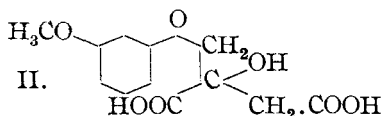
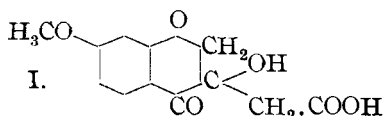


189. P. Pfeiffer und J. Willems:
Verbindungen der Phenoxy-aceton-Reihe (IX. Mitteilung zur
Brasilin- und Hämatoxylin-Frage).

(Eingegangen am 5. März 1929.)

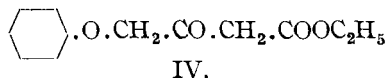
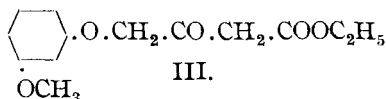
Die im folgenden beschriebenen synthetischen Versuche bilden einen ersten Schritt zur direkten Synthese solcher Verbindungen der Brasilin- und Hämatoxylin-Reihe, die noch die alkoholische Hydroxylgruppe des Brasilins und Hämatoxylins enthalten.

Von den oxydativen Abbauprodukten des Trimethyl-brasilins besitzt vor allem die Brasilsäure, der nach Perkin¹⁾ die Formel I zukommt, dieses Hydroxyl. Um ihre Synthese durchführen zu können, haben wir zunächst die γ -[*m*-Methoxy-phenoxy]-citramalsäure (II) dargestellt, über die im folgenden berichtet werden soll.



Wir gingen vom [*m*-Methoxy-phenoxy]-essigsäure-äthylester aus und kondensierten diesen unter Zusatz von amalgamiertem Zink mit Brom-essigsäure-äthylester zum γ -[*m*-Methoxy-phenoxy]-acetessigsäure-äthylester (III), der unter 0.2 mm Druck bei 176° siedet und ein in grünen Nadeln krystallisierendes Kupfersalz vom Schmp. 121° gibt. An diesen Ester addierten wir Blausäure zum entsprechenden α -Oxy-nitril, das dann zur γ -[*m*-Methoxy-phenoxy]-citramalsäure (II) verseift wurde. Die Säure bildet ein dickes Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war; sie ist durch ein in heißem Wasser schwer lösliches Calciumsalz charakterisiert.

Wir untersuchten dann den Grundkörper des Esters III, den γ -Phenoxy-acetessigester (IV), der bereits von Sommelet²⁾ beschrieben worden



ist. Der Ester gibt ein in seidenglänzenden, gelben Blättchen krystallisierendes *p*-Nitrophenyl-hydrason vom Schm. 136–137° und läßt sich leicht in ein α -Oxy-nitril überführen.

Von weiteren Verbindungen der Phenoxy-aceton-Reihe seien hier die Ester V, VI und VII erwähnt:

V. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(COOCH_3)_2$; farblose Blättchen; Schmp. 51.5 bis 52.5°.

VI.

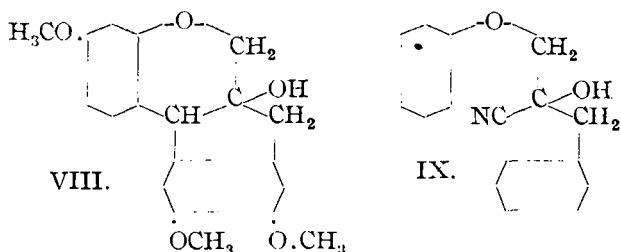
VII.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 81, 231 [1902].

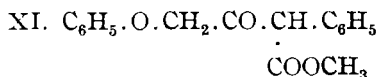
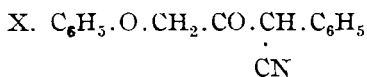
²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 29, 565 [1921].

der letztere enthält die Methoxygruppen in der „Hämatoxylin“-Stellung; er entsteht durch Kondensation von [2.3-Dimethoxy-phenoxy]-acetylchlorid mit Natrium-cyan-essigsäure-methylester.

Wir haben nun versucht, zu solchen Phenoxy-aceton-Derivaten zu gelangen, die als Ausgangsmaterial zur Synthese des Trimethyl-brasilins (VIII) dienen können, und zunächst einmal das α -Oxy-nitril des 1-Phenoxy-3-phenyl-acetons (IX) dargestellt.



