

erhaltenen, höchst siedenden Allo-ocimen-Präparaten in allen Eigenschaften überein. Von den isomeren Kohlenwasserstoffen Ocimen und Myrcen unterscheidet es sich wesentlich.

3.268 mg Sbst.: 10.52 mg CO₂, 3.57 mg H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 87.79, H 12.22.

0.0636 g nahmen 34.2 ccm H₂ (23°, 736 mm) auf; ber. 36.2 ccm.

Zwei Doppelbindungen wurden in 1 Min. hydriert, die dritte brauchte 40 Min.

Die Umsetzung von Methyl-heptadienon mit Äthyl-magnesiumbromid führte hauptsächlich zum 2-Methyl-4-äthyl-hepten-(2)-on-(6); es bildet sich anscheinend zum Teil auch der tertiäre Alkohol, der jedoch bei der Wasser-Abspaltung verharzt. 5.0 g Methyl-heptadienon in 20 ccm Äther wurden langsam und unter starker Kühlung zur berechneten Menge Grignard-Verbindung in 40 ccm Äther getropft. Nach Zersetzung mit verd. eisgekühlter Schwefelsäure und der üblichen Aufarbeitung wurden zwischen 80–90°, 13 mm, 4.6 g erhalten. Bei Wiederholung der Destillation nach Zugabe eines Körnchens Jod zur Abspaltung von Wasser wurde unter Verharzung eines Teiles der Substanz nur das Keton gewonnen, und zwar 2.7 g bei 74–75° (2-mal destilliert). $n_D^{20} = 1.4546$, $d_4^{20} = 0.8430$.

3.393 mg Sbst.: 9.80 mg CO₂, 3.59 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 77.85, H 11.84. Gef. C 78.77, H 11.77.

Das Semicarbazon schmilzt bei 127–128° (aus Methanol).

C₁₁H₂₁ON₃. Ber. N 19.90. Gef. N 19.72.

0.0722 g Methyl-äthyl-heptenon addierten 12.2 ccm H₂ (22°, 741 mm); ber. 11.9 ccm.

Das Semicarbazon des 2-Methyl-4-äthyl-heptanon-(6) schmilzt bei 102° (aus wäßrigem Methanol).

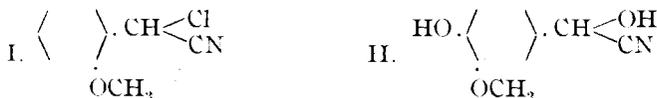
137. I. Gorski und S. Makarow:

Untersuchung einiger aromatischer Cyanhydrine und ihre Umwandlung in Chinomethid-Derivate.

(Eingegangen am 14. März 1933.)

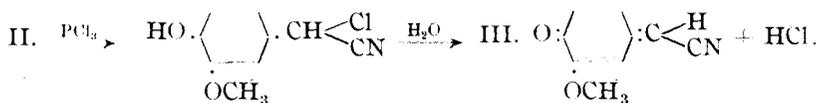
Bekanntlich bilden sich bei der Einwirkung von Blausäure auf aromatische Aldehyde die entsprechenden Aldehyd-cyanhydrine. Bei Untersuchung der Eigenschaften einiger neuer Kern-Substitutionsprodukte der Aldehyd-cyanhydrine stießen wir auf eine eigenartige Umwandlungs-Reaktion, welche zur Entdeckung eines neuen Typus von Chinomethan-Abkömmlingen führte. Wir untersuchten zunächst die Eigenschaften des 2-Methoxybenzaldehyd- und Vanillin-cyanhydrins (Nitril der 4-Oxy-3-methoxymandelsäure), wobei beim letzteren Stoff uns besonders der Einfluß der *p*-ständigen Hydroxylgruppe auf die Eigenschaften des erhaltenen Cyanhydrins interessierte.

