dafs die Säure und daher auch das flüssige Zersetzungsproduct des Hydrobenzoins die Gruppe $(C_6H_5)_2CH \cdot C \equiv$ enthalten. Dafs bei höherer Temperatur Dibenzyl entsteht, ist kein Beweis dagegen, da ganz ähnliche Umlagerungen bereits bekannt sind.

Nach diesen Erörterungen kann das flüssige Zersetzungsproduct des Hydrobenzoins nur die Formel $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$ haben.

103. Neue Synthesen von Dialkylphtaliden;

von *Richard Kothe*.

Nach den Beobachtungen von J. Wislicenus*) entstehen durch Reduction des Phtalsäureanhydrides mit Zink und Eisessig neben Phtalid noch Diphtalyl, Hydrodiphtalyl und Hydrodiphtallactonsäure. Nur das erstere jedoch ist das Product directer Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Phtalsäureanhydrid, während das Diphtalyl seine Entstehung der Reaction zwischen dem Anhydrid und Zinkstaub verdankt. Durch freiwerdenden Wasserstoff wird es dann weiter in Hydrodiphtalyl und die Hydrodiphtallactonsäure verwandelt.

Bei einer Ausdehnung der Untersuchung hatte Herr Professor Wislicenus die Beobachtung gemacht, dafs Phtalsäureanhydrid bei der Behandlung mit Alkyljodüren und Zinkstaub in theilweise flüchtige Verbindungen übergeführt wird, welche wahrscheinlich aus Dialkylphtaliden bestehen. Das nähere Studium dieser Körper und der Bedingungen ihrer Bildung wurde mir übertragen.

1) *Einwirkung von Methyljodür und Zinkstaub auf Phtalsäureanhydrid : Dimethylphtalid.* — Je 100 g feinst

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2178.

gepulvertes Phtalsäureanhydrid wurden mit 200 g Methyljodür und überschüssigem, von Oxyd und Feuchtigkeit vollständig befreiten Zinkstaub in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Dampfbade erhitzt. Zweckmäfsig erwies sich die Vorlegung eines Quecksilberschlusses, welcher den Druck im Apparate um Einiges vergröfserte. Während der ganzen Dauer des Versuches, welcher 7 bis 8 Tage in Anspruch nahm, entwich durch das Quecksilber ständig gasförmiger, mit mattleuchtender Flamme brennender Kohlenwasserstoff. Als kein Methyljodür mehr zurücktropfte, wurde der Kolben zerschlagen, das steinharte Reactionsproduct fein pulverisirt, in einer Kupferblase mit Wasser übergossen und im Wasserdampfstrom so lange abdestillirt, als mit dem Wasser noch ein farbloses, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel überging. Um dasselbe für sich zu gewinnen, wurden die gesammten Destillate mit Aether ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten grofse, das Licht ganz wie Kalkspath doppelt brechende Krystalle hinterliefs, die durch Umkrystallisiren leicht vollkommen farblos erhalten wurden. Das Krystallisationsvermögen der Substanz ist ein auferordentlich bedeutendes. Als ich einmal eine ätherische Lösung in einem mit Papier verschlossenen Kolben der langsamen Verdunstung überliefs, erhielt ich einen einzigen, 5,41 g schweren, 33 mm langen, 22 mm breiten und 7,5 mm dicken Krystall, welcher die doppelte Lichtbrechung in noch schönerer Weise als ein Doppelspat-Bruchstück von den gleichen Dimensionen zeigte.

Der Schmelzpunkt der reinen, im Vacuum getrockneten Substanz liegt zwischen 67 und 68°, der Siedepunkt unter einem Drucke von 25 mm bei 159 bis 160°, bei gewöhnlichem Luftdrucke bei 270 bis 271°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe :

I. 0,2907 g Substanz lieferten 0,7904 CO₂ und 0,1646 H₂O.

II. 0,2931 " " " 0,7950 " " 0,1664 "

Daraus berechnet sich die Formel des *Dimethylphthalids* :

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₀	120	74,08	74,15	73,98
H ₁₀	10	6,17	6,28	6,31
O ₂	32	19,75	—	—
	162	100,00.		