Als der Versuch, Phenoxy-essigsäure-ester und Phenyl-essigsäure-ester miteinander zu kondensieren, nicht zu einem einheitlichen Produkt führte, ließen wir bei Gegenwart von Natriumalkoholat Phenoxy-essigsäure-ester auf Benzylcyanid einwirken und erhielten so das Nitril X, welches sich mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff zur Verbindung XI verestern ließ. Dieser Ester reagiert als reine Ketoform; seine

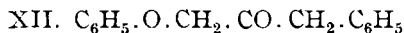


Farblose Nadelchen, Schmp. 126–127°.

Farblose Nadelchen, Schmp. 75.5–76°.

frische, alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion; schmilzt man aber den Ester zunächst zusammen und löst ihn dann in Alkohol, so tritt mit Eisenchlorid sofort eine tief violettrote Farbe auf. Offenbar geht der Ester beim Schmelzen in ein Gemisch der Keto- und Enolform über.

Kocht man den Keto-ester mit konz. wäßriger Salzsäure, so erfolgt Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung, und es bildet sich das 1-Phenoxy-3-phenyl-aceton (XII)³⁾, das in seidenglänzenden Nadeln



vom Schmp. 43–44° kristallisiert und keine Eisenchlorid-Reaktion mehr gibt⁴⁾. Durch Anlagerung von Blausäure geht das Keton in das gesuchte α -Oxy-nitril (IX) über, eine in farblosen Blättchen kristallisierende Verbindung vom Schmp. 94–95°.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

³⁾ Als Nebenprodukt entsteht eine chlor-haltige Substanz, in der wir das Keton $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ vermuten.

⁴⁾ Das Keton wurde durch sein Phenyl-hydrizon und sein Semicarbazon näher charakterisiert.

Beschreibung der Versuche.

1. γ -Phenoxy-acetessigsäure-äthylester (IV)⁵⁾.

Als Ausgangsstoffe dienten Phenoxy-essigsäure-äthylester und Brom-essigsäure-äthylester. Die Darstellung der ersteren Verbindung erfolgte nach Fritzsche⁶⁾, die der letzteren nach Auwers und Bernhardt⁷⁾.

Man gibt in einen Rückflußkolben 15 g dünne Zinkspäne, 50 ccu Benzol, 40 g Phenoxy-essigsäure-äthylester und 37 g Brom-essigsäure-äthylester, bringt das Gemisch durch schwaches Erwärmen zur Reaktion und mäßigt den Ablauf der Kondensation durch Wasser-Kühlung. Nach etwa 1 Stde. erhitzt man noch kurze Zeit (1 Stde.) auf dem Wasserbade und versetzt das viscoso, braun gefärbte Produkt mit Wasser und dann mit verd. Schwefelsäure. Dann extrahiert man mit Äther, wäscht die ätherische Schicht mit 10-proz. wäßrigem Ammoniak, trocknet über Natriumsulfat, dampft den Äther ab und destilliert den Rückstand im Vakuum bei 11 mm Druck. Man erhält zunächst eine Fraktion, die bei 132° siedet (27 g), dann eine solche vom Sdp. 132—162° (11 g) und schließlich noch eine geringe vom Sdp. 162—170° (nicht ganz 2 g). Von diesen Fraktionen geben nur die beiden höher siedenden Kupfersalz-Fällungen. Sie werden vereinigt und mit 20 ccu 10-proz. Kalilauge ausgeschüttelt; aus der alkalischen Lösung wird der Keto-ester mit Kohlendioxyd gefällt und mit Äther aufgenommen; die ätherische Schicht wird getrocknet und der Äther abgedampft. Es hinterbleibt der gesuchte Ester als schwach braun gefärbtes Öl. Die Ausbeute ist sehr schlecht, sie schwankt zwischen 2—3% d. Th.

Zur Darstellung des Kupfersalzes schüttelt man den Keto-ester mit einer gesättigten, wäßrigen Kupferacetat-Lösung, überschichtet mit Äther und schüttelt gut durch. Das Kupfersalz geht dann mit grüner Farbe in den Äther, um sich nach einiger Zeit wieder als grünes, krystallinisches Pulver abzuscheiden. Es krystallisiert aus einer Mischung von Benzol und Petroläther in hellgrünen, mikroskopisch kleinen Nadelchen, die bei 155.5—156° unter Bräunung schmelzen (nach Sommelet bei 162—163°).

