

35 % des angewandten Ketons; eine weitere Menge läßt sich als  $\delta$ -Phenylvaleriansäure-methylester (farbloses Öl, Sdp.<sub>35</sub>: 173°) aus den nicht erstarrenden Oxydationsprodukten des Methyl- $\delta$ -phenylbutyl-ketons abscheiden.

0.2742 g Subst.: 0.7460 g CO<sub>2</sub>, 0.1950 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.11, H 7.92.

Gef. » 74.20, » 7.95.

Über einige andere  $\delta$ -Phenylvalerylketone und ihre Abwandlungen hoffe ich demnächst berichten zu können.

### 337. A. Bistrzycki, J. Paulus und R. Perrin: Die Kondensation von *p*- und *o*-Methoxy-mandelsäurenitril mit Phenolen und Phenoläthern.

(Eingegangen am 9. August 1911.)

Nach eingehenden Untersuchungen des einen von uns und seiner Schüler<sup>1)</sup> kondensiert sich die Mandelsäure bei Gegenwart von 73-proz. Schwefelsäure leicht mit Phenolen. Mit dem Phenol selbst entsteht dabei sowohl *p*-Oxydiphenyl-essigsäure wie auch das Lacton der isomeren *o*-Oxysäure. Statt der Mandelsäure kann hierbei nach Bistrzycki und Simonis<sup>2)</sup> auch ihr Nitril verwendet werden<sup>3)</sup>. Das bedeutet im Falle der Mandelsäure keinen Vorteil, da zurzeit Säure und Nitril im Preise etwa gleich hoch stehen, die käufliche Säure aber meist reiner als das Nitril ist und dementsprechend auch reinere Produkte ergibt. Dagegen sind mehrere Substitutionsprodukte des Mandelsäurenitrils (Cyanhydrine von substituierten Benzaldehyden) weit leichter zugänglich als die Säuren selbst, so daß es sich in diesen Fällen empfiehlt, zur Kondensation mit Phenolen die Nitrile statt der Säuren zu verwenden.

Die Reaktion zwischen Mandelsäure, sowie *p*-Isopropyl-mandelsäure (Thommesen l. c.) und Phenolen ist bereits ziemlich eingehend untersucht worden, während das Nitril bisher nur mit Phenol,

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Flatau, B. 23, 989 [1895]; 30, 124 [1897]; Cramer, B. 31, 2813 [1898]; Simonis, B. 31, 2821 [1898]; von Tymieniecki, Dissertation, Freiburg (Schweiz) [1898]; Thommesen, Dissertation, Freiburg (Schweiz) [1898].

<sup>2)</sup> B. 31, 2812 [1898].

<sup>3)</sup> Das Nitril lieferte allerdings eine weit geringere Ausbeute an *p*-Oxysäure als die Mandelsäure selbst; vergl. den Schluß dieser Abhandlung.

*p*-Kresol und  $\beta$ -Naphthol<sup>1)</sup> gepaart worden ist. Über die Kondensation von Substitutionsprodukten des Nitrils war bis ganz vor kurzem nichts bekannt. In dem jüngst erschienenen Heft 11 (S. 1862) dieser Berichte gibt jedoch Stoermer beiläufig an, daß er gemeinsam mit Hildebrandt das *p*-Methoxy-mandelsäurenitril (Anisaldehyd-cyanhydrin) mit Phenol und *p*-Kresol vereinigt habe, um die Reaktionsprodukte weiter zu verarbeiten. Da wir uns in den letzten Jahren eingehender mit der Kondensation von *p*- und *o*-Methoxy-mandelsäurenitril mit Phenolen und Phenoläthern beschäftigt haben, sehen wir uns nun veranlaßt, unsere Resultate kurz mitzuteilen<sup>2)</sup>.

### 1. Abkömmlinge des *p*-Methoxy-mandelsäurenitrils.

#### Darstellung des Anisaldehyd-cyanhydrins.

Zur Darstellung von Anisaldehydcyanhydrin ist eine ganze Anzahl von Vorschriften bekannt. Nach unseren Erfahrungen läßt es sich am bequemsten erhalten, wenn man das Verfahren von Pape<sup>3)</sup> für die Darstellung von Benzaldehydcyanhydrin hier folgendermaßen verwendet:

40 g frisch destillierter Anisaldehyd werden mit 115 ccm käuflicher Natriumbisulfatlösung einige Minuten lang in einem Filtrierstutzen kräftig durcheinandergerrührt, wobei sich die krystallinische Doppelverbindung bald ausscheidet. Man läßt die Mischung unter häufigem Umrühren etwa eine Stunde stehen, filtriert die Doppelverbindung ab, wäscht sie mit einer geringen Menge kalten Wassers und verrührt sie hierauf mit 20–30 ccm Wasser. Zu dieser durch Einstellen in Eiswasser abgekühlten Mischung fügt man nun eine sehr konzentrierte Lösung von 27 g Kaliumcyanid unter Umrühren. Die Masse erweicht hierbei anfänglich, wird aber bald wieder fest. Man läßt sie 1½–2 Stunden im Eiswasser stehen, indem man die größeren Krystallklumpen möglichst zerdrückt. Die so erhaltene dicke Suspension verrührt man 3–4-mal innig mit Äther, dessen einzelne Anteile vereinigt, über Calciumchlorid getrocknet und unter stark vermindertem Druck vorsichtig zur Verdunstung gebracht werden. Das hinterbleibende Cyanhydrin wird auf porösem Porzellan getrocknet und in der Art umkrystallisiert, daß es in nicht zu viel

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Simonis, l. c.; Stoermer und Kippe, B. 36, 4001 [1903].

<sup>2)</sup> Ausführliche Angaben enthalten die Dissertationen von René Perrin (Fribourg, Suisse, 1911) und Julius Paulus (Freiburg, Schweiz, 1909); die erstere handelt von den Kondensationen des *p*-, die letztere von denen des *o*-Methoxy-mandelsäurenitrils.

<sup>3)</sup> Ch. Z. 20, 90 [1896]. Vergl. auch Chem. Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack, D. R.-P. 85230, B. 29, Ref. 252 [1896], sowie A. Kohler, Dissertation, Bern, S. 25 [1909].

Äther gelöst und mit dessen 4–5-fachen Volumen Petroläther versetzt wird. Es scheiden sich dann allmählich lange, farblose Prismen aus (etwa 29.5 g = 61% der theoretischen Ausbeute), die bei 57–58° schmelzen.

Nach Knorr<sup>1)</sup>, sowie McCombie und Parry<sup>2)</sup> liegt der Schmelzpunkt des Cyanhydrins bei 66–67°. In mehr als 20. Darstellungen (auch einigen nach der Vorschrift von Knorr) haben wir ihn indessen stets um 9° tiefer gefunden, auch nach wiederholtem Umkrystallisieren. Analysen unseres Produkts erwiesen es als rein, so daß wir geneigt sind zu glauben, daß das *racem.* Anisaldehydcyanhydrin in zwei Formen auftreten kann, welche die Schmp. 57–58°, bezw. 66–67° besitzen.

4-Oxy-4'-methoxy-diphenylacetonitril,  
(4')  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  (4).