Die Verbindung war ohne Zweifel gemäß der Gleichung :

gebildet worden. In der That enthielt der Destillationsrückstand neben unverändertem Zinkstaub viel phtalsaures Zink und Jodzink. Die Ausbeute an *Dimethylphthalid* aber war keine gute, denn es wurden aus den angegebenen Mengen (200 g Phtalsäureanhydrid etc.) nur etwa 12 g reines Dimethylphthalid erhalten. Diphtalyl und Dialkylderivate desselben konnten nicht aufgefunden werden. Der grösste Theil des Methyljodürs wird durch das Zink zwar ebenfalls des Jodgehaltes beraubt, jedoch ohne auf Phtalsäureanhydrid und Zink weiter zu wirken. Er wird zur Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe der Aethanreihe verwendet. Die Temperatur ist nicht hoch genug, um das Phtalsäureanhydrid zum Schmelzen zu bringen, auch wird von letzterem durch das Methyljodür nur wenig gelöst. Infolge dieser Umstände ist die Bethheiligung des Anhydrides an der Umsetzung und dem entsprechend die Umwandlung in Dimethylphthalid nur eine geringe. Die

steinharte Reaktionsmasse wird dementsprechend neben viel Jodzink nur wenig phtalsaures Zink, dagegen noch viel unverändertes Phtalsäureanhydrid enthalten, welches sich bei dem lange dauernden Kochen mit Wasser in Phtalsäure, resp. unter Antheilnahme des überschüssigen Zinkstaubes in phtalsaures Zink verwandelt.

Dimethylphtalid und ätzende Alkalien. — Nach Feststellung der Zusammensetzung des neuen Körpers handelte es sich zunächst um zuverlässige Ermittlung seiner Constitution, d. h. um die Beantwortung der Frage, ob die beiden Methylgruppen — wie oben angenommen — mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, und ein Lacton vorliegt, oder ob die Structur eine symmetrische und das erhaltene Dimethylphtalid ein Doppelketon :

sei.

Fein gepulvertes Dimethylphtalid wurde deshalb mit concentrirter wässeriger Kalilauge auf dem Dampfbade bis zur klaren Lösung erwärmt und hierauf Kohlensäuregas eingeleitet, bis eben eine bleibende Trübung von wieder ausgeschiedenem Dimethylphtalid eingetreten war. Die mittels Glaswolle klar filtrirte Flüssigkeit wurde darauf in einer tubulirten Retorte unter Hindurchleiten von kohlensäurefreier Luft im Oelbade auf 130° erwärmt, bis der Rückstand in der Retorte vollkommen trocken geworden war. Letztere wurde dann zerschlagen, der Inhalt pulverisirt und mit ganz absolutem Alkohol ausgekocht. Das Kaliumsalz der gesuchten Säure ging dabei in Lösung. Es wurde von den unlöslichen Salzen abfiltrirt, der größte Theil des Alkoholes abdestillirt und zu der concentrirten Lösung über Natrium entwässerter Aether gegeben. Dabei trat reichliche Abscheidung von weißen Nadelchen ein, welche auf dem Saugfilter gesammelt, mit absolutem Aether

gewaschen und im Vacuum-Exsiccator getrocknet wurden. Sie sind das gesuchte Kaliumsalz der Ortho-Oxyisopropylbenzoësäure :

welches bei 197° schmilzt. Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten :

- I. 0,1827 g lieferten, nachdem die kohlehaltige Asche mit reinem Kaliumdichromat gemischt und noch einmal im Verbrennungsrohr erhitzt worden war, 0,3655 CO₂ und 0,0897 H₂O.
 II. Ebenso gaben 0,2487 g Substanz 0,4981 CO₂ und 0,1175 H₂O.
 III. Beim Abrauchen mit Schwefelsäure hinterliessen 0,1834 g Substanz 0,0740 K₂SO₄, und
 IV. 0,2467 g : 0,0997 K₂SO₄.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₀	120	55,05	54,56	54,62	—	—
H ₁₁	11	5,05	5,45	5,25	—	—
K	39	17,89	—	—	18,09	18,12
O ₃	48	22,01	—	—	—	—
	218	100,00.				