6.39 mg Sbst.: 0.995 mg CuO. — $C_{24}H_{26}O_8Cu$. Ber. Cu 12.56. Gef. Cu 12.44.

Gibt man zu einer Lösung von 0.4 g γ -Phenoxy-acetessigsäure-ester in wenig Alkohol eine kalt gesättigte, alkohol. Lösung von 0.2 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin, läßt über Nacht stehen und erhitzt dann kurze Zeit zum Sieden, so bildet sich beim Reiben mit dem Glasstab ein gelber Niederschlag (0.25 g). Mehrmals aus absol. Alkohol umkrystallisiert, bildet das *p*-Nitrophenyl-hydrazon seidengänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 136—137°.

4.387 mg Sbst.: 0.445 ccu N (19°, 758 mm).

$C_{18}H_{18}O_8N_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.82.

Um das α -Oxy-nitril der Reihe zu erhalten, löst man 0.5 g Ester in 10 ccu Äther und fügt eine Spur Cyankalium und einen Überschuß von wasser-freier Blausäure hinzu. Nach 1-tägigem Stehen des Gemisches unter Eiskühlung gibt man 1 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, verdünnt das Ganze stark mit Wasser und schüttelt die ätherische Schicht mit Wasser aus. Dann bläst man Kohlendioxyd durch den Äther, schüttelt mit verd. Schwefelsäure durch, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ab. Das Oxy-nitril bleibt in einer Ausbeute von 0.05 g als bräunliches Öl zurück.

4.202 mg Sbst.: 0.182 ccu N (16°, 752 mm).

$C_{13}H_{13}O_4N$. Ber. N 5.62. Gef. N 5.06.

⁵⁾ siehe auch Sommelet, l. c.

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 20, 276 [1879].

⁷⁾ B. 24, 2219 [1891].

2. [Phenoxy-acetyl]-malonsäure-dimethylester (V).

Gabriel⁸⁾ erhielt das Natriumsalz dieser Verbindung durch Einwirkung von Phenoxy-acetylchlorid auf Natrium-malonsäure-methylester. Die freie Verbindung hat er nicht in reinem Zustand gefaßt, sie läßt sich aber leicht aus dem Kupfersalz isolieren.

Man stellt aus 22 ccm Malonsäure-dimethylester, gelöst in 120 ccm Benzol, mit 2,3 g Natriummetall-Scheiben eine benzolische Aufschlammung von Natrium-malonsäure-dimethylester her und gibt eine Lösung von 8,5 g Phenoxy-acetylchlorid⁹⁾ in wenig Benzol hinzu. Beim Durchschütteln des Reaktions-Gemisches fällt sofort ein gelbes, krystallinisches Pulver aus, das man nach einigen Tagen absaugt, auf Ton trocknet und mit der 20-fachen Menge Alkohol auskocht. Das Natriumsalz bildet schnee-weiße, seidenglänzende Nadeln, die im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 22% der Theorie.

Versetzt man die wäßrige Lösung dieses Natriumsalzes mit einer gesättigten, wäßrigen Lösung von Kupferacetat, so fällt das Kupfersalz der Reihe als grüner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Aus Benzol krystallisiert das Kupfersalz in grünen Nadeln vom Schmp. 154,5°.

3,933 mg Subst.: 7,650 mg CO₂, 1,56 mg H₂O. -- 7,171 mg Subst.: 1,022 mg CuO.
C₂₆H₂₆O₁₂Cu. Ber. C 52,57, H 4,42, Cu 10,71. Gef. C 53,04, H 4,44, Cu 11,39.

Zersetzt man das Kupfersalz in der Wärme mit konz. Salzsäure, so scheidet sich ein farbloses Öl ab, welches nach etwa 1/2 Stde. völlig zu farblosen Krystallen vom Schmp. 49–52° erstarrt. Aus Äther umkrystallisiert, bildet der [Phenoxy-acetyl]-malonsäure-dimethylester flache, farblose Blättchen, die bei 51,5–52,5° schmelzen und eine intensive Eisenchlorid-Reaktion zeigen.

