

328. H. Stockmann: *o*-Anisyl-*m*-oxytolyl-essigsäure-lacton.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. August 1912.)

In der Arbeit von R. Stoermer und C. Friemel¹⁾ über die Umsetzung homologer Phenole mit Methylcumarsäure-dibromid ist die Darstellung des *o*-Anisyl-*m*-oxytolyl-essigsäure-lactons beschrieben, dessen Schmelzpunkt zu 116—119° angegeben war.

Hr. Prof. Bistrzycki, der das genannte Lacton zuerst dargestellt, aber nur in geringer Ausbeute erhalten hatte, machte liebenswürdigerweise Hrn. Prof. Stoermer brieflich darauf aufmerksam, daß das nach etwas abgeändertem Verfahren in guter Ausbeute gewonnene Lacton doch wohl nicht ganz rein gewesen sei, worauf der unscharfe Schmelzpunkt hindeutete, ebenso wie die Analyse, die ich z. Z. ausgeführt, aber auf eine nicht ganz richtige Formel berechnet hatte. Es war daher notwendig, die Darstellung zu wiederholen und eine neue Analyse mit ganz reiner Substanz auszuführen, wenn auch an der im wesentlichen einheitlichen Natur des Lactons nicht zu zweifeln war.

Bei der Wiederholung der loc. cit. genau beschriebenen Kondensation von *o*-Methoxy-mandelsäurenitril mit *m*-Kresol ergaben sich nun ganz unerwartete Schwierigkeiten, insofern als das früher aus Eisessig leicht krystallinisch erhaltene Produkt jetzt fast stets aus diesem Lösungsmittel als zähe, klebrige Masse ausfiel. Die Verwendung von ganz reinem Nitril²⁾ und 82-prozentiger Schwefelsäure, statt der benutzten 73-prozentigen, hatte zwar zur Folge, daß jetzt ein krystallines Produkt erhalten wurde, doch sank dessen zuerst beobachteter Schmelzpunkt von 110—112° beim Umkrystallisieren aus Alkohol fortwährend bis schließlich unter 100°, während das früher gewonnene Lacton (116—119°), von dem noch eine Probe zur Verfügung stand, aus diesem Lösungsmittel in rein weißen Nadeln vom scharfen Schmp. 120—121° herauskam. Es lag die Vermutung nahe, daß das aus einer chemischen Fabrik neu bezogene reine *m*-Kresol doch Verunreinigungen enthielt, die dieses früher nicht beobachtete auffallende Verhalten hervorriefen, und in der Tat zeigte sich bald, daß das aus diesem *m*-Kresol mit Phenylcyanat entstehende Phenylurethan sich durch Alkohol leicht in zwei Fraktionen zerlegen ließ, die bei 125.5° und bei 114° schmolzen. Die erstere entspricht dem *m*-Kresol, die letztere dem *p*-Kresol, wie Stoermer

¹⁾ B. 44, 3262 [1911].²⁾ Vergl. Voswinckel, B. 15, 2025 [1882].

und Boes¹⁾ früher festgestellt haben. Die Menge des *p*-Kresols in dem *m*-Kresol betrug schätzungsweise $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$.

Zur Gewinnung von ganz reinem *m*-Kresol wurde daher das alte Verfahren von Staedel und Kolb²⁾ benutzt (Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Thymol) und das so gewonnene reine *m*-Kresol vom Sdp. 202—203° der Kondensation mit dem Cyanhydrin unterworfen.

20 g *o*-Methoxy-mandelsäurenitril wurden mit 20 g *m*-Kresol gemischt und mit 75 ccm 82-prozentiger Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach 20 Minuten wurde in Wasser gegossen, die bald erhärtende Masse tüchtig mit heißem Wasser ausgewaschen und das völlig stickstofffreie Produkt sofort aus Alkohol krystallisiert. Nach kurzem Stehen schieden sich glitzernde Krystalle aus der Lösung aus, die bei 101—106° schmolzen, aber nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bereits den Schmp. 120—121° zeigten. Eine Mischprobe dieses Körpers mit dem früher dargestellten und ebenfalls aus Alkohol gereinigten Lacton gab keine Depression mehr. Die Analyse entsprach jetzt der richtig berechneten Formel.

0.1220 g Subst.: 0.3377 g CO₂, 0.0613 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.60, H 5.50.

Gef. » 75.49, » 5.62.³⁾

Rostock, August 1912.

329. Friedrich Meyer: Reduktionen und Reaktionen in umgekehrten Flammen. I. (vorläufige) Mitteilung: Reduktion von Chloriden in der Chlorknallgas-Flamme.

(Eingegangen am 14. August 1912.)

Die bei sehr hohen Temperaturen verlaufenden chemischen Reaktionen liefern fast nie reine Reaktionsprodukte, da in der Regel die Gefäßwände, die Heizkörper oder die Heizgase mitreagieren. Diese unliebsamen Nebenreaktionen treten ganz besonders stark bei Reduktionen oder beim Bearbeiten reduzierender Substanzen auf, weil unsere meisten besonders feuerfesten Gefäßmaterialien aus Oxydationsprodukten bestehen.

Die vorliegende Arbeit stellt nun die ersten Anfänge einer Methode dar, welche es gestattet, wenigstens bei einer Reihe von

¹⁾ B. 33, 3018 [1900]. ²⁾ A. 259, 209 [1890].

³⁾ Früher gefunden: C 74.36, H 5.01%.