8 g *p*-Methoxymandelsäurenitril (1 Mol.), 11.2 g Phenol ( $2\frac{1}{3}$  Mol.) und 30 ccm 73-proz. Schwefelsäure werden in einem Kölbchen unter häufigem Schütteln in einem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei die Masse flüssig wird und sich in zwei Schichten trennt. Wird die obere, rosa gefärbte Schicht fest, so wird das Kölbchen aus dem Wasser herausgenommen und noch ungefähr 15 Minuten auf dem Wasserbade weiter erhitzt, wobei das feste Produkt nahezu farblos wird. Das Reaktionsgemisch wird nun abgekühlt und mit 300–400 ccm Wasser durchgeschüttelt. So erhält man ein fast weißes Produkt, das mit Wasser verrieben und gehörig ausgewaschen wird. Zur Entfernung etwaiger saurer Beimengungen wird es einige Stunden mit kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung digeriert, wobei nur minimale Mengen solcher Beimengungen aufgenommen werden, sodann abfiltriert, auf dem Filter wiederholt mit lauwarmem Wasser ausgewaschen und endlich aus 75-proz. Essigsäure umkrystallisiert. So erhält man lange, flache, farblose Prismen vom Schmp. 173–174°, der durch Umkrystallisieren der Substanz aus verdünntem Alkohol auf 175–176° erhöht werden kann. Auch aus einer Mischung von Toluol und Eisessig krystallisiert die Verbindung gut in langen, prismatischen Nadeln. Sie ist leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig löslich in Benzol, Äther oder Wasser. Die Rohausbeute beträgt etwa 90% der theoretisch möglichen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 75.31, H 5.44, N 5.86.  
Gef. » 75.23, » 5.62, » 5.87.

Daß das vorliegende Produkt ein Nitril ist, folgt aus seiner Analyse, sowie aus seiner Verseifbarkeit zu einer Carbonsäure (siehe

<sup>1)</sup> B. 37, 3173 [1904].    <sup>2)</sup> Soc. 95, 586 [1909].

unten). Da letztere kein Lacton zu bilden vermag, ist anzunehmen, daß der Cyanhydrinrest in die *para*-, nicht in die *ortho*-Stellung zum Phenolhydroxyl eingetreten ist. Das *p*-Methoxymandelsäurenitril hatte sich also mit Phenol unter den gewählten milden Bedingungen unter einfachem Austritt von Wasser ohne Verseifung der Cyangruppe kondensiert, während das Benzaldehydcyanhydrin mit Phenol — allerdings bei 140—145° — vorwiegend *o*-Oxydiphenylessigsäurelacton und mit *p*-Kresol — bei Wasserbad-Temperatur — reines Phenyl-*p*-kresyl-essigsäurelacton geliefert hatte, indem also eine Verseifung der Nitrilgruppe eingetreten war. Mit Rücksicht auf die beiden letzteren Beobachtungen haben Stoermer und Hildebrandt<sup>1)</sup> ihr Kondensationsprodukt aus Anisaldehydcyanhydrin und Phenol als *o*-Oxyphenyl-anisyl-essigsäurelacton beschrieben. Diese Auffassung ist — wie inzwischen auch Hr. Prof. Stoermer festgestellt hat (gefl. Privatmitteilung) — nicht zutreffend. Das vermeintliche Lacton ist mit unserem Oxymethoxy-diphenylacetonitril identisch und besitzt, wie die Nachprüfung ergab, den gleichen Schmp. (175—176°), auch in Mischung mit dem Nitril.

Letzteres ist in verdünnter, kalter Kalilauge löslich und wird aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd unverändert abgeschieden. Auch von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird es mit violetter Färbung aufgenommen, die beim Erwärmen in eine rotbraune übergeht.

#### 4-Acetoxy-4'-methoxy-diphenylacetonitril.

Die Acetylierung des obigen Nitrils erfolgte, wie alle im Folgenden beschriebenen Acetylierungen, durch kurzes Kochen mit-Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Das Acetylprodukt krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 85.5—86.5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig, ziemlich löslich in Äther.

$C_{17}H_{15}O_3N$ . Ber. C 72.60, H 5.34, N 4.98.  
Gef. » 72.77, » 5.55, » 5.00.

#### 4-Oxy-4'-methoxy-diphenylessigsäure, (4') $CH_3O.C_6H_4.CH(COOH).C_6H_4.OH$ (4).

Kocht man das Oxymethoxynitril (6 g) mit ungefähr 25 ccm konzentrierter alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung (etwa 8 Stunden), so wird es zur Säure verseift. Die alkalische Lösung wird mit 50 ccm Wasser versetzt, der Alkohol zum größten Teil weggekocht, die hinterbleibende Lösung mit ihrem 3—4-fachen Volumen Wasser verdünnt und mit etwa 2-

<sup>1)</sup> B. 44, 1862 [1911].

proz. Salzsäure angesäuert. Ein Teil der gebildeten Säure scheidet sich sofort als gelbes Öl ab. Aus der davon ohne Verzug abgegossenen klaren Flüssigkeit fällt nach einigen Minuten der Rest der Diarylessigsäure als weißes, krystallinisches Pulver aus. Es wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und in einer mäßig konzentrierten Lösung von Natriumbicarbonat wieder aufgelöst. Die abermals filtrierte Lösung wird verdünnt und wieder mit Salzsäure angesäuert, wobei die Oxymethoxysäure bereits recht rein ausfällt. Beim Umkrystallisieren der Säure aus sehr verdünntem Alkohol erhält man sie in mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 148.5—149.5°. Das erwähnte, zuerst ausgefallene Öl wird durch Behandeln mit Natriumbicarbonatlösung in der gleichen Weise gereinigt; es liefert eine etwas gelblich gefärbte Säure, welche sich aber durch Umkrystallisieren aus Wasser farblos erhalten läßt. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, wenig in kochendem Benzol, noch weniger in Ligroin. Die Ausbente an Rohprodukt erreicht 90% der berechneten.

$C_{15}H_{14}O_4$ . Ber. C 69.77, H 5.43.

Gef. » 69.39, » 5.44.

Bistrzycki und v. Siemiradzki<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß Diphenyl- und *p*-Oxydiphenylelessigsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, Kohlenoxyd nur zu etwa  $\frac{2}{3}$  der berechneten Menge entwickeln, während die Triarylessigsäuren, wie früher festgestellt wurde<sup>2)</sup>, fast stets annähernd quantitativ entcarboxyliert werden. Wir haben nun die Gelegenheit benutzt, um die vorliegende Oxymethoxydiphenylelessigsäure und einige ähnliche Diarylessigsäuren auf ihre Fähigkeit zur Kohlenoxyd-Abspaltung quantitativ zu prüfen<sup>3)</sup>. Die obige Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in konzentrierter Schwefelsäure mit wenig intensiver Orangefärbung, die beim Erhitzen in ein bräunliches Rot übergeht. Die Kohlenoxyd-Entwicklung beginnt bei etwa 60°, nimmt bis etwa 100° zu und ist im wesentlichen bei 110°, vollständig jedoch erst bei 170°, beendet. Zugleich bildet sich Schwefeldioxyd in beträchtlicher Menge. Endtemperatur 180°.

$C_{15}H_{14}O_4 - CO$ . Ber. CO 10.85. Gef. CO 6.99.

Auch hier beträgt also die Menge des abgespaltenen Kohlenoxyds nur  $\frac{2}{3}$  der berechneten.

Das Ammoniumsalz der Säure läßt sich in glänzenden, feinen Nadeln leicht erhalten, wenn man zu einer mäßig konzentrierten Lösung der Säure in Ammoniakwasser eine konzentrierte Ammoniumchloridlösung allmählich hinzusetzt.