Durch die Bildung dieses Salzes ist die Lactonnatur, und damit die asymmetrische Constitution des Dimethylphtalides erwiesen. Die freie Orthooxyisopropylbenzoësäure aus dem Salze abzuscheiden gelingt nicht, da sie sofort wieder in Dimethylphtalid übergeht. Letzteres scheidet sich sogar schon beim Einleiten von Kohlensäuregas in die wässrige Salzlösung aus und läßt sich leicht durch Krystallform und Schmelzpunkt identificiren.

Reduction des Dimethylphtalides durch Natriumamalgam.

— Dimethylphtalid wurde mit Wasser übergossen und darauf unter Umschütteln Alkohol hinzugesetzt, bis Alles in Lösung gegangen war. Nun wurde Natriumamalgam in kleinen Portionen, aber schliesslich in grossem Ueberschusse hinzugegeben und die Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefelsäure stets

schwach sauer erhalten. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde das Product mit Aether ausgeschüttelt und dadurch ein Körper in Lösung gebracht, welcher nach dem Verdunsten des Aethers und gleichzeitig mit aufgenommenen Alkohols zunächst als gelbes, nur in Wasser fast unlösliches Harz zurückblieb. Beim Erkalten seiner heifs gesättigten Lösung in verdünntem Alkohol fiel es als hellgelbes amorphes Pulver aus, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure zwischen 89 und 90° schmolz. Seine alkoholische Lösung reducirte Fehling'sche Lösung zu Kupferoxydul und ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels.

I. 0,1503 g Substanz lieferten 0,4021 CO₂ und 0,1001 H₂O.

II. 0,1846 g " " 0,4949 " " 0,1213 "

Der Körper ist demnach durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff zu Dimethylphtalid entstanden :

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₀	120	73,17	72,96	73,12
H ₁₂	12	7,32	7,40	7,30
O ₂	32	19,51	—	—
	164	100,00.		

Er entspricht demnach dem von Hessert*) auf demselben Wege aus Phtalid gewonnenen Hydrophthalid :

und würde als *Dimethylhydrophthalid* :

zu bezeichnen sein. Ein dem von Hessert daneben erhaltenen Phtalylpinakon entsprechendes Reductionsproduct dagegen war nicht gebildet worden.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1448.

Reduction des Dimethylphtalides durch Jodwasserstoff.

— Beim Kochen des Phtalids mit destillirter Jodwasserstoffsäure und etwas gelbem Phosphor entsteht nach Hessert aus dem Phtalid leicht Orthotoluylsäure.

Dimethylphtalid bleibt bei gleicher Behandlung fast vollständig unverändert, weshalb die Reduction bei höherer Temperatur — und zwar im zugeschmolzenen Glasrohr — durch eintägiges Erhitzen auf 180 bis 200° vorgenommen wurde. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren entwich viel Wasserstoff und Phosphorwasserstoff; an den Wandungen hatte sich reichlich krystallinisches Jodphosphonium abgeschieden. Das in Wasser gegossene Reactionsproduct wurde mit Aether ausgeschüttelt und der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Kalilauge die etwa gebildete Säure entzogen. Der Aether enthielt dann nur unverändertes Dimethylphtalid, und zwar in großer Menge, wogegen sich in der alkalischen Flüssigkeit das Kaliumsalz einer Säure befand, die durch Ansäuern mit Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzt und ebenfalls mit Aether ausgezogen wurde. Sie hinterließ beim Abdestilliren des letzteren als hellgelbliches Oel, welches nach einiger Zeit zu Nadeln erstarrte. Da es sich zeigte, daß diese noch etwas Dimethylphtalid enthielten, so wurde die Umwandlung in Kalisalz, Ausschütteln seiner wässerigen Lösung mit Aether, Ansäuern und abermaliges Ausschütteln wiederholt. Mit Wasserdampf wurde sodann die gereinigte Säure destillirt und nun in vollkommen farblosen Prismen von 51° Schmelzpunkt, der sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht änderte, gewonnen.