Impft man mit diesem festen Ester den rohen, öligen Ester, der aus dem obigen Natriumsalz mit 2-n. Schwefelsäure entsteht, so wird auch er krystallinisch. Aus 2 g Natriumsalz lassen sich so 1,3 g krystallisierter Ester gewinnen.

6,611 mg Subst.: 14,334 mg CO₂, 3,277 mg H₂O.
C₁₃H₁₄O₆. Ber. C 58,64, H 5,30. Gef. C 59,13, H 5,55.

3. γ -[*m*-Methoxy-phenoxy]-acetessigsäure-äthylester (III).

Man gibt in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben zu einem Gemisch von 60 g [*m*-Methoxy-phenoxy]-essigsäure-äthylester (Sdp.₁₂ 164,5–165°¹⁰⁾) und 48,5 g Brom-essigsäure-äthylester 25,2 g frisch amalgamiertes Zink und erhitzt vorsichtig mit freier Flamme bis zum Einsetzen der stürmischen Reaktion. Dann überläßt man das Gemisch sich selbst, erhitzt nach dem Erkalten noch 10 Stdn. im Paraffinbade auf 100°, zersetzt die dunkelbraune, sirupöse Masse zuerst mit Eis, dann mit eiskalter verd. Salzsäure, nimmt mit Äther auf, kühlt die ätherische Lösung gut ab und extrahiert sie mit eiskalter, 10-proz. Kalilauge. Die alkalische Lösung des Reaktionsproduktes säuert man mit verd., eiskalter Salzsäure an, nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf und wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und dann mit einer konz., wäßrigen, mit Kohlendioxyd gesättigten

⁸⁾ B. 46. 1346 [1913].

⁹⁾ Zur Darstellung dieser Verbindung siehe Vandervelde, C. 1898, I 988.

¹⁰⁾ Gilbody, Perkin und Gates, Journ. chem. Soc. London 79, 1409 [1901].

Natriumbicarbonat-Lösung. Nun trocknet man die ätherische Lösung des rohen Keto-esters mit Natriumsulfat, dampft ein und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck. Man erhält so 9 g reinen Keto-ester als farbloses Öl vom Sdp. 176° bei etwa 0.2 mm Druck.

3.330 mg Subst.: 7.533 mg CO₂, 1.888 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₅. Ber. C 61.88, H 6.40. Gef. C 62.26, H 6.40.

Zur Darstellung des Kupfersalzes schüttelt man die ätherische Lösung des Keto-esters mit einer gesättigten, wäßrigen Lösung von Kupferacetat. Die ätherische Lösung färbt sich bald grün, dann scheidet sich das Kupfersalz in grünen, feinen Nadelchen aus. Aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisiert, schmilzt die Kupferverbindung bei 121°. Schwer löslich in Petroläther und Ligroin, etwas löslicher in Benzol und Alkohol.

3.156 mg Subst.: 0.447 mg CuO.

C₂₆H₃₀O₁₀Cu. Ber. Cu 11.23. Gef. Cu 11.16.

Cyanhydrin des Keto-esters: Man löst eine abgewogene Menge des reinen Keto-esters in wenig Äther, gibt die halbe Gewichtsmenge flüssiger Blausäure hinzu, dann noch einige Tropfen einer wäßrigen konz. Cyankalium-Lösung und läßt über Nacht stehen. Dann kühlt man die Lösung stark ab, säuert vorsichtig mit konz. Schwefelsäure an, trocknet die ätherische Lösung über Natriumsulfat und destilliert den Äther und die überschüssige Blausäure unter Vorlage von Kalilauge ab. Das Cyanhydrin bleibt als hellgelbes, zähes Öl zurück. Ausbeute fast quantitativ.

6.985 mg Subst.: 0.318 ccm N (20°, 745 mm). — 7.165 mg Subst.: 0.303 ccm N (23°, 752 mm).

C₁₄H₁₇O₅N. Ber. N 5.02. Gef. N 5.20, 4.83.

In kleinen Mengen (0.5 g) läßt sich das Nitril nach Zusatz einer Spur von Schwefelsäure unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillieren:

7.095 mg Subst.: 0.304 ccm N (18°, 756 mm). — Gef. N 5.00.

Bei der Destillation einer größeren Menge Cyanhydrin (9 g) trat Zersetzung ein.