$C_{15}H_{17}O_4N$ . Ber. N 5.09. Gef. N 5.11.

<sup>1)</sup> B. 39, 63 [1906]; 41, 1665 [1908].

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. B. 39, 59 [1906]. <sup>3)</sup> Verfahren: B. 39, 53 [1906].

3-Methyl-4-oxy-4'-methoxy-diphenylacetonitril,  
(4') CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(CN).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>).OH (3:4).

*o*-Kresol ließ sich mit Anisaldehydcyanhydrin in ganz analoger Weise kondensieren wie Phenol. Das Rohprodukt wurde aus 50-prozentiger Essigsäure unter Wasserzusatz umkrystallisiert und in farblosen, langen, flachen Prismen erhalten, die nach geringem Erweichen bei 142–143° schmolzen. In der Hitze leicht löslich in Alkohol oder Benzol, schwer in Äther, noch weniger in kochendem Wasser oder Ligroin. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt bis 75% der berechneten.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.89, H 5.93, N 5.53.  
Gef. » 75.84, » 6.05, » 5.68.

Das Acetylprodukt krystallisiert aus Alkohol + Wasser in kleinen Prismen und schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 74.5–76°. In der Kälte leicht löslich in Benzol, Äther, Eisessig.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 73.22, H 5.76, N 4.75.  
Gef. » 73.12, » 5.95, » 5.17.

3-Methyl-4-oxy-4'-methoxy-diphenyllessigsäure.

Die Verseifung des Nitrils aus *o*-Kresol wurde wie die des Nitrils aus Phenol vorgenommen. Die rohe Säure krystallisiert aus Wasser, in dem sie selbst bei Siedehitze schwer löslich ist, in langen, flachen Prismen, die bei 127° zusammensintern und bei 128–129° schmelzen. Rohausbeute 85% der Theorie. Die Säure krystallisiert auch gut aus einer Mischung von Äther und Petroläther. Leicht löslich, schon in der Kälte, in Alkohol, Eisessig, ziemlich leicht in Benzol.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.59, H 5.88.  
Gef. » 70.41, » 6.01.

Die Säure löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erhitzen rotbraun wird. Dabei wird Kohlenoxyd und zwar wieder zu  $\frac{2}{3}$  der berechneten Menge abgespalten, dessen Hauptanteil sich zwischen 100° und 120° entwickelt. Endtemperatur 185°.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> – CO. Ber. CO 10.30. Gef. CO 6.88.

Das Silbersalz wurde in üblicher Weise als feiner, weißer Niederschlag erhalten.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Ag. Ber. Ag 28.48. Gef. Ag 27.71, 27.75.

2-Oxy-5-methyl-4'-methoxy-diphenyllessigsäure-lacton,  
(4') CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>3</sub> (5)  
CO.O (2)

Während Kondensationen des Anisaldehydcyanhydrins mit *m*-Kresol unter verschiedenen Bedingungen stets nur glasige, unkrystallisierbare

Produkte ergaben, lieferte das *p*-Kresol (12 g) ohne Schwierigkeit ein stickstofffreies Lacton, wenn es mit dem Cyanhydrin (8 g) und 73-prozentiger Schwefelsäure (30 ccm) je eine halbe Stunde im und auf dem siedenden Wasserbade erhitzt wurde. Die Aufarbeitung des Gemisches erfolgte wie bei der Kondensation mit Phenol. Farblose, rechteckige Täfelchen aus Eisessig + Wasser oder Prismen aus Benzol. Schmp. 135°. Ziemlich schwer löslich in Methyl- oder Äthylalkohol, noch schwerer in Äther. Wird beim Zerreiben mit konzentrierter Schwefelsäure langsam mit blauvioletter Färbung gelöst.

$C_{16}H_{14}O_3$ . Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.24, » 5.58.

Die Leichtigkeit, mit der die Nitrilgruppe des Cyanhydrins unter Lactonbildung verseift wird, wenn der Rest desselben in die *ortho*-Stellung zum Kresolhydroxyl eingreift, scheint uns recht bemerkenswert im Vergleich zu der Beständigkeit jener Gruppe in der *para*-Stellung zum Phenolhydroxyl. Diese Verseifung tritt sogar ein, wenn die Reaktion ohne Erwärmung von außen vorgenommen wird, wie Stoermer und Hildebrandt in ihrer mehrfach erwähnten Abhandlung gezeigt haben. Das von ihnen erhaltene *p*-Kresyl-anisyl-essigsäurelacton ist mit dem unserigen identisch. Das Erwärmen scheint aber die Ausbeute etwas zu steigern, die bei ihnen 60, bei uns 75% der theoretischen betrug.

#### 2-Oxy-5-methyl-4'-methoxy-diphenylessigsäure.

Beim Kochen des Lactons mit 6-prozentiger Kalilauge geht es unter Aufspaltung des Lactonringes leicht in Lösung. Diese wird abgekühlt und mit stark verdünnter Salzsäure angesäuert. Als bald scheidet sich ein Teil der Oxyssäure als gelbe, halbste Masse ab. Aus der davon sogleich abgegossenen Lösung krystallisiert der Hauptteil der Säure in farblosen, mikroskopischen, oft zu Bündeln vereinigten Prismen, die schon fast rein sind. Sie schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 140° unter Zersetzung. Auch der zuerst ausgefallene, halbste Anteil der Säure läßt sich durch Krystallisation aus Benzol reinigen. Die Gesamtausbeute an Rohprodukt kommt der berechneten nahe.

$C_{16}H_{16}O_4$ . Ber. C 70.59, H 5.88.

Gef. » 70.48, » 5.93.

Die Säure ist verhältnismäßig recht beständig. Sie kann nicht nur aus Benzol ohne Anhydrierung umkrystallisiert werden, sondern auch aus mäßig warmem Eisessig unter Zusatz von Wasser. Leicht löslich in Alkohol oder Äther, ziemlich leicht in Benzol. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die *o*-Säure mit ziemlich in-

tensiv violetter Färbung, die beim Erhitzen noch tiefer wird. Erst bei 125° wird in dieser Lösung eine Kohlenoxyd-Entwicklung bemerkbar, die 50° höher ihr Maximum erreicht und bei 200° beendet ist. Endtemperatur 220°.

$C_{16}H_{16}O_4 - CO$ . Ber. CO 10.30. Gef. CO 4.45.

Daß in diesem Falle verhältnismäßig weniger Kohlenoxyd entwickelt werden würde, war vorauszusehen, da die Säure ohne Zweifel hierbei in ihr Lacton zurückverwandelt wird und nach Bistrzycki und v. Siemiradzki<sup>1)</sup> Lactone von *o*-Oxysäuren schwerer und unvollkommener entcarbonyliert werden als die entsprechenden *p*-Oxysäuren.

Das Ammoniumsalz läßt sich wie das erstbeschriebene leicht aus-salzen. Zu Büscheln vereinigte, mikroskopische Nadeln.

$C_{16}H_{19}O_4N$ . Ber. N 4.84. Gef. N 4.85.

2-Oxy-5-methyl-4'-methoxy-diphenylacet-amid,  
(4')  $CH_3O.C_6H_4.CH(CO.NH_2).C_6H_4(OH).CH_3$  (2:5).