I. 0,2129 g derselben gaben 0,5700 CO₂ und 0,1438 H₂O.

II. 0,1967 g " " 0,5267 " " 0,1298 "

Die Säure ist demnach eine dimethylirte Orthotoluylsäure, *Orthoisopropylbenzoësäure* :

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₀	120	73,17	73,01	73,03
H ₁₂	12	7,32	7,50	7,33
O ₂	32	19,51	—	—
	164	100,00.		

Das Dimethylphthalid wird durch Jodwasserstoff wie das Phthalid selbst reducirt, indessen außerordentlich viel schwerer als dieses. Selbst bei der angegebenen hohen Temperatur ist die Umwandlung noch eine höchst unvollkommene, denn nach 24stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor waren nur etwa 2 g der Orthoisopropylbenzoësäure aus etwa 48 g in 24 Röhren vertheiltem Dimethylphthalid zu gewinnen.

Immerhin reichte die erzielte Gesamtausbeute noch zur Darstellung des Baryum- und Silbersalzes hin.

Wird die Säure mit Wasser und Baryumcarbonat gekocht, so geht sie in Lösung. Das stark eingeeengte Filtrat läßt dann auf Zusatz von absolutem Alkohol weißse Nadelchen ausfallen, die in Wasser äußerst leicht, in Alkohol dagegen sehr schwer löslich sind.

I. 0,0942 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterließen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0276 BaSO₄.

II. 0,1527 g gaben ebenso 0,0774 BaSO₄.

Der Metallgehalt entspricht demnach dem für *o-isopropylbenzoësäures Baryum* berechneten Werthe :

	Berechnet für (C ₁₀ H ₁₁ O ₂) ₂ Ba	Gefunden	
		I.	II.
Ba	29,59	29,34	29,80.

Orthoisopropylbenzoësäures Silber fiel auf Zusatz von Silbernitrat zur Baryumsalzlösung in weißen Flocken, welche beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser zu hellgrauen Nadelchen wurden.

I. 0,0908 g exsiccatorrockenes Salz gaben beim Verbrennen 0,1475 CO₂, 0,0349 H₂O und 0,0366 Ag.

II. 0,0805 g ebenso 0,1302 CO₂, 0,0300 H₂O und 0,0323 Ag.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₀	120	44,28	44,30	44,11
H ₁₁	11	4,06	4,27	4,14
Ag	108	39,85	40,31	40,12
O ₂	32	11,81	—	—
	271	100,00.		

Dimethylphtalid und Cyankalium. — Durch Erhitzen gleicher Mengen von Phtalid und Cyankalium auf 175 bis 180° erhielt Wilhelm Wislicenus*) eine Benzylcyanidorthocarbonsäure, wobei der Lactonring gespalten wird und das Kalium an die gebildete Carboxylgruppe, das Cyan an die Methylengruppe tritt. Aus dieser Säure wurde dann durch Verseifen mit Aetzkali die Phenylessigorthocarbonsäure gewonnen. Wenn die gleiche Reaction sich mit Dimethylphtalid durchführen läßt, so sollten die Säuren :

entstehen.

Als ich gleiche Theile von Dimethylphtalid und Cyankalium im Paraffinbade am Steigrohr erwärmte, trat erst bei 250 bis 260° bemerkbare Veränderung ein. Nach 2 Stunden war alles zu einer dunklen, anscheinend homogenen Masse geworden, welche sich unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes mit brauner Farbe in Wasser löste. Die filtrirte Flüssigkeit liefs auf Zusatz von Schwefelsäure sofort einen gelblichen, sich zusammenballenden Niederschlag fallen und schied nach einigem Stehen feine farblose Nadelchen ab. Um das eventuell vorhandene Cyanid zu verseifen, wurde die

*) Diese Annalen **233**, 102.