Benzoylderivat des Cyanhydrins: Man überläßt ein Gemisch von 1 g Cyanhydrin, 0.5 g Benzoylchlorid und 5.7 g Pyridin (vorher über Bariumoxyd getrocknet) 2 Tage sich selbst, verdünnt mit Äther, schüttelt die ätherische Lösung 4-mal mit 10-proz. Kalilauge und etwa 10-mal mit $n/2$ -Schwefelsäure aus, kocht die ätherische Lösung mit Tierkohle auf, filtriert, trocknet über Natriumsulfat und dampft ein. Es hinterbleibt ein grüngelbes Öl von ester-artigem Geruch. Ausbeute fast quantitativ.

8.582 mg Subst.: 0.228 ccm N (19°, 755 mm).

C₂₁H₂₁O₆N. Ber. N 3.65. Gef. N 3.09.

Die Benzoylverbindung läßt sich unter stark vermindertem Druck ohne Zersetzung destillieren.

7.683 mg Subst.: 0.223 ccm N (18°, 756 mm). — Gef. N 3.39.

Verseifungsprodukt des Cyanhydrins: γ -[*m*-Methoxyphenoxy]-citramalsäure (II).

Man versetzt eine Lösung von 1 g Cyanhydrin in 30 ccm absol. Alkohol mit 60 ccm konz. wäßriger Salzsäure und erhitzt das Gemisch 8 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden. Dann dampft man die braune Flüssigkeit nach dem Abfiltrieren geringer Verharzungen auf dem Wasserbade ein. Man erhält so einen mit Salmiak-Krystallen durchsetzten braunen,

zähen Sirup, den man mit heißem, trockenem Essigester extrahiert. Nach dem Abdampfen des Essigesters hinterbleibt die rohe Säure als ein brauner, zäher Sirup; Ausbeute 96% d. Th. Zur Reinigung führt man die rohe Säure in ihr Calciumsalz über (siehe weiter unten) und zerlegt das Salz mit verd. Salzsäure. Die so regenerierte Säure bildet eine zähe Flüssigkeit von schwach bräunlicher Farbe. Die Säure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin.

6.363 mg Sbst.: 12.370 mg CO₂, 3.188 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₇. Ber. C 53.33, H 5.20. Gef. C 53.02, H 5.61.

Zur Darstellung des Calciumsalzes löst man 1 g der rohen Säure in 50 ccm eiskalten, destillierten Wassers und neutralisiert die wäßrige Lösung unter guter Kühlung mit reiner Schlämmeerde. Dann filtriert man ab und erwärmt die klare, gelbe Lösung auf dem Wasserbade. Es scheidet sich so das Calciumsalz aus der heißen Lösung als feines, fast rein weißes Pulver ab. Ausbeute 0.67 g. Das über Phosphorpentoxyd getrocknete Salz ist wasser-frei.

5.044 mg Sbst.: 2.168 mg CaSO₄. — C₁₂H₁₂O₇Ca. Ber. Ca 13.01. Gef. Ca 12.65.

4. [(*m*-Methoxy-phenoxy)-acetyl]-malonsäure-dimethylester (VI).

Man führt die nach Gilbody, Perkin und Gates¹¹⁾ dargestellte [*m*-Methoxy-phenoxy]-essigsäure vom Schmp. 118–119° in ihr Chlorid über und kondensiert dieses mit Malonsäure-dimethylester.

m-Methoxy-phenoxy]-acetylchlorid: Ein Gemisch von 30 g [*m*-Methoxy-phenoxy]-essigsäure, 35 g Phosphorpentachlorid und 140 g Phosphortrichlorid wird unter häufigem Umschütteln 15 Min. auf 60° erwärmt. Nach dem Erkalten wird das braunviolett gefärbte Reaktionsgemisch im Vakuum eingedampft (bei 16 mm), bis die Temperatur auf 100° steigt, dann wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Ausbeute 29 g. Farbloses Öl vom Sdp.₁₅ 145–146.5°, welches allmählich zu langen, farblosen Nadeln erstarrt. Beim längeren Aufbewahren tritt Violett-, dann Braunfärbung ein.

42.480 mg Sbst.: 30.633 mg AgCl. — C₉H₉O₃Cl. Ber. Cl 17.68. Gef. Cl 17.84.