Ähnlich wie das *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton läßt sich auch das eben beschriebene mit Ammoniak oder Hydrazinhydrat aufspalten<sup>2)</sup>. Wird 1 g fein gepulvertes Lacton mit 5 ccm 25-prozentigem Ammoniakwasser und einigen Tropfen Alkohol unter häufigem Umschütteln in einem gut verschlossenen Gefäß digeriert, so verwandelt es sich binnen einigen Tagen in ein gelbliches Produkt, das aus mäßig warmem (50°) Alkohol + Wasser krystallisiert werden kann. Feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Zersetzungspunkt 137.5°. Schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Äther.

$C_{16}H_{17}O_3N$ . Ber. N 5.17. Gef. N 5.20.

Das Oxyamid wird von kalter, verdünnter Kalilauge oder Soda-lösung aufgenommen und durch Kohlendioxyd aus diesen Lösungen unverändert gefällt.

2-Oxy-5-methyl-4'-methoxy-diphenylacet-hydrazid,  
(4')  $CH_3O.C_6H_4.CH(CO.NH.NH_2).C_6H_4(OH).CH_3$  (2:5).

Fügt man zu einer möglichst konzentrierten Lösung von 2 g Lacton in kochendem absolutem Alkohol 5 ccm einer 50-prozentigen wäßrigen Hydrazinhydrat-Lösung und kocht noch 1—2 Minuten weiter, so scheidet sich eine geringe Menge weißer Flocken aus. Sie werden abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade etwa bis auf die Hälfte eingengt. Setzt man nun warmes Wasser hinzu, bis die

<sup>1)</sup> B. 39, 62 [1906].

<sup>2)</sup> Vergl. Cramer, B. 31, 2814 [1898], bzw. Wedel, B. 33, 1095 [1900].





Anisaldehydcyanhydrin mit Brenzcatechin auf folgende Weise zu paaren: Eine innige Mischung von 4 g Cyanhydrin (1 Mol.) und 6.7 g Brenzcatechin (2 $\frac{1}{2}$  Mol.) wird mit 15 ccm 73-prozentiger Schwefelsäure eine halbe Stunde lang unter stetem Umschütteln im siedenden Wasserbade erwärmt. Die Mischung wird dabei erst braun, dann violett, schließlich rot und teilt sich in zwei Schichten. Nun wird sie eine weitere halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann noch warm in ein Becherglas gegossen und mit Wasser verrieben, wobei sie allmählich fest wird. Sie wird erst aus 50-prozentiger Essigsäure, hierauf aus Toluol umkrystallisiert und bildet dann zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln, die von 130° an sich bräunen, jedoch erst bei 153.5—154.5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich selbst in kochendem Toluol, noch schwerer in siedendem Wasser. Kalte konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung langsam auf unter Blaufärbung, die beim Erwärmen in ein tiefes Blauviolett übergeht.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 70.59, H 5.10, N 5.49.

Gef. » 70.94, » 5.40, » 5.59.

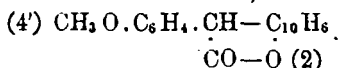
Dieses Oxynitril löst sich schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen in verdünnter Sodalösung; die Lösung färbt sich an der Luft schnell tief rot. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt nur 25% der berechneten, da die Reinigung sehr verlustreich ist.

Das entsprechende Diacetylprodukt wurde anfänglich als rosa gefärbtes Öl erhalten, das erst beim Verreiben mit etwas Alkohol fest wurde. Es ließ sich am besten aus heißem Alkohol krystallisieren, dem man ein wenig 50-prozentige Essigsäure zugesetzt hatte. Täfelchen vom Schmp. 77—78°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in siedendem Ligroin.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 67.26, H 5.01.

Gef. » 67.56, » 5.27.

[2-Oxy-1(?)-naphthyl]-[4'-methoxy-phenyl]-essigsäure-lacton,



Von den beiden Naphtholen ergab nur die  $\beta$ -Verbindung, mit Anisaldehydcyanhydrin kondensiert, ein faßbares Produkt<sup>1)</sup>.

Die Arbeitsweise war etwa die gleiche wie die eben für Brenzcatechin angegebene. Von dem Augenblick an, wo sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten trennt, erhitze man im Wasserbade noch eine halbe Stunde, nicht länger, da sonst die Reinigung des Produkts erschwert wird. Behufs letzterer löst man es zuerst in Eisessig, dem

<sup>1)</sup> Ebenso konnte Flatau die Mandelsäure nur mit  $\beta$ -, nicht mit  $\alpha$ -Naphthol paaren (Dissertation Berlin, S. 48 [1896]).

man hierauf die gleiche Menge 50-prozentiger Essigsäure zusetzt. Wird die sich langsam ausscheidende, krystallinische Masse nun aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert, so erhält man farblose, lange, prismatische Nadeln, die bei 145–146° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in kaltem Benzol, weniger in heißem Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich, die beim Erwärmen tief grünblau wird.

$C_{19}H_{14}O_3$ . Ber. C 78.62, H 4.83.  
Gef. » 78.51, » 4.98.

Die Bindung des Zentralkohlenstoffatoms an die Stelle 1 des Naphthalinringes ist nicht bewiesen, jedoch wahrscheinlicher als die Bindung an 3. Der Lactonring läßt sich durch Kochen mit alkoholischem Kali aufspalten. Die aus dieser Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Naphtholsäure wurde nicht weiter untersucht. Die Ausbeute an reinem Lacton beträgt wegen der großen Krystallisationsverluste nur 25 % der theoretischen.

Di-*p*-anisyl-acetonitril,  $[CH_3O.C_6H_4]_2CH.CN$ .

Mandelsäure mit Phenoläthern zu kondensieren, ist bis jetzt nicht gelungen<sup>1)</sup>. Überraschend leicht dagegen läßt sich das *p*-Methoxymandelsäurenitril mit Phenoläthern paaren: 5 g Nitril (1 Mol.), 8.2 g Anisol (2½ Mol.) und 18 ccm Schwefelsäure von 73 % werden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Mischung teilt sich schnell in zwei Schichten, von denen die obere rasch fest wird. Es genügt, nur noch einige Minuten zu erhitzen, um die Reaktion zu vollenden. Das ganze Gemisch wurde in kaltes Wasser gegossen, der feste Anteil scharf abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Lange, glänzende Prismen, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 154.5° schmelzen. Sehr wenig löslich in Äther oder in kochendem Methylalkohol, schwer auch in heißem Äthylalkohol, leicht löslich in siedendem Benzol oder Eisessig. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst das Nitril unter geringer Violettfärbung, die beim Erwärmen stärker wird. Ausbeute an Rohprodukt etwa 75 % der möglichen.

$C_{16}H_{13}O_7N$ . Ber. C 75.89, H 5.93, N 5.53.  
Gef. » 75.85, » 6.16, » 5.82.

Di-*p*-anisyl-essigsäure,  $[CH_3O.C_6H_4]_2CH.COOH$ .