stark saure Flüssigkeit einige Stunden auf dem Dampfbade erhitzt, die organische Substanz durch Schütteln mit Aether ausgezogen, und die abgehobene ätherische Schicht darauf mit verdünnter Kalilauge tüchtig durchgeschüttelt. In dem Aether blieb neben einer großen Menge harzartiger Substanz etwas unverändertes Dimethylphtalid gelöst, während die alkalische Flüssigkeit eine organische Säure aufgenommen hatte, die durch Ansäuern krystallinisch ausfiel. Sie wurde in Aether aufgenommen und hinterblieb nach dem Verdunsten desselben als farbloses, bald krystallinisch erstarrendes Oel. Da sie sich mit Wasserdämpfen flüchtig erwies, so wurde sie durch Destillation im Dampfströme gereinigt und dem wässrigen Destillate mit Aether entzogen. Aus warmem Wasser, in welchem sie etwas leichter als in kaltem löslich ist, schießt sie in farblosen Nadelchen an, deren Schmelzpunkt schliesslich nach oft wiederholtem Umkrystallisiren bei 60 bis 61° constant wird.

Das ganze Verhalten der Säure, namentlich ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, stimmt nicht zu den Eigenschaften, welche die erwartete zweibasische Säure haben müßte, sondern mehr zu denjenigen einer einbasischen aromatischen Säure. Zu demselben Ergebnisse führt die Elementaranalyse, welche zunächst fast genau dieselben Zahlen liefert, welche bei der Verbrennung des Dimethylphtalides erhalten wurden.

0,2102 g Substanz gaben 0,5686 CO₂ und 0,1243 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	74,08	73,77
H ₁₀	10	6,17	6,57
O ₂	32	19,75	—
	162	100,00.	

Dimethylphtalid ist die Substanz nicht, weil sie stark saure Eigenschaften besitzt und mit den Carbonaten der Alkali- und Erdalkalimetalle sofort unter Kohlensäureentwicklung leicht lösliche Salze bildet. So wurde z. B. das Baryumsalz

dargestellt, und aus der stark eingeeengten Lösung erst durch Alkoholzusatz krystallinisch — in feinen Nadelchen — abgeschieden.

Das aus der Baryumsalzlösung auf Zusatz von salpetersaurem Silber niederfallende Silbersalz bestand aus mikroskopischen Nadelchen, welche sich aus heifem Wasser gut umkrystallisiren liefsen. Bei der Verbrennungsanalyse gaben :

I. 0,2086 g Substanz 0,3398 CO₂, 0,0719 H₂O und 0,0835 metallisches Silber.

II. 0,1979 g Substanz 0,3224 CO₂, 0,0691 H₂O und 0,0795 Ag.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₀	120	44,61	44,42	44,43
H ₉	9	3,35	3,83	3,88
Ag	108	40,15	40,02	40,17
O ₂	32	11,89	—	—
	269	100,00.		

Oggleich der Wasserstoffgehalt stets etwas zu hoch ausfiel, ist doch kaum daran zu zweifeln, dafs in der That eine einbasische, dem Dimethylphtalid isomere Säure vorliegt. Dieselbe könnte wohl nur eine *Orthopropenylbenzoësäure* :

sein. Für diese Annahme spricht entschieden auch der Verlauf der Reaction zwischen Dimethylphtalid und Cyankalium, bei welcher sich starker Blausäuregeruch bemerkbar macht. Die Bildung von Cyanwasserstoff liefs sich denn auch leicht nachweisen, indem das Gas von vorgelegtem Wasser vollkommen absorbirt wurde und die so erhaltene Flüssigkeit alle Eigenschaften der wässerigen Blausäure besafs. So gab sie z. B. nach Zusatz von Eisenvitriol, Eisenchlorid und Natronlauge beim Ansäuern sofort massenhaft Berlinerblau.

Die Einwirkung des Cyankaliums auf Dimethylphtalid verläuft demnach bei hoher Temperatur nach der Gleichung :

Dafs der Schmelzpunkt dieser *Orthopropenylbenzoësäure* wesentlich unterhalb denjenigen der zahlreichen bekannten Isomeren, namentlich auch der *Parapropenylbenzoësäure**) (160 bis 161°) liegt, widerspricht der bezüglich ihrer Natur gemachten Annahme durchaus nicht unbedingt, wenn auch die Differenz der Schmelztemperaturen eine auffallend beträchtliche ist.

