

mandelsäure zu bestehen scheint, nur durch die Rothfärbung mit Schwefelsäure ein Schluss auf die Anwesenheit einer Benzoylameisensäure ziehen, wobei zudem nicht ausgeschlossen ist, dass die Reaction durch einen Rest der Azoxysäure veranlasst sei.

Der merkwürdige Vorgang bei der Umwandlung der *p*-Nitromandelsäure, wobei unter dem Einfluss der Alkalien der Sauerstoff der Nitrogruppe die Seitenkette oxydirt, ist keineswegs ganz neu, da beispielsweise M. Jaffé bei der Destillation von *o*-Nitrobenzylalkohol mit wässrigem Kali Azoxybenzoësäure und *o*-Nitrotoluol erhielt. Ebenso beobachteten Bender und Schultz, dass *p*-Nitrotoluol-*o*-Sulfosäure durch Alkalien in Azoxystilbendisulfosäure umgewandelt wird; analog das *p*-Nitrotoluol in Azoxydistilben.

Eine Regelmässigkeit, etwa bedingt durch die Stellung der Nitrogruppe, scheint bei diesen Umwandlungen nicht vorhanden zu sein, denn während z. B. bei der Nitromandelsäure die Parastellung der Nitrogruppe erwähntes Verhalten bedingt, eine gleiche Reaction bei der Orthoverbindung nicht eintritt, ist es beim Benzylalkohol gerade die *o*-Nitroverbindung, bei welcher die Umwandlung in die Azoxyverbindung beobachtet wurde.

41. C. Engler und Oskar Zielke: Zur Darstellung der Nitromandelsäuren.

[Aus dem chem. Laboratorium d. techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingeg. am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die directe Darstellung der Nitromandelsäuren wegen der leichten Oxydation der Säure beim Nitriren nicht gelingt, ist man auf die indirecten Wege angewiesen, von denen der durch Winkler — Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Benzaldehyd —, sowie der von Wöhrle und dem Einen von uns angezeigte — Verseifung des Dibromacetophenons — als die praktikabelsten erscheinen.

Die Orthonitromandelsäure nach der zuerst angedeuteten Methode darzustellen, ist von C. Beyer vergeblich versucht worden. Ihre Darstellung gelang uns jedoch auf dem zweiten Wege, durch Behandlung des ω -Dibrom-*o*-Nitroacetophenons mit verdünnten Alkalien. Der von uns gefundene hohe Schmelzpunkt (140°) gegenüber dem der Para- und Meta-Nitrosäure (126 bzw. 119—120°), insbesondere auch die von uns bei der versuchten Darstellung der *p*-Nitromandelsäure aus dem Dibromid des Nitroacetophenons gemachten Erfahrungen

liess es uns nothwendig erscheinen, die von uns früher beschriebene Orthonitromandelsäure auch noch anderweitig zu identificiren.

Wenn man das von C. Beyer eingeschlagene Verfahren in folgender Weise modificirt, so gelingt es auch nach der Winckler'schen Reaction die *o*-Nitromandelsäure zu erhalten. Ganz trocknes Cyankalium wird mit der ätherischen Lösung des *o*-Nitrobenzaldehyds übergossen, Salzsäure in kleinen Portionen unter starker Abkühlung und Umschütteln zugesetzt. Man versetzt die ätherische Lösung mit einem Ueberschuss von Methylalkohol und leitet Salzsäuregas ein. Der salzsaure Imidäther fällt aus, wird abfiltrirt, mit Aether gewaschen und getrocknet, in Wasser gelöst, von einer geringen Menge Harz abfiltrirt, worauf aus dem Filtrat nach kurzer Zeit der *o*-Nitromandelsäure-Methylester sich entweder zuerst als hellgelbes, später erstarrendes Oel oder gleich in kleinen Kryställchen ausscheidet. Giebt man bei der Darstellung des Nitrils die Salzsäure rasch zu, so bleibt die freigemachte Blausäure im Wasser gelöst, ohne auf den Aldehyd eingewirkt zu haben. Durch Verseifen mit Schwefelsäure erhält man die *o*-Nitromandelsäure, die dann noch durch Lösen in Aether, Versetzen mit Petroläther und langsames Verdunsten der Lösungsmittel gereinigt wird.

	Gefunden	Berechnet
C	48.70	48.73 pCt.
H	3.93	3.55 »

Die Säure ist vollkommen identisch mit der früher aus Acetophenon erhaltenen; die Ausbeute beträgt 15—20 pCt. der theoretischen.

Der nach obiger Methode dargestellte Methylester löst sich leicht in Alkohol und in Aether, wenig in Ligroin; er schmilzt bei 74.5°.

Die Paranitromandelsäure kann, wie in der vorhergehenden Mittheilung gezeigt ist, nur schwer durch Verseifung des ω -Dibrom-Nitroacetophenons dargestellt werden, weil sie selbst durch Einwirkung auch nur schwacher Alkalien unter Bildung der Azoxysäure zerlegt wird. Dagegen erhält man sie relativ leicht nach der modificirten C. Beyer'schen Methode aus dem Paranitrobenzaldehyd. Man arbeitet im Ganzen wie oben angegeben, bedient sich insbesondere auch bei Umwandlung des salzsauren Imidoesters der Methylverbindung, weil sich die Aethylverbindung nach Lösen des Chlorhydrates in Wasser so rasch ausscheidet, dass es nur schwer gelingt, von dem ungelösten Harz abzufiltriren. Zur Abspaltung der Paranitromandelsäure aus dem Ester bedient man sich am besten einer mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure. Mit solcher Säure erhitzt, schmilzt der Ester und löst sich nach kurzem Kochen auf, worauf man der Lösung die Paranitromandelsäure mittelst Aether entzieht, diese

Lösung trocknet und mit Petroläther versetzt zur Krystallisation bringt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	48.50	48.73 pCt.
H	3.59	3.55 »

Die Paranitromandelsäure löst sich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, in Aether, Aceton, Eisessig und Alkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Ligroin. Sie schmilzt bei 126°, wird aber durch längeres Erhitzen auf 100° schmierig. Durch Stehen in verdünnter alkalischer Lösung oder durch Kochen mit Sodalösung geht sie grossentheils in Azoxybenzoylameisensäure über, spaltet mit heisser Schwefelsäure Kohlenoxyd ab.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich. Das Baryumsalz bildet kleine Krystalle, das Kupfersalz federartige Nadeln, das Silbersalz, in Wasser sehr schwer löslich, ist leicht zersetzlich.

Der Aethylester wird durch Zersetzen des salzsauren Imidoäthers leicht rein erhalten, aus Ligroin krystallisirt er in farblosen Nadelchen, welche bei 75--76° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	53.23	53.33 pCt.
H	4.88	4.88 »

Der Methylester krystallisirt aus Benzol in Prismen mit krummen Flächen. Schmelzpunkt 87°.

42. C. Engler und A. Bauer: Ueber die Einwirkung des Acetons auf Ortho- und Paraamidophenol.

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im weiteren Verfolg der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Synthese von Chinolinkörpern durch Einwirkung von Aceton auf aromatische Amine¹⁾ liessen wir in der Absicht, Oxychinoline zu erhalten, Aceton auf die Amidophenole einwirken. Nach Analogie

¹⁾ Engler und Riehm, diese Berichte XVIII, 2245; Ann. Chem. Pharm. 238, 1—29.