Durch zwölfstündiges Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (50 ccm) am Rückflußkühler läßt sich das Nitril (10 g) glatt

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Flatau, B. 30, 129 [1897]. Die entsprechenden Versuche erlauben allerdings noch kein endgültiges Urteil.

verseifen. Wird die entstandene Lösung mit Wasser stark verdünnt, filtriert und mit 2-prozentiger Salzsäure angesäuert, so scheidet sich sofort ein Teil der Säure als bald erstarrendes Öl ab, während der Rest im Laufe einiger Stunden als gelbliches Krystallpulver ausfällt. Beide Anteile werden, jeder für sich, in verdünnter Bicarbonatlösung aufgenommen. Werden die filtrierten Lösungen abermals angesäuert, so scheidet sich die Dimethoxysäure bei einigem Stehen wieder aus. Sie wird aus Eisessig, in dem sie in der Hitze sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert und bildet dann ziemlich große Prismen vom Schmp. 110—111°, die, im Gegensatz zum Nitril, schon in der Kälte sehr leicht löslich in Methyl- oder Äthylalkohol sind. Auch aus ihrer ätherischen Lösung krystallisiert die Verbindung auf Zusatz von Petroläther gut. Die Säure ist bereits von Fritsch und Feldmann<sup>1)</sup> auf einem anderen, ziemlich komplizierten Wege dargestellt worden, jedoch mit unbefriedigender Ausbeute; während die oben beschriebene einfache Methode 75 % der berechneten Menge an Rohprodukt ergibt.

Unser Präparat entspricht völlig der Beschreibung von Fritsch und Feldmann.

Das Ammoniumsalz, das die Genannten nicht krystallisiert erhalten konnten, läßt sich leicht in mikroskopischen Nadeln aussalzen, wenn man zu der ammoniakalischen Lösung der Säure Ammoniumchlorid hinzufügt. Es ist wenig beständig.

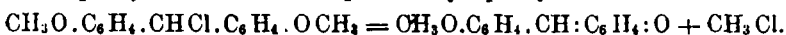


Auch diese Säure liefert, mit Schwefelsäure erhitzt, etwa  $\frac{2}{3}$  der berechneten Menge an Kohlenoxyd.



Sie löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Erwärmen in ein braunstichiges Rot übergeht. Die Kohlenoxyd-Entwicklung beginnt bei etwa 60° und ist zwischen 90° und 105° am lebhaftesten. Endtemperatur 180°. Die erhitzte Lösung gibt, in Wasser gegossen, keinen Niederschlag. Das bei der Kohlenoxyd-Abspaltung vermutlich gebildete Di-*p*-anisylcarbinol war sehr wahrscheinlich sulfoniert worden.

Dieses Carbinol oder vielmehr das ihm entsprechende Chlorid darzustellen, war aber ein Hauptziel unserer Arbeit. Wir wollten nämlich versuchen, ob sich durch Erhitzen des Chlorids unter Methylchlorid-Abspaltung ein Chinoid in ähnlicher Weise erhalten ließe, wie das Diphenylchinomethan aus *p*-Methoxytriphenylchlormethan<sup>2)</sup>:



<sup>1)</sup> A. 306, 83 [1899].

<sup>2)</sup> Bistrzycki und Herbst, B. 36, 2335 [1903].

Da sich nun aber das Carbinol und somit auch sein Chlorid auf dem eingeschlagenen Wege als nicht zugänglich erwiesen hatten, suchten wir das erstrebte Ziel in etwas anderer Weise zu erreichen, nämlich durch Überführung der Di-*p*-anisyllessigsäure in das entsprechende Acylchlorid und direktes Erhitzen des letzteren.

Nach den Beobachtungen von Bistrzycki und Landtwing<sup>1)</sup> war zu erwarten, daß das Di-*p*-anisyl-acetylchlorid dabei zunächst Kohlenoxyd abspalten würde; der Rückstand, das Dianisylchlormethan, konnte dann vielleicht bei erhöhter Temperatur das gewünschte Chinoid im Sinne der obigen Gleichung liefern. Allerdings war auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß nicht Methylchlorid, sondern Salzsäuregas abgespalten würde, wie dies Bistrzycki und Landtwing beim Diphenylacetylchlorid beobachtet haben.

Di-*p*-anisyl-acetylchlorid,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ ,

läßt sich aus 1.5 g fein gepulverter Di-*p*-anisyl-essigsäure, 1.15 g Phosphorpentachlorid und 3 ccm Phosphoroxychlorid leicht erhalten, die man in einem Reagensglase zusammenbringt<sup>2)</sup>. Die Reaktion beginnt bald von selbst. Nach einigen Minuten erwärmt man das Reaktionsgemisch sehr langsam, bis es vollständig verflüssigt ist, und erhöht schließlich die Temperatur 1—2 Minuten lang bis nahe zum Sieden. Sollte eine Rotfärbung eintreten, so hört man sofort zu erhitzen auf. Die erkaltete Mischung wird tropfenweise in Eiswasser gegossen, wo sie alsbald fest wird. Das ausgeschiedene Chlorid wird rasch mit Eiswasser zerrieben, abfiltriert, eine Stunde lang auf porösem Ton und schließlich im Exsiccator getrocknet. Zur Reinigung wird es in Ligroin von 50° gelöst. Läßt man einen Teil des Lösungsmittels, am besten im Vakuum, verdunsten, so scheiden sich farblose Prismen aus, die bei 58—61° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Benzol, Äther oder Chloroform.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}$ . Ber. Cl 12.22. Gef. Cl 11.62, 11.58.

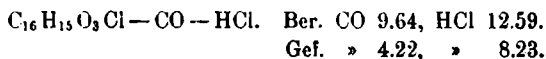
Wird das Chlorid in einem Strom von trockenem Kohlendioxyd erhitzt, der die flüchtigen Zersetzungsprodukte in Absorptionsgefäße führt<sup>3)</sup>, so bemerkt man von etwa 80° an eine Kohlenoxyd-Entwicklung, die erst von 200° an stärker wird und bei etwa 220° beendet ist. Endtemperatur 235°. Gleichzeitig entwickelte sich auch Salzsäuregas.

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Landtwing, B. 41, 686 ff. [1908]; vergl. Graf Rostworowski, Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1911, S. 33—37.

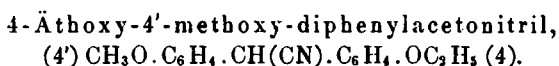
<sup>2)</sup> Vergl. die Darstellung des Triphenylacetylchlorids nach Bistrzycki und Landtwing l. c. S. 687.

<sup>3)</sup> Vergl. Bistrzycki und Landtwing, B. 41, 688 [1908].

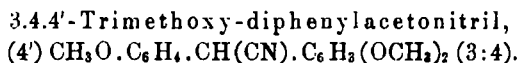
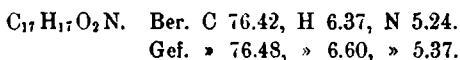
Dagegen konnte kein Methylchlorid nachgewiesen werden. Wäre letzteres in erheblicher Menge entstanden, so hätte es sich mit dem Kohlenoxyd über der Kalilauge des vorgelegten Azotometers ansammeln müssen. Beim Stehen hätte dann (wie in früheren Fällen) das Volumen dieses Gasgemisches wesentlich abgenommen, was aber nicht der Fall war.



Die gefundenen Werte bleiben weit unter den berechneten und gestatten keinen sicheren Schluß auf den Verlauf der Reaktion. Der Erhitzungsrückstand, eine feste, dunkelviolette Masse, war nicht zum Krystallisieren zu bringen. Seine Natur konnte bisher nicht aufgeklärt werden; jedenfalls stellte er das gesuchte Chinoid nicht vor, da er selbst beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht merklich verändert wurde.