Bei Einwirkung von Thionylchlorid auf 2-Methoxy-benzaldehyd-cyanhydrin tritt der bekannte Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor ein, und man erhält das 2-Methoxyphenyl-chlor-acetonitril (I), zunächst als Öl und dann im kristallisierten Zustande. Vanillin-cyan-



hydrin (II), das bis jetzt noch nicht beschrieben ist, wurde durch Einwirkung von Blausäure auf Vanillin in Gegenwart einer geringen Menge Pottasche oder Cyankalium erhalten; es läßt sich nur mit einiger Mühe in kristallisiertem Zustande gewinnen; sein Schmelzpunkt fällt fast genau mit dem des Vanillins (80°) zusammen. Bei Einwirkung von Wasser oder besser Alkali wird Blausäure bzw. Natriumcyanid abgespalten, und man erhält den Ausgangs-Aldehyd, das Vanillin, zurück. Das analoge Verhalten einiger Aldehyd-cyanhydrine war schon bekannt. Ähnlich wie bei Untersuchungen von Pictet und Gams¹⁾ findet bei längerer Einwirkung von Jodwasserstoff auf Vanillin-cyanhydrin gleichzeitig Verseifung, Reduktion und Entmethylierung statt, und man erhält Homo-protocatechusäure.

Am interessantesten ist die Einwirkung von Agenzien, welche die OH-Gruppe in den Cyanhydrinen durch Halogen ersetzen. Bei der Einwirkung von PCl_3 , PBr_3 oder PCl_5 auf Vanillin-cyanhydrin läßt sich nur ein unbeständiges, öliges, halogen-haltiges Produkt isolieren, das nicht kristallisiert und auch bei vorsichtiger Destillation im Vakuum zersetzt wird. Bei Einwirkung von Wasser auf das Öl oder bei Zugabe von Wasser unmittelbar zu der ätherischen Lösung, die beim Umsatz des Cyanhydrins mit Phosphortrichlorid erhalten wird, scheidet sich in großer Menge ein gelbes, kristallinisches Produkt aus. Die intensive Farbe dieser Substanz, ihre Farbenreaktionen mit Säuren und Alkalien und das Fehlen von Halogen brachten uns auf den Gedanken, daß hier ein Chino-methan-Derivat vorliegt. Die weitere Untersuchung bestätigte diese Vermutung; Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung, sowie eine Reihe von Umwandlungs-Reaktionen zeigten, daß wir es mit 3-Methoxy-chino-1-cyan-methid (III) zu haben. Die Bildung dieses Produktes geht offenbar wie folgt vor sich:



Mit konz. Schwefelsäure erleidet Vanillin-cyanhydrin schon in der Kälte in kurzer Zeit dieselbe Umwandlung; ihr Fortschreiten läßt sich auf Grund der allmählich zunehmenden halochromen Färbung solcher Lösungen beurteilen, welche dem Chino-cyan-methid in Schwefelsäure-Lösungen zukommt.

Die Gewinnung unseres Chinomethids steht in Analogie zu früheren Arbeiten auf diesem Gebiete: So erhielten Bistrzycki und seine Mitarbeiter²⁾ aus *p*-Methoxy-triphenyl-chlor-methan durch Abspaltung von Chlormethyl das Diphenyl-chinomethan. Ferner gelang es Auwers und seinen Mitarbeitern³⁾, unmittelbar aus *p*-Oxy-triphenyl-carbinol durch Abspaltung von Wasser und aus Dibrom-*p*-oxy-triphenyl-methylbromid durch Abspaltung von Bromwasserstoff analoge Chinomethan-Derivate herzustellen. Nach den umfangreichen Untersuchungen von Zincke⁴⁾ über die Pseudo-ketohalogenderivate und ihre Umwandlung in Chinomethane zeigen die letzteren

¹⁾ siehe den experimentellen Teil.

²⁾ Bistrzycki u. Herbst, B. **35**, 3140 [1902], **36**, 2333 [1903].

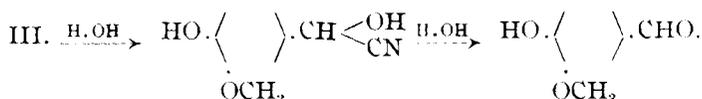
³⁾ K. Auwers u. O. Schröter, B. **36**, 3236 [1903].

⁴⁾ siehe z. B. A. **320**, 145 [1902].

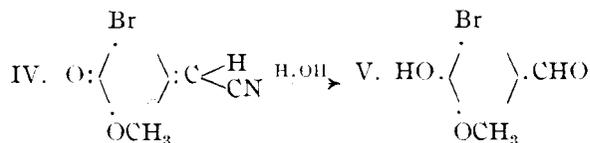
einen verschiedenen Grad von Beständigkeit. Während die einfachsten Vertreter dieser Klasse sehr unbeständig (und schwer zugänglich) sind und bei Einwirkung von Säuren, Alkalien und manchmal von indifferenten Stoffen leicht in Benzolderivate übergehen, erweisen sich die komplizierteren Chino-methan-Derivate (wie z. B. das oben erwähnte Diphenyl-chinomethan) als viel beständiger und weniger reaktionsfähig.