Kondensation: Man gibt unter häufigem Schütteln zu 40 g Malonsäure-dimethylester, gelöst in 150 ccm über Natrium getrocknetem Benzol, 1.4 g Natrium, das vorher unter Ligroin mit dem Pistill zu dünnen Blättchen ausgepreßt ist. Nachdem sich alles Natrium umgesetzt hat, fügt man zu dem gallertartigen Brei 10 g [*m*-Methoxy-phenoxy]-acetylchlorid (gelöst in etwas Benzol) und schüttelt kräftig durch. Nach 12-stdg. Stehen kocht man die dünnflüssig gewordene Masse kurz auf, versetzt sie nach dem Erkalten mit Wasser und schüttelt in kleinen Portionen mit einer gesättigten Natriumbicarbonat-Lösung aus. Die Auszüge werden vereinigt und mit Salzsäure angesäuert, wobei ein fast farbloses Öl ausfällt, das beim Abkühlen mit Eis krystallinisch erstarrt. Der Krystallbrei wird abgentscht und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute an dem bei 55–56.5° schmelzenden Rohprodukt 2.1 g. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert: Farblose Nadelchen vom Schmp. 55–56°; leicht löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol, Chloroform und wäßrigen Alkalien, weniger löslich in Benzol. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung; sie entfärbt Bromwasser sofort.

5.928 mg Sbst.: 12.282 mg CO₂, 2.958 mg H₂O.

C₁₄H₁₆O₇. Ber. C 56.75, H 5.44. Gef. C 56.51, H 5.58.

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London **79**, 1409 [1901].

5. [(2,3-Dimethoxy-phenoxy)-acetyl]-cyan-essigsäure-methylester (VII).

[2,3-Dimethoxy-phenoxy]-essigsäure: Man versetzt 2,3-Dimethyl-pyrogallol¹²⁾ mit einer wäßrigen Lösung der doppelt molären Menge Ätznatron (auf 10 g NaOH 28 ccm H₂O), schüttelt um, fügt zu der braunen Lösung die berechnete Menge Monochlor-essigsäure und erhitzt 3 Stdn. im Paraffinbade am Rückflußkühler zum Sieden. Nach dem Erkalten neutralisiert man möglichst genau mit 2-n. Schwefelsäure, äthert das unveränderte Dimethyl-pyrogallol aus und säuert die wäßrige Lösung mit Schwefelsäure an. Den abgeschiedenen Krystallbrei nützt man ab und wäscht ihn mit Wasser. Aus wenig Benzol umkrystallisiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 102.5–103°.

7.162 mg Sbst.: 14.925 mg CO₂, 3.577 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₅. Ber. C 56.60, H 5.70. Gef. C 56.85, H 5.59.

[2,3-Dimethoxy-phenoxy]-acetylchlorid: Man erwärmt eine Mischung von 1 Mol. Säure, 1 Mol. Phosphorpentachlorid und 6 Mol. Phosphortrichlorid 20 Min. auf dem Wasserbade auf etwa 60°, saugt PCl₃ und POCl₃ bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum ab und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck. Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch, die sich allmählich unter Violettfärbung zersetzt. Sdp.₁₂ 162°. Ausbeute 73% der Theorie.

0.1846 g Sbst.: 0.1142 g AgCl.

C₁₀H₁₁O₄Cl. Ber. Cl 15.38. Gef. Cl 15.30.

Kondensation: Man stellt aus einer Lösung von 18.5 g frisch destilliertem Cyan-essigsäure-methylester in etwa 70 ccm Benzol und 1.1 g Natrium einen Brei von Natrium-cyan-essigsäure-ester her, gibt 5.8 g [2,3-Dimethoxy-phenoxy]-acetylchlorid hinzu, schüttelt gut durch, kocht 1/2 Stde. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade und läßt über Nacht stehen. Dann schüttelt man das Reaktions-Gemisch mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbicarbonat durch und säuert den Bicarbonat-Auszug mit verd. Salzsäure an. Es fällt ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der bei 83–85° unter Bräunung schmilzt. Aus Ligroin umkrystallisiert: Schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 87–88°, die sich leicht in Alkohol, aber schwer in Wasser lösen. In Alkohol-Lösung gibt die Verbindung mit Eisenchlorid eine schön orangefarbene Färbung. Ausbeute 2.5 g.