Die Kondensation von *p*-Methoxymandelsäurenitril mit Phenetol läßt sich in ähnlicher Weise wie die mit Anisol ausführen. Nur empfiehlt es sich in diesem Falle, das Erhitzen des Gemisches im Wasserbade vorzunehmen. Trotzdem verläuft die Reaktion schwieriger als mit Anisol, ein Unterschied zwischen beiden Phenoläthern, der auch bei anderen Kondensationen im unterzeichneten Laboratorium beobachtet worden ist<sup>1)</sup>. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug nur 44 % der berechneten Menge. Kleine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 87—88°. Leicht löslich in heißem, absolutem Alkohol (im auffallenden Gegensatz zum Di-*p*-anisylacetonitril), leicht auch in Benzol, Chloroform, Eisessig. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst das Nitril mit blauer Farbe auf, die beim Erhitzen violett und schließlich braun wird.



Die Paarung des Anisaldehydcyanhydrins mit Veratrol verläuft ganz besonders leicht. Es genügt, 8,3 g des Cyanhydrins (1 Mol.) mit 14 g Veratrol (2 Mol.) und 30 ccm 73-prozentiger Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Blaser, Diss., Freiburg (Schweiz) 1909, S. 42; Lamoni, desgl. 1910, S. 37.

auf dem Wasserbade 10 Minuten lang unter zeitweisem Umschütteln auf 60—70° zu erhitzen.

Die Mischung teilt sich von Anfang an in zwei fast farblose Schichten. Wird sie abgekühlt und in 0.5 l Wasser gegossen, dem man 20 ccm Alkohol zugefügt hat, so scheidet sich ein gelbes Öl ab, das binnen 2—3 Stunden fest wird. Das Rohprodukt wird zerkleinert, abfiltriert, auf dem Filter einigemal mit kaltem, starkem Alkohol gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert, in dem es selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Prachtige, farblose, sechsseitige Prismen, die, bevor sie bei 96° schmelzen, ein wenig erweichen. Sehr leicht löslich in Benzol oder Eisessig, sehr schwer in Äther. Mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure verrieben, geht die Verbindung langsam in Lösung zunächst mit schwach blauer Farbe, die aber bald dunkler wird und beim Erwärmen in Rotviolett übergeht.

$C_{17}H_{17}O_3N$ . Ber. C 72.08, H 6.01, N 4.95.

Gef. » 71.96, » 6.21, » 5.08.

Die Ausbeute an reinem Trimethoxynitril beträgt etwa 88% der theoretischen.

3.4.4'-Trimethoxy-diphenyllessigsäure,

(4')  $CH_3O.C_6H_4.CH(COOH).C_6H_3(OCH_3)_2$  (3 : 4).

Das eben beschriebene Nitril (8 g) läßt sich durch 18-stündiges Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (60 ccm) verseifen. Die gebildete Trimethoxysäure, die ähnlich wie die Dimethoxysäure isoliert und gereinigt wurde, krystallisiert aus 50-prozentiger Essigsäure in zu Aggregaten vereinigten, flachen Prismen vom Schnp. 154—155°. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kochendem Benzol. Ausbeute an reiner Säure 82% der berechneten.

$C_{17}H_{18}O_5$ . Ber. C 67.53, H 5.96.

Gef. » 67.07, » 6.08.

Das Ammoniumsalz läßt sich leicht in Form von mikroskopischen Täfelchen durch Aussalzen erhalten (vergl. oben).

Bei der Entcarbonylierung lieferte auch diese Säure nur etwa  $\frac{2}{3}$  der berechneten Menge an Kohlenoxyd.

$C_{17}H_{18}O_5 - CO$ . Ber. CO 9.27. Gef. CO 5.96.

Die anfänglich rotviolette Lösung der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure wurde beim Erhitzen dunkelrot. Die Kohlenoxyd-Abspaltung begann bei etwa 50°, wurde aber erst bei 100° lebhafter. Endtemperatur 160°.

## II. *Abkömmlinge des o-Methoxy-mandelsäurenitrils.*

Das verwendete *o*-Methoxy-benzaldehydcyanhydrin wurde wieder nach dem Verfahren von Pape dargestellt, das Czaplicki, v. Kosta-

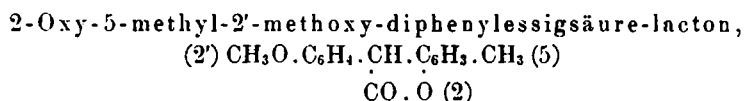
necki und Lampe<sup>1)</sup> für diesen Fall ausgearbeitet haben. Es wurde aus Benzol in so gut ausgebildeten Krystallen erhalten (Schmp. 71°), daß Hr. Dr. L. Weber, Assistent am hiesigen mineralogischen Institut, sie messen konnte, wofür wir ihm besten Dank sagen. Dabei ergab sich Folgendes:

»Vorausgesetzt, daß die goniometrischen Unregelmäßigkeiten der Krystalle auf Wachstumserscheinungen zurückzuführen sind — ihre Regellosigkeit macht es höchst wahrscheinlich —, sind die Krystalle rhombisch mit dem Achsenverhältnis:

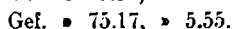
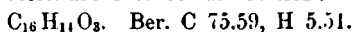
$$a : b : c = 0.862 : 1 : 0.462$$

und die beobachteten Formen sind  $\infty P$ ,  $\infty \bar{P}$ ,  $OP$  und untergeordnet  $P\infty$ ,  $\infty P\infty$ . Vorzügliche Spaltbarkeit nach  $OP$ .

Die Derivate dieses Cyanhydrins haben wir weniger eingehend untersucht als die der isomeren *para*-Verbindung, weil die erzielten Ausbeuten an reinen Produkten nur bei der Paarung mit *p*-Kresol befriedigten, sonst dagegen sehr viel zu wünschen übrigließen.



Zur Verwendung gelangten 5 g Cyanhydrin (1 Mol.), 7.5 g *p*-Kresol (2 $\frac{1}{4}$  Mol.) und 18 ccm 73-prozentige Schwefelsäure. Das Gemisch wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde im und sodann 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und teilte sich, wie in den früheren Fällen, in 2 Schichten. Wurde es nach dem Erkalten stark mit Wasser verdünnt, so fiel eine weiße, barzige Masse aus, die, mit Wasser ausgewaschen und mit Natriumbicarbonat-Lösung verrieben, fest und pulverig wurde. Aus Eisessig krystallisiert das Produkt in flachen Prismen oder rechteckigen Täfelchen, die bei 134° erweichen und bei 136° schmelzen. In der Hitze leicht löslich in Alkohol oder Eisessig, desgleichen in kaltem Benzol. Von *n*-Kalilauge wird es beim Kochen sofort, bei Zimmertemperatur erst binnen etwa 2 Tagen aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit rötlicher Farbe.



Die Ausbeute an reinem Lacton betrug gewöhnlich 55 % der möglichen. Stickstoffhaltige Nebenprodukte wurden nicht beobachtet.

#### 2-Oxy-5-methyl-2'-methoxy-diphenyllessigsäure.

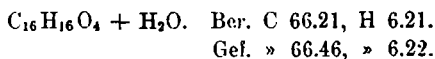
Beim Kochen des Lactons (2 g) mit 6-prozentiger Kalilauge (80 ccm) entstand eine klare Lösung, die auf 0° abgekühlt und vor-

<sup>1)</sup> B. 42, 828 [1909].



sichtig mit kalter, verdünnter Salzsäure angesäuert wurde. Der kleinere Teil der gebildeten *o*-Oxysäure fiel hierbei sofort als weißer, flockiger Niederschlag aus, der größere Teil dagegen blieb zunächst in Lösung (oder Suspension) und schied sich erst nach einigem Stehen in zu Büscheln vereinigten Nadelchen ab, sodaß dieser Hauptteil durch Abgießen der Lösung von dem zuerst ausgeschiedenen Niederschlage getrennt erhalten werden konnte.