Das von uns hergestellte 3-Methoxy-chino-cyan-methid gehört zu den einfachsten Vertretern dieser Klasse und ist doch leicht zugänglich und unter gewöhnlichen Bedingungen genügend beständig. In diesem Falle spielt die Nitrilgruppe die Rolle von Phenylgruppen oder Halogenen.

Die Struktur unserer Verbindung ergibt sich überzeugend aus ihren Reaktionen mit verd. Alkalien, Säuren und Wasser, wobei Vanillin entsteht:



Beim Bromieren in nicht-wässrigen Medien erhält man aus dem 3-Methoxy-chino-cyan-methid mit guter Ausbeute das 3-Methoxy-5-brom-chino-cyan-methid (IV), welches unter der Einwirkung von Alkalien nach demselben Schema in 5-Brom-vanillin (V) übergeht:



Eine ähnliche Erscheinung beobachtete Zincke⁵⁾ am *p*-Dibrom-oxy-benzaldehyd, welches mit Wasser Dibrom-oxy-benzaldehyd lieferte, wobei als Zwischenprodukt die Bildung eines entsprechenden Chinomethid-Derivates angenommen wurde.

Da keinerlei Hinweise für eine chinoide Struktur des Vanillin-cyanhydrins vorliegen, halten wir das obige Schema der Vanillin-Bildung für genügend plausibel.

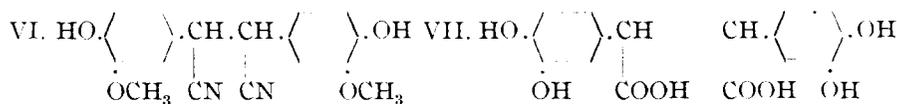
W. Richter⁶⁾ erhielt bei Einwirkung von Eisessig auf Acetoxy-benzaldehyde oder beim Bromieren der letzteren ebenfalls die entsprechenden Aldehyde, wobei, wie erwähnt wird, die Reaktionen unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt wurden. Indessen bleiben die Ergebnisse von Richter unverständlich, falls man nicht annehmen will, daß die benutzten Lösungsmittel und Reagenzien wenigstens Spuren von Wasser enthielten.

Bei kurzem Erhitzen von Chino-cyan-methid mit Jodwasserstoff, entsteht mit guter Ausbeute das farblose, krystallinische 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dioxo- α , α' -dicyan-stilben (VI). Gleichzeitig, aber mit viel geringerer Geschwindigkeit, lagern sich die Elemente des Wasser an, und das intermediär gebildete Vanillin-cyanhydrin wird dann durch weitere Einwirkung des Jodwasserstoffs in Homo-vanillinsäure oder Homoprotocatechusäure übergeführt. Die geringe Ausbeute an diesen Säuren hängt mit der größeren Geschwindigkeit der gleichzeitigen Bildung der

⁵⁾ Th. Zincke, A. **322**, 177 [1902].

⁶⁾ W. Richter, B. **34**, 4292 [1901].

Stilben-Derivate bei der benutzten Konzentration der Jodwasserstoffsäure zusammen. In verdünnten Lösungen bildet sich hauptsächlich das Cyanhydrin. Bei längerer Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (4—5 Stdn.) geht außer der Reduktion und Verseifung auch eine Entmethylierung vor sich. Als Hauptprodukt erhielten wir in diesem Falle 3.3'.4.4'-Tetraoxystilben- α , α' -dicarbonsäure (VII), als Nebenprodukt Homo-protocatechusäure.



Die Untersuchung anderer aromatischer Aldehyd-cyanhydrine und ihrer analogen Umwandlungen wird von uns fortgesetzt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. P. G. Sergejew unseren wärmsten Dank für seine wertvollen Anregungen auszusprechen.

Beschreibung der Versuche.

2-Methoxyphenyl-chlor-acetonitril (I).

Zu einer Lösung von 18 g *o*-Methoxy-benzaldehyd-cyanhydrin in 50 ccm absol. Äther gibt man in kleinen Portionen 15 g Thionylchlorid, erwärmt 2 Stdn. auf dem Wasserbade, vertreibt den Äther und destilliert den Rückstand im Vakuum; Sdp. 132—133⁰/9 mm. Das so erhaltene hellgelbe Öl (15 g, $d^{20} = 1.2040$) krystallisiert bei längerem Stehen. Durch Umlösen aus Petroläther erhält man kleine, fast farblose Nadeln, die bei 43—44⁰ schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, schwer löslich in Petroläther und Benzol, unlöslich in Wasser.