3.386 mg Sbst.: 7.110 mg CO₂, 1.53 mg H₂O. — 11.860 mg Sbst.: 0.521 ccm N (19°, 737 mm).

C₁₄H₁₅O₆N. Ber. C 57.32, H 5.15, N 4.78. Gef. C 57.27, H 5.06, N 4.98.

6. 1-Phenoxy-3-phenyl-aceton (XII).

a) 1-Phenoxy-3-phenyl-3-cyan-aceton (X): Man löst 9.2 g Natrium in 92 g absol. Alkohol und gibt unter Rückfluß eine Mischung von 46.4 g Benzylcyanid und 71.5 g Phenoxy-essigsäure-äthylester hinzu. Es tritt Erwärmung ein, und das Gemisch erstarrt bald zu einer gelatinösen, gelben Masse. Man erhitzt dann 2 Stdn. auf dem Wasserbade, löst die Reaktionsmasse in Wasser, äthert das unveränderte Ausgangsmaterial aus und leitet Kohlendioxyd in die wäßrige Lösung ein. Das Keto-nitril

¹²⁾ B. 18, 3205 [1885], 36, 661 [1903]; Journ. prakt. Chem. [2] 89, 303 [1914].

fällt dann in einer Ausbeute von 81 g als rein weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 126--127°. In alkoholischer Lösung gibt die Verbindung mit Eisenchlorid eine moosgrüne Färbung.

3.831 mg Sbst.: 10.794 mg CO₂, 1.786 mg H₂O. — 4.511 mg Sbst.: 0.223 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₆H₁₃O₂N. Ber. C 76.19, H 5.22, N 5.58. Gef. C 76.84, H 5.22, N 5.76.

b) 1-Phenoxy-3-phenyl-aceton-3-carbonsäure-methylester

(XI): Man löst 60 g des Keto-nitrils in 450 ccm Methylalkohol und leitet in die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit trocknen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein; dann kocht man unter Einleiten von Chlorwasserstoff noch 3 Stdn. auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten gießt man die Reaktions-Flüssigkeit auf Eis (Abscheidung eines braunen Öls), äthert aus, wäscht die ätherische Lösung mit einer wäßrigen Natriumbicarbonat-Lösung und dann mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat.

Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt der Keto-ester als schwach braun gefärbte Krystallmasse. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man ihn in Form farbloser Nadelchen vom Schmp. 75.5—76°. Seine frische methylalkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid zunächst keine Färbung, erst beim längeren Stehen tritt eine rotviolette Farbe auf. Wird aber der Ester zunächst geschmolzen und dann in Methylalkohol gelöst, so entsteht mit Eisenchlorid sofort eine tiefrotviolette Färbung.

Der Keto-ester ist völlig stickstoff-frei.

3.407 mg Sbst.: 8.929 mg CO₂, 1.697 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₄. Ber. C 71.82, H 5.67. Gef. C 71.48, H 5.57.

c) 1-Phenoxy-3-phenyl-aceton (XII): Man kocht 40 g Keto-ester 6 Stdn. am Rückflußkühler mit 200 ccm 20-proz. Salzsäure. Dann gibt man weitere 200 ccm 20-proz. Salzsäure hinzu und kocht solange, bis die Eisenchlorid-Reaktion fast ganz verschwunden ist (gesamte Versuchsdauer etwa 13 Stdn.). Nun äthert man aus, wäscht die ätherische Lösung mit einer wäßrigen Natriumbicarbonat-Lösung, dann mit 10-proz. Kalilauge, schließlich mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl, das unter stark vermindertem Druck (bei 1.3 mm) destilliert wird. Die niedrig siedende, hellgelb gefärbte Fraktion (bis 138°) ist chlor-haltig und enthält wahrscheinlich das Chlor-keton C₆H₅.CH₂.CO.CH₂.Cl. Die höher siedende Fraktion (195—200°) erstarrt bald zu einer farblosen, krystallinischen Masse des gesuchten 1-Phenoxy-3-phenyl-acetons. Ausbeute 14.8 g. Aus Ligroin umkrystallisiert: Lange, blendend weiße, seidenartige, weiche Nadeln vom Schmp. 43—44°.

3.377 mg Sbst.: 9.853 mg CO₂, 1.862 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₂. Ber. C 79.64, H 6.27. Gef. C 79.57, H 6.17.