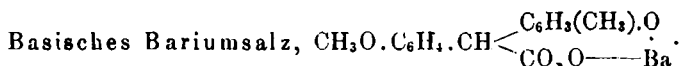
Zur Reinigung wurden diese Nadelchen wieder in Sodalösung aufgenommen und aus der klar filtrierten Lösung mit Salzsäure, wie angegeben, ausgefällt. Von dem abermals zunächst ausgeschiedenen flockigen Niederschlage wurde die Lösung (Suspension) abgegossen und stehen gelassen. Der nun allmählich krystallinisch ausgeschiedene Körper wurde im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.



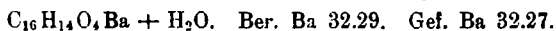
Nach der Analyse ist anzunehmen, daß die *o*-Säure ein Molekül Hydratwasser enthält. Dementsprechend spaltete eine andere Substanzprobe bei 150° die bimolekulare Menge Wasser ab, offenbar unter gleichzeitiger Rückbildung des Lactons.



Der beim Ansäuern der alkalischen Lösung zunächst ausfallende flockige Niederschlag scheint den Analysen nach aus einer Mischung von wasserhaltiger und wasserfreier *o*-Oxysäure zu bestehen. Auch er ist in Sodalösung klar löslich. Die wasserhaltige Säure kann aus siedendem Benzol, in dem sie ziemlich löslich ist, umkrystallisiert werden, ohne ihr Hydratwasser merklich zu verlieren. Beim Erkalten sowie teilweisen Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sie sich in krystallinischen Krusten ab, die, frisch dargestellt und schnell erhitzt, bei 150° schmelzen. Ältere Präparate schmelzen oft einige Grad tiefer.



1 g Lacton wurde mit 1.8 g krystallisiertem Bariumhydroxyd und 15 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol mehrere Minuten gekocht. Beim Erkalten der klaren Lösung schieden sich hellgelb gefärbte Blättchen ans.



Das Krystallwasser konnte nicht direkt bestimmt werden, da es bei 120° noch nicht entwich, während die Substanz sich schon bräunte<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. Ähnliches bei Bistrzycki und Flatau, B. 30, 126 [1897].

## 2-Oxy-5-methyl-2'-methoxy-diphenylacetamid.

Ähnlich dem oben beschriebenen 4'-Methoxylacton läßt sich auch das vorliegende 2'-Isomere mit Ammoniak in das entsprechende Oxyamid überführen; doch gelingt diese Aufspaltung des Lactonringes erst bei dreistündigem Erhitzen von 1 g Lacton mit 10 ccm alkoholischem Ammoniak auf 100° im Einschmelzrohre<sup>1)</sup>. Beim Erkalten der Lösung, sowie auf Zusatz von Wasser fallen farblose, mikroskopische Prismen aus, die aus mäßig warmem (50°) Alkohol + Wasser umkrystallisiert werden können. Sie zersetzen sich bei 177—178°. Sehr schwer löslich in siedendem Äther oder Benzol. In kalter *n*-Kalilauge ist das Oxyamid fast momentan löslich und fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd unverändert wieder aus.

$C_{16}H_{17}O_3N$ . Ber. N 5.17. Gef. N 5.42.

Das analoge Anilid entsteht bei  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen des Lactons mit etwa der dreifachen Gewichtsmenge frisch destillierten Anilins. Wird die erkaltete Lösung mit stark verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, so scheidet sich ein bald erstarrendes Öl ab. Farblose Prismen mit Pyramidenflächen (aus Alkohol + Wasser), die bei 192—194° schmelzen, schon vorher aber stark zusammensintern. Löslich in siedendem Benzol, leichter noch in Alkohol.

$C_{22}H_{21}O_3N$ . Ber. C 76.08, H 6.05, N 4.04.  
Gef. » 76.13, » 6.05, » 4.48.

Ausbeute 90 % der theoretisch möglichen.

Hydrazid. Die Aufspaltung des Lactonringes mit Hydrazinhydrat läßt sich auch hier in der im I. Teile beschriebenen Art durchführen. So wurden körnige Krystalle erhalten, die unter dem Mikroskop als 6-seitige Prismen mit Pyramidenflächen erschienen. Schmp. 154°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Von kalter, verdünnter Salzsäure oder normaler Kalilauge wird das Hydrazid momentan aufgenommen, in letzterem Falle jedoch nicht unverändert, da durch Einleiten von Kohlendioxyd ein Körper von anderem Schmelzpunkt ausfällt. Die anfangs farblose Lösung des Hydrazids in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Stehen blau; auf Zusatz von einer Spur Kaliumnitrat wird sie grünlich braun.

$C_{16}H_{18}O_3N_2$ . Ber. N 9.79. Gef. N 10.26.

## Das Benzyliden-hydrazid,

( $2'$ )  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5(OH) \cdot CH_3$  (2:5),

wurde durch Zusatz von 0.7 g (2 Mol.) Benzaldehyd zur kalten, alkoholischen Lösung von 1 g Hydrazid (1 Mol.) als weißer, feinkrystallinischer Niederschlag erhalten, der erst bei längerem Rühren aus seiner Lösung ausfiel und

<sup>1)</sup> Vergl. Fittig und Rasch, A. 256, 149 [1890].



körnigen Krystallen, aus Eisessig in Nadelchen, die bei 164° schmolzen, kurz vorher erweichten.

$C_{16}H_{11}O_3$ . Ber. C 75.59, H 5.51.  
Gef. » 75.55, » 5.97.

Es ist bemerkenswert, daß die Paarung des *o*-Kresols mit dem *o*-Methoxycyanhydrin unter den gewählten Bedingungen wesentlich anders verläuft, als die mit dem *para*-Isomeren. Aus letzterem war ausschließlich ein Oxydiphenylacetnitril erhalten worden (siehe oben), aus ersterem dagegen ein Oxydiphenylacetamid neben kleinen Mengen eines Oxydiphenyllessigsäurelactons.

*m*-Kresol ließ sich zwar auch mit dem *o*-Methoxynitril kondensieren unter Bildung zweier krystallisierter Produkte. Allein ihre Befreiung von einem gleichzeitig gebildeten braunen Harz war so verlustreich, daß auf ihre Reindarstellung verzichtet wurde, ähnlich wie beim *m*-Kresol-Produkt aus dem *p*-Methoxycyanhydrin.

4-Oxy-2'-methoxy-diphenylacetamid,  
(2')  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot (CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (4).

Die Kondensation von 5 g Cyanhydrin (1 Mol.) mit 6.8 g Phenol ( $2\frac{1}{4}$  Mol.) mittels 17 ccm 73-prozentiger Schwefelsäure wurde wie beim *p*-Kresol durchgeführt. Die auf Wasserzusatz erhaltene, harzige Masse wurde beim Zerreiben mit Natriumbicarbonatlösung, die wieder nur einen sehr geringen Teil aufnahm, fest und pulverig. Sie ging bei kurzem Schütteln mit 2-prozentigem Barytwasser von Zimmertemperatur zum größten Teil in Lösung. Diese wurde von dem ungelösten Anteil (Lacton, siehe unten) abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Der ausfallende weiße, flockige Niederschlag (3.15 g = 40 % der theoretischen Ausbeute) wurde aus Eisessig + Wasser in Form von Büscheln farbloser, mikroskopischer Prismen erhalten, die bei 204—205° ohne Zersetzung schmolzen. Auch aus Wasser krystallisierbar: feine Nadeln. In der Siedehitze leicht löslich in Alkohol oder Eisessig, ziemlich in Aceton, fast unlöslich in Benzol oder Äther. In konzentrierter Schwefelsäure ging das Produkt farblos in Lösung.