2) *Einwirkung von Aethyljodür und Zinkstaub auf Phtalsäureanhydrid : Diäthylphtalid.* — Ganz ebenso wie das Dimethylphtalid läfst sich das Diäthylphtalid durch Erhitzen von fein gepulvertem Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Jodäthyl auf dem Dampfbade gewinnen. Schon nach 4 Tagen ist die Reaction beendet, und bei nun folgendem Destilliren mit Wasserdampf geht ein hellgelb gefärbtes Oel über. Dasselbe wurde durch Chlorcalcium entwässert und im luftverdünnten Raume rectificirt. Bei 210 mm Quecksilberdruck destillirte es zwischen 210 und 214° als farblose Flüssigkeit, welche bei der Elementaranalyse folgende Werthe lieferte :

- I. 0,1273 g Substanz gaben 0,3516 CO₂ und 0,0849 H₂O.
 II. 0,3908 g " " 0,0782 " " 0,2639 "

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₂	144	75,79	75,33	75,25
H ₁₄	14	7,37	7,41	7,50
O ₂	32	16,84	—	—
	190	100,00.		

Das Oel ist demnach zweifellos *Diäthylphtalid* :

*) Rich. Meyer und Rosicki, diese Annalen **219**, 271.

Die Ausbeute war etwas besser als bei der Methylverbindung; aus 500 g Phtalsäureanhydrid wurden etwas mehr als 50 g des Diäthylphtalides erhalten. Trotz vieler Versuche, die Verbindung zum Krystallisiren zu bringen, gelang auch nach wiederholtem Destilliren die Abscheidung in festem Zustande nicht, selbst wenn das Oel längere Zeit abgekühlt wurde. Wischin*) hat aus Phtalyldichlorür und Zinkäthyl eine gleich zusammengesetzte Verbindung in bei 52° schmelzenden Krystallen gewonnen, von welcher er ausdrücklich bemerkt, daß sie durch ganz geringe Spuren von Verunreinigungen vollständig unkrystallisirbar werde. Es scheint danach, als habe Wischin den Körper meist auch nur als nicht krystallisirendes Oel gewonnen, und als könne mein Diäthylphtalid mit dem Wischin'schen doch identisch sein. Ein nach seinem Verfahren aus Phtalyldichlorür und Zinkdiäthyl im hiesigen Laboratorium früher dargestelltes und *nicht* krystallisirendes Präparat besaß in der That alle Eigenschaften des von mir gewonnenen.

Wie V. Meyer und Treadwell**) angeben, vereinigt sich das Wischin'sche krystallisirte Phtalyläthyl unter keinen Umständen mit Hydroxylamin. Auch meine ölförmige Verbindung thut dies nicht und setzt sich auch mit Phenylhydrazin nicht um. Ebenso ist concentrirte alkoholische oder wässrige Kalilauge ohne Einwirkung, und beim Erhitzen mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure tritt selbst bei langem Erhitzen auf 200° keine bemerkbare Reaction ein.

3) *Einwirkung von Benzylchlorür und Zinkstaub auf Phtalyldichlorid.* — Ganz anders wie Methyl- und Aethyljodür und ungleich heftiger wirkt Benzylchlorür auf ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und Zinkstaub. Schon bei 75°

*) Diese Annalen **143**, 262.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17, 817.