0.1655 g Sbst.: 0.1295 g AgCl (Carius). — 2.540 mg Sbst.: 0.179 ccm N (25⁰, 750.9 mm) (Mikro-Dumas).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{ONCl}$. Ber. N 7.71, Cl 19.53. Gef. N 7.92, Cl 19.35.

Vanillin-cyanhydrin (II): 7.6 g Vanillin werden mit 2 g 100-proz. Blausäure gemischt (ca. 30 % Überschuß) wobei die Masse erstarrt. Dann wird gepulverte Pottasche (0.1 g) oder Cyankalium zugegeben und 1—2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Während dieser Zeit wird die Masse flüssig unter gleichzeitigem Verdampfen der überschüssigen Blausäure aus dem offenen Kolben (Abzug!); der feste Rückstand wird dann aus Chloroform umgelöst, wodurch sich, wenn auch sehr langsam, wohlgeformte, fast farblose Polyeder vom Schmp. 80⁰ erhalten lassen. Die Mischprobe mit Vanillin gibt eine starke Schmelzpunkts-Depression. Die Substanz ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und schwerer löslich in kaltem Wasser. Mit konz. Schwefelsäure entsteht nach einigem Stehen eine blaue halochrome Färbung mit schwacher rot-violetter Fluoreszenz.

4.585 mg Sbst.: 0.338 ccm N (22⁰, 751.2 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 7.82. Gef. N 8.23.

Wegen der Schwierigkeit, das Vanillin-cyanhydrin in reinem Zustand abzuscheiden, benutzen wir für die weiteren Versuche die ätherische Lösung, welche durch Zusatz von trockenem Äther zu dem nach dem Abtreiben der Blausäure gewonnenen Produkt erhalten wurde. Zur Neutralisation der

Pottasche wurde eine äquivalente Menge von Salzsäure oder Schwefelsäure hinzugefügt.

Einwirkung von Alkali: Die Lösung von 0.5 g Vanillin-cyanhydrin in 3 ccm Alkohol wurde mit 3 ccm einer 20-proz. alkohol. Kalilauge vermischt und 1 Stde. gekocht. Nach dem Abtreiben des Alkohols im Vakuum löst man den Rückstand in einigen ccm Wasser und neutralisiert mit 15-proz. Salzsäure. Der sauren Lösung wird das Vanillin (0.4 g, Schmp. 81⁰) mit Äther entzogen.

Homo-protocatechusäure aus Vanillin-cyanhydrin: Etwa 2 g Cyanhydrin (Rohprodukt) werden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) 4 Stdn. gekocht; in der abgekühlten Lösung wird das abgeschiedene Jod mit Natriumbisulfit gebunden, das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert und der Rückstand des Äther-Auszuges mit 5 ccm Wasser gekocht (unter Zusatz von aktivierter Kohle). Der Rückstand der im Vakuum-Exsiccator eingedunsteten Lösung wird aus trockenem Benzol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 0.3 g Homo-protocatechusäure⁷⁾: farblose, glänzende Nadeln, Schmp. 127⁰.

3-Methoxy-chino-1-cyan-methid (III).

Zu der ca. 5-proz. ätherischen Lösung von Vanillin-cyanhydrin aus 7.6 g Vanillin wurden unter Eiskühlung in kleinen Portionen 5 g Phosphortrichlorid gegeben. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. trübt sich die Lösung unter Abscheidung von phosphoriger Säure; mit 500 ccm kaltem Wasser durchgeschüttelt, setzt sie nach einigem Stehen einen voluminösen, gelben, krystallinischen Niederschlag (5.5 g) ab; Umlösen aus Alkohol liefert goldgelbe Nadeln. Mit konz. Schwefelsäure nach einigem Stehen intensive Blaufärbung, mit schwacher Säure rot-violette Fluorescenz, beim Stehen mit Alkali intensiv rote Färbung. Die Substanz ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas besser löslich in Chloroform. Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gering. Die reine Substanz beginnt bei 138⁰ zu schmelzen und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen vollständig.

