lösen in alkoholischer Kalilauge und Fällen mit alkoholischer Salzsäure zum Kristallisieren. Einmal kristallisiert, ist der Körper aus Wasser umkristallisierbar; er zersetzt sich konstant bei einer Temperatur von 279° . Eigentümlicherweise enthält der Körper Stickstoff. Ich behalte mir die weiteren diesbezüglichen Mitteilungen vor.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Suida für seine Anregungen und erteilten Ratschläge meinen ergebensten Dank auszusprechen.