$C_{15}H_{15}O_3N$ . Ber. C 70.04, H 5.83, N 5.45.  
Gef. » 70.17, » 6.03, » 5.54.

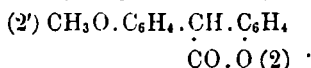
Die Analysen stimmen auf ein Oxy-methoxy-diphenylacetamid. Die Nitrilgruppe des Cyanhydrins ist also bei der Kondensation nicht wie beim *p*-Methoxycyanhydrin unverseift geblieben<sup>1)</sup>. Durch langes

<sup>1)</sup> Eine weitere Verseifung (zur Säure) fand auch dann nicht statt, als die Kondensationstemperatur auf etwa 140° erhöht wurde.

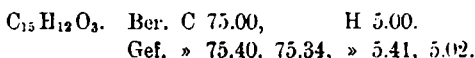
Kochen mit starker Kalilauge wird das Amid nur sehr langsam und unvollständig verseift, ähnlich wie das *o*-Methoxymandelsäurenitril selbst nach Voswinkel<sup>1)</sup>. Auch sei hier daran erinnert, daß Schmidlin und Hodgson<sup>2)</sup> das Triphenylacetonitril durch 2-tägiges Kochen mit alkoholischem Kali nur bis zum Amid (und zwar nur zum geringen Teil), nicht aber zur Säure verseifen konnten.

Das vorliegende Oxyamid ist so gut wie unlöslich in Natriumbicarbonatlösung; von Sodalösung wird es bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer, von Barytwasser oder normaler Kalilauge dagegen leicht aufgenommen. Aus letzterer Lösung wird es beim Einleiten von Kohlendioxyd mit unverändertem Schmelzpunkt wieder ausgefällt.

2-Oxy-2'-methoxy-diphenyllessigsäure-lacton,

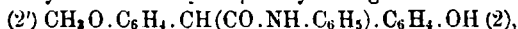


Der vom Barytwasser nicht aufgenommene Anteil des Kondensationsgemisches (etwa 0.6 g = 8 % der Theorie) krystallisierte aus Alkohol + Wasser in Prismen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 160–162° schmolzen. Das Produkt war schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Benzol.

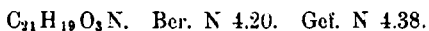


Aus dem *p*-Methoxycyanhydrin war das analoge Lacton nicht erhalten worden.

2-Oxy-2'-methoxy-diphenyllessigsäure-anilid,



wurde wie das vorher beschriebene Anilid gewonnen. Krystallinische Krusten (aus Toluol). Schmp. 167°, uncharf.



Im Anschluß an diese Versuche wurde die Kondensation von Mandelsäurenitril mit Phenol, die nach Bistrzycki und Simonis<sup>3)</sup> *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton (39–43 %) neben *p*-Oxydiphenyllessigsäure (15%) liefert, nochmals geprüft. Es ergab sich, daß in

<sup>1)</sup> B. 15, 2025 [1882]. Diese Schwerverseifbarkeit des *o*-Methoxymandelsäurenitrils, die auch wir beobachtet haben, steht in sehr auffallendem Gegensatz zu der Leichtigkeit, mit welcher das Mandelsäurenitril selbst (z. B. nach Pape, Ch. Z. 20, 90 [1896]) in die Säure überführbar ist. Eine Übersicht über schwer verseifbare Nitrile findet sich bei A. Werner, Stereochemie, Jena 1904, S. 413.

<sup>2)</sup> B. 41, 446 [1908].

<sup>3)</sup> B. 31, 2812 [1898].

der Tat beide Produkte entstehen, und daß das Lacton ohne Schwierigkeit rein erhalten werden kann. Die *p*-Oxysäure ist dagegen leicht mit wechselnden Mengen von Amid verunreinigt, so daß zur Darstellung der Säure die Verwendung der Mandelsäure statt des Nitrils anzuraten ist, wie übrigens auch Bistrzycki und Simonis angegeben haben.

Zusammenfassung. I. Wie das Mandelsäurenitril, lassen sich auch sein *p*- und *o*-Methoxyderivat mittels 73-prozentiger Schwefelsäure mit Phenolen leicht kondensieren. Doch ist der Reaktionsverlauf bei den drei Nitrilen in mancher Hinsicht verschieden. II. Nur gegenüber dem *p*-Kresol verhalten sie sich gleich, indem unter gleichzeitiger Verseifung der Nitrilgruppe Lactone von *o*-Oxysäuren entstehen, z. B.  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2$ . Auch mit  $\text{CO}\cdot\text{O}$

$\beta$ -Naphthol ergeben Mandel-, sowie *p*-Methoxymandelsäurenitril analoge Lactone. III. Während aber Mandelsäurenitril auch mit Phenol (bei 100–145°) das analoge *o*-Oxydiphenylelessigsäurelacton als Hauptprodukt liefert<sup>1)</sup>, neben *p*-Oxydiphenylelessigsäure und deren Amid, gibt das *p*-Methoxynitril mit Phenol wie auch mit *o*-Kresol oder Brenzcatechin (bei Wasserbad-Temperatur) ohne Verseifung der Nitrilgruppe *p*-Oxy-*p'*-methoxy-diphenylacetonitrile, z. B.  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ . IV. Das *o*-Methoxynitril dagegen kondensiert sich mit Phenol oder *o*-Kresol (im Wasserbad) unter partieller Verseifung der Nitrilgruppe, indem als Hauptprodukte *p*-Oxy-*o'*-methoxy-amide, z. B.  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ , und nur untergeordnet Lactone der entsprechenden *o*-Oxysäuren gebildet werden. V. Diese *p*-Oxy-*o'*-methoxy-amide sind sehr schwer verseifbar, wogegen die *p*-Oxy-*p'*-methoxy-diphenylacetonitrile (aus Anisaldehydcyanhydrin) mit alkoholischer Kalilauge in normaler Weise zu Säuren verseift werden können. VI. Ganz ähnliche Nitrile und Säuren sind durch Paarung (bezw. darauf folgende Verseifung) von *p*-Methoxymandelsäurenitril mit Phenoläthern (Anisol, Phenetol, Veratrol) leicht darstellbar. VII. Die so gewonnenen *p*-Oxy- oder *p*-Alkoxydiphenylelessigsäuren werden, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, zu  $\frac{2}{3}$  entcarboxyliert, die *o*-Oxy-*p'*-methoxy-diphenylelessigsäure (aus ihrem Lacton erhalten) dagegen nur zu 43 %. VIII. Das Di-*p*-anisyl-acetylchlorid spaltet beim Erhitzen Kohlenoxyd ab, doch nicht quantitativ, daneben Chlorwasserstoff, hingegen kein Methylchlorid.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laborat. der Universität.

<sup>1)</sup> Daß dies auch schon bei 100° der Fall ist, haben wir neuerdings festgestellt.