6.747 mg Sbst.: 16.660 mg CO₂, 2.822 mg H₂O. — 4.984 mg Sbst.: 12.286 mg CO₂, 2.163 mg H₂O. — 4.560 mg Sbst.: 0.362 ccm N (21⁰, 755.6 mm). — 0.276 g Sbst. in 9.539 g Naphthalin: $\Delta = 1.28$.

C₉H₇O₂N: Ber. C 67.08, H 4.34, N 8.69, Mol.-Gew. 161.
Gef. „ 67.34, 67.23, „ 4.68, 4.83, „ 8.95, „ 164.

Das 3-Methoxy-chino-1-cyan-methid wird auf ähnliche Weise bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphortribromid auf Vanillin-cyanhydrin erhalten.

Als zu 3 g Vanillin-cyanhydrin in absol. Äther 0.9 g Phosphortrichlorid zugegeben wurden (= theoret. Menge für 1 OH-Gruppe), trübte sich die Lösung nach 20 Min. unter Abscheidung von phosphoriger Säure; das im Vakuum-Exsiccator eingedampfte Filtrat war eine viscose Flüssigkeit, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und sich bei vorsichtiger Destillation im Vakuum (5 mm) vollständig zersetzte. Bei der Einwirkung von Wasser lieferte diese Flüssigkeit ebenfalls 3-Methoxy-chino-cyan-methid: sie bestand demnach mindestens zum Teil aus 4-Oxy-3-methoxy-phenyl-chlor-acetonitril.

Einwirkung von Alkali: 0.5 g 3-Methoxy-chino-1-cyan-methid wurden mit 10 ccm 10-proz. NaOH bis zur völligen Auflösung und intensiv

⁷⁾ Pictet, Gams, B. 42, 2949 [1909].

roten Färbung der Lösung gekocht. Die nach 5 Min. erhaltene Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen mit verd. Salzsäure (1:2) angesäuert, wobei sie sich fast völlig entfärbte und Geruch nach Blausäure auftrat. Die abgetrennten Öltropfen krystallisierten beim Abkühlen sehr rasch (0.3 g); 2-maliges Umlösen aus Wasser lieferte farblose Nadeln vom Schmp. 81° (Vanillin). Gleichzeitig waren teerige Produkte entstanden, deren Menge bei längerer Dauer der Reaktion unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak zunahm.

Die quantitative Bestimmung des bei der Verseifung entstehenden Natriumcyanids wurde gleichzeitig in denselben Lösungen ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde nach dem Verseifen die alkalische Lösung, welche eine bekannte Einwaage der Substanz enthielt, mit aktivierter Kohle entfärbt und filtriert. Nach sorgfältigem Waschen mit heißem Wasser wurde die Lösung in einen Meßkolben gebracht und das Natriumcyanid nach Liebig bestimmt.

Einwaage 0.3 g; nach 5 Min. langem Kochen wurden zur Titration 17.24 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung verbraucht, entspr. 92.4% d. Th. HCN.

Einwirkung verd. Schwefelsäure: 0.5 g 3-Methoxy-chino-cyan-methid wurden mit 5 ccm 15-proz. H_2SO_4 25 Min. gekocht; die anfangs farblose Lösung trübte sich später, und es fiel, neben helleren Öltropfen, ein brauner, teeriger Niederschlag aus. Nach dem Abkühlen gestand die Lösung zu einem dichten Brei von Krystallen (0.25 g): farblose Nadeln aus Wasser, die ebenso wie reines Vanillin bei 81° schmolzen.

3-Methoxy-5-brom-chino-cyan-methid (IV).

Zu einer warmen Lösung von 1.0 g 3-Methoxy-chino-cyan-methid in 10 ccm Chloroform, fügte man 1 g Brom in 5 ccm Chloroform (entspr. 1 Mol Brom pro 1 Mol Substanz). Auf Zusatz von Alkohol fiel dann ein gelber, krystallinischer Niederschlag (1.2 g) aus. Umlösen aus Alkohol lieferte gelbe Nadeln, Schmp. $172-174^{\circ}$ unt. Zers.

0.1392 g Sbst.: 0.1082 g AgBr (nach Carius).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{NBr}$. Ber. Br 33.33. Gef. Br 33.05.