Phenyl-hydrazon: 2 g Keton werden mit 1 g Phenyl-hydrazin $\frac{1}{4}$ Stde. auf siedendem Wasserbade erwärmt. Beim Stehen über Nacht scheidet sich das Phenyl-hydrazon als Krystallkuchen aus. Beim Umlösen aus Ligroin oder Methylalkohol erhält man kleine Kryställchen, die schwach gelb bis schwach braun gefärbt sind; sie sind außerordentlich leicht zersetzlich. Schon nach kurzem Stehen färben sie sich braun, nach einigen Tagen sind sie zu einem rotbraunen Öl zusammengefloßen. Ein scharfer

Schmelzpunkt läßt sich nicht angeben; die Krystalle beginnen bei etwa 65° zu sintern und sind bei etwa $94-96^{\circ}$ durchgeschmolzen.

6.335 mg Sbst.: 0.490 ccm N (21° , 758 mm).

$C_{21}H_{20}ON_2$. Ber. N 8.87. Gef. N 8.96.

Semicarbazon: Man gibt zu einer Lösung von 1 g Keton in 20 ccm Methylalkohol eine Lösung von 0.5 g salzsaurem Semicarbazid und 0.5 g Kaliumacetat in 1.5 ccm Wasser, filtriert das ausgeschiedene Chlorkalium ab und erhitzt das Filtrat kurze Zeit zum Sieden. Nach dem Abkühlen der Lösung fällt das Semicarbazon in farblosen, kleinen, flachen Nadelchen aus, die bei $147-149^{\circ}$ schmelzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol zeigt das Semicarbazon den Schmp. $151-152^{\circ}$.

4.434 mg Sbst.: 0.559 ccm N (23° , 775 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 14.84. Gef. N 14.82.

d) Cyanhydrin des 1-Phenoxy-3-phenyl-acetons (IX): Man mischt eine Lösung von 3 g Keton in 20 ccm Äther mit 9 ccm flüssiger Blausäure, gibt als Katalysator einen Tropfen einer konz. wäßrigen Cyankalium-Lösung hinzu und läßt über Nacht stehen. Dann versetzt man mit einem Überschuß an verd. Schwefelsäure, verdünnt mit etwa 100 ccm Äther und vertreibt die überschüssige Blausäure, indem man einen lebhaften Kohlendioxyd-Strom durch die ätherische Lösung schickt. Nun trennt man die ätherische Schicht ab, wäscht mehrmals mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Das Cyanhydrin bleibt so als brauner Krystallkuchen zurück. Aus Benzol krystallisiert die Verbindung in sechsseitigen, farblosen Blättchen vom Schmp. $94-95^{\circ}$ (Erweichungspunkt bei etwa 83°). Die Ausbeute ist fast quantitativ.

4.379 mg Sbst.: 12.154 mg CO_2 , 2.30 mg H_2O . — 5.176 mg Sbst.: 0.252 ccm N (22° , 771 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. C 75.88, H 5.98, N 5.54. Gef. C 75.70, H 5.87, N 5.71.

Bonn, Chem. Institut, im Februar 1929.

190. Heinrich Wieland und Zenjiro Kitasato: Über eine charakteristische Reaktion primärer *aci*-Nitroverbindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 20. März 1929.)

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen des einen von uns über die Struktur der polymeren Knallsäuren stellten wir bei einer Benzoylierung in Pyridin das unerwartete Ergebnis fest, daß das erhaltene Reaktionsprodukt Chlor enthielt. Da verschiedene Gründe, auf die wir hier nicht eingehen, dafür sprechen, daß in der zur Umsetzung gebrachten Substanz — es handelte sich um die sog. Metacyanilsäure¹⁾ — eine primäre Nitrogruppe vorkomme, gingen wir jener Beobachtung nach und ließen auch Methazonsäure, $HC(:N.OH).C(:NO.OH).H$, sowie *aci*-Phenyl-nitromethan mit Benzoylchlorid in Pyridin reagieren. Der Erfolg war derselbe wie bei der Metacyanilsäure. In befriedigender und guter Ausbeute erhielt man zwei Reaktionsprodukte, in denen, der Analyse nach, die *aci*-Nitrogruppe je ein Mol. Benzoylchlorid aufgenommen und ein Mol. Wasser

¹⁾ A. 444, 27 [1925].