trat so heftige Reaction ein, dafs man den Kolben von ausen kühlen mufste, wenn das Product nicht theilweise verkohlen sollte. Es hinterblieb dann abermals eine steinharte Masse, welche pulverisirt und im Wasserdampfstromen destillirt wurde. Das mit dem Wasser in kleiner Menge übergehende Oel war unverändertes Benzylchlorid von 176° Siedepunkt. Die in der Kupferblase zurückgebliebene Masse wurde dann getrocknet und als feines Pulver öfters mit Aether ausgezogen. Es hinterblieb Zinkstaub, phtalsaures Zink und Chlorzink, während der Aether intensiv gelbe Farbe annahm und stark grüne Fluorescenz zeigte. Die ätherische Lösung wurde öfters mit Natronlauge und Wasser durchgeschüttelt und dann abdestillirt. Sie hinterliefs ein zähes, gelbes, noch etwas nach Benzylchlorid riechendes Harz. Um letztere Beimengung zu entfernen, wurde es mehrere Stunden in evacuirter Retorte auf 130° erwärmt und in Benzol gelöst. Alkoholzusatz brachte harzartige Fällung hervor. Das Lösen in Benzol und Niederschlagen mit Alkohol wurde so oft wiederholt, bis die Substanz vollständig chlorfrei war.

Unter Alkohol erhärtete die Masse nach einiger Zeit, so dafs sie sich schliesslich zu einem nur schwach gelblich gefärbten Pulver zerreiben liefs. Letzteres war vollkommen amorph, löste sich in Aether und Benzol, nicht dagegen in Weingeist, und schmolz bei 72 bis 73°. Es ist nicht flüchtig, sondern verkohlt bei stärkerem Erhitzen.

I. 0,2398 g Substanz lieferten 0,8144 CO₂ und 0,1491 H₂O.

II. 0,2759 g " " 0,9384 " " 0,1720 "

oder :

	I.	II.
C	92,63	92,76
H	6,91	6,89
	<hr/> 99,54	<hr/> 99,65.

Die Verbindung ist demnach wahrscheinlich sauerstofffrei, jedenfalls weder

Dibenzylphthalid

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{CO} \end{array}$	C_{22}	264	84,08
	H_{18}	18	5,73
	O_2	32	10,19
		<hr/> 314	<hr/> 100,00

noch Phthaloxyltetrabenzyl

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$	C_{36}	432	90,00
	H_{32}	32	6,67
	O	16	3,33
		<hr/> 480	<hr/> 100,00

Wahrscheinlich sind alle drei Sauerstoffatome des Phthal-säureanhydrides durch Benzyl ersetzt :

Die für die letzte Formel berechneten Zahlen :

C_{60}	600	92,88
H_{46}	46	7,12
	<hr/> 646	<hr/> 100,00

kommen den gefundenen in der That sehr nahe. Dafs hier nicht der zuerst von Weber und Zincke*) bei der Einwirkung von Zink auf Benzylchlorid und Toluol, später von Prost**) aus Benzylchlorid und Zinkstaub erhaltene Kohlenwasserstoff $\text{C}_{21}\text{H}_{20}$ vorliegt, dessen procentische Zusammensetzung sich noch mit den Analysenresultaten vereinigen liefse, geht aus der sehr beträchtlichen Abweichung in den Löslichkeitsverhältnissen ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}$ ist in Alkohol leicht löslich) und der Nichtflüchtigkeit ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}$ siedet unzersetzt bei 392 bis 396°) hervor.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1154.

) Bull. soc chim. **46, 249, 250.

Durch Oxydation meines Phtalsäureanhydridderivates mittelst Salpetersäure von verschiedener Concentration oder mit Chromsäuregemisch zu Producten zu gelangen, welche bestimmte Anhaltspunkte für die Beurtheilung seiner Constitution geben, ist bisher mißlungen; doch sollen die Versuche fortgesetzt werden.

Ueber hydrirte Oxychinoxaline;

von *O. Hinsberg*.

(Eingelaufen den 8. August 1888.)

Das Dihydrooxytoluchinoxalin ist bisher nach zwei Methoden dargestellt worden. Plöchl*) erhielt den Körper durch Reduction des Orthonitrotoluglycins, wobei er nach der Reaction :

entsteht, während ich ihn auf einem etwas anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von Monochloressigäther auf m-p-Diamidotoluol zuerst darstellte**) :

Diesen ersten Angaben über den Körper folgten bald

*) Plöchl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 6.

) Dasselbst **18, 2870.