Einwirkung von Alkali: 0.2 g 3-Methoxy-5-brom-chino-1-cyan-methid wurden mit 5 ccm 10-proz. NaOH 2Std. gekocht; die Lösung, die sich rot gefärbt hatte, schied beim Ansäuern mit verd. Salzsäure (unter merklicher Entwicklung von Blausäure) einen gelben, flockigen Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Würfel vom Schmp. 163.5° bildete und aus 5-Brom-vanillin (V) bestand. Ausbeute etwa 0.1 g.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure: 4 g 3-Methoxy-chino-cyan-methid wurden mit 25 g HJ ($d = 1.7$) 5 Min. im Sieden erhalten. Dabei beobachtete man reichliche Jod-Abscheidung unter gleichzeitiger Auflösung des Produktes. Beim Stehen der Lösung fiel in erheblichen Mengen ein farbloser, krystallinischer Niederschlag (2.2 g) aus; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Aceton. Zweimaliges Umlösen aus Alkohol lieferte feine, seidengänzende Nadeln vom Schmp. $231-232^{\circ}$, die sich als 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dioxy- α, α' -dicyan-stilben (VI) erwiesen.

9.520 mg Sbst.: 23.308 mg CO_2 , 4.538 mg H_2O . — 4.248 mg Sbst.: 0.322 ccm N (15° , 758.8 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 66.66, H 4.97, N 8.64. Gef. C 66.94, H 5.34, N 8.78.

3.3'.4.4'-Tetraoxy-stilben- α , α' -dicarbonsäure (VII).

0.5 g der voranstehend beschriebenen Substanz wurden mit 5 ccm HJ ($d = 1.7$) etwa 5 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen schied sich eine krystallinische Substanz aus. Umlösen aus Wasser unter Zusatz von aktivierter Kohle lieferte homogene, farblose Nadeln, die unt. Zers. zwischen $204-212^0$ schmolzen. Die Substanz (0.25 g) war in der Kälte schwer löslich in Wasser und in den organischen Lösungsmitteln, löste sich aber viel leichter in heißem Wasser. Mit Eisenchlorid entstand eine intensiv grüne Färbung.

6.740 mg Sbst. (im Vakuum bei 100^0 getr.): 14.140 mg CO_2 , 2.732 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$. Ber. C 57.48, H 4.19, Gef. C 57.22, H 4.54.

Homo-vanillinsäure aus 3-Methoxy-chino-cyan-methid.

3 g Methid wurden wie oben mit 15 ccm HJ ($d = 1.7$) 5 Min. gekocht. Das Filtrat (der Niederschlag besteht aus der Stilben-dicarbonsäure) wurde mit 40 ccm Wasser verdünnt, das abgeschiedene Jod mit Wasserdampf übergetrieben, die Lösung auf die Hälfte eingedampft und das Verseifungsprodukt nach dem Abkühlen einige Male mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit aktivierter Kohle gekocht und das Filtrat im Exsiccator über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde der Rückstand aus trockenem Benzol umkrystallisiert. 2-maliges Umlösen lieferte glänzende Nadeln vom Schmp. $141-142^{08}$); leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwerlöslich in Wasser, Ausbeute 0.2 g.

Homo-protocatechusäure aus 3-Methoxy-chino-cyan-methid.

Das von den Krystallen des 3.3'-Dimethoxy-4.4'-dioxy- α , α' -dicyan-stilbens (s. w. o.) getrennte Filtrat wurde noch 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, nach dem Abkühlen das Jod mit Natriumbisulfit gebunden und die farblose Lösung einige Male mit Äther geschüttelt. Der Äther hinterließ ein teilweise verharztes Produkt, das 5 Min. mit 5 ccm Wasser und aktivierter Kohle gekocht wurde. Das Filtrat von der nunmehr farblosen Lösung lieferte beim Verdunsten im Vakuum-Exsiccator eine krystallinische Masse: nach dem Umlösen aus trockenem Benzol kleine, durchsichtige Nadeln, Schmp. 127^0 , leicht löslich in Wasser, grün-blaue Färbung mit Eisenchlorid. Die Mischprobe mit Homo-protocatechusäure, welche durch Verseifen des Vanillin-cyanhydrins erhalten worden war (s. o.), zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

Die zur Reaktion benutzten 4 g Chino-cyan-methid gaben, außer 2.2 g 3.3'-Dimethoxy-4.4'-dioxy- α , α' -dicyan-stilben, noch etwa 0.5 g Homo-protocatechusäure.

Moskau, März 1933.

⁸⁾ Tiemann, Nagai, B. 10, 204 [1877].