

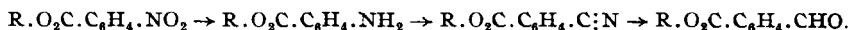
### 55. Karl Heinrich Slotta und Richard Kethur: Synthese der Terephthal- und Isophthal-aldehydsäure-ester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1937.)

Terephthal- und Isophthal-aldehydsäure sind schon im vorigen Jahrhundert dargestellt worden<sup>1)</sup>, und von der ersteren Säure sind auch schon Ester bekannt. Als wir aber solche Ester für unsere Synthese der sympathomimetisch wirkenden Localanaesthetica als Ausgangsmaterial nach diesen Vorschriften herstellen wollten, erwies sich das als fast oder ganz unmöglich. Wir erhielten z. B. aus *m*-Cyan-benzaldehyd durch Kochen mit der 25-fachen Menge konz. Salzsäure weder beim mehrtägigen Erhitzen unter Rückfluß noch im Bombenrohre nennenswerte Mengen von Isophthal-aldehydsäure. Selbst gegen 80-proz. Schwefelsäure ist die Nitrilgruppe des *m*-Cyan-benzaldehyds widerstandsfähig.

Nach diesen Mißerfolgen haben wir die Nitrobenzoesäure-ester über die Amino- in die Cyan- und diese schließlich in die gewünschten Terephthal- bzw. Isophthal-aldehydsäure-ester übergeführt:



Die Nitrobenzoesäure-ester haben wir uns aus Nitrobenzoesäure durch Alkohol und Schwefelsäure (besser als mit Alkohol und Chlorwasserstoff) selbst hergestellt. *m*-Nitro-benzoesäure ließ sich aus dem techn. *m*-Nitrobenzaldehyd und Hypobromit-Lösung quantitativ gewinnen.

Die Reduktion der Nitro-benzoesäure-ester ist früher mit Schwefelammonium durchgeführt worden. Die Reaktion verbraucht aber große Schwefelwasserstoff-Mengen, und man erhält höchstens 50% als unreines Endprodukt. Die Reduktionsversuche mit Metall und Säure erfordern eine unerfreuliche Abtrennung von Zink als Carbonat, Zinn als Sulfid, Eisen als Hydroxyd aus den Reduktionslösungen. Nicht nur die Ester, sondern auch die Säuren sind mit diesen Methoden im Laboratoriumsmaßstabe aus den gleichen Gründen nicht besonders erfreulich darzustellen.

Während sich aber die Säuren auf elektrolytischem Wege nicht zu Amino-benzoesäuren reduzieren lassen, sondern sich je nach den Bedingungen Azobenzoesäuren oder, bei Verwendung von Schwefelsäure, Oxyamino-benzoesäuren sowie Oxyamino-benzolsulfonsäuren, schließlich auch *m*-Amino-benzylalkohol bilden, lassen sich die Nitrobenzoesäure-ester nach unseren Erfahrungen in 90-proz. Ausbeute und fast 90-proz. Stromausnutzung elektrolytisch sehr bequem zu Aminobenzoesäure-estern reduzieren. In der Literatur ist unseres Wissens bisher kein ähnlicher Fall einer elektrolytischen Reduktion eines Nitro-Körpers beschrieben worden, der die Nitrogruppe unmittelbar am Kern einer Benzol-, Naphthalin- oder Pyridin-carbonsäure gehabt hätte. Da es sich bei der Reduktion von Nitrobenzoesäure-estern auch um die technische Gewinnung von Localanaesthetica handelt, kommt dem neuen Verfahren vielleicht auch praktische Bedeutung zu.

Wir reduzierten in einem Gemisch von Eisessig oder Ameisensäure Äthanol oder Methanol und konz. Salzsäure an einer Bleikathode. Ein Blei- oder Kohlestab stand als Anode in einer Porzellan- zelle, die mit verd. Schwefelsäure gefüllt war. Die Reduktion bei 5—7 Amp. zeigte erst gegen Ende eine

<sup>1)</sup> W. Löw, A. 281, 362 [1885]; P. Reinglass, B. 24, 2423 [1891].

schwache Wasserstoff-Entwicklung. Die Elektrolyse wurde 1—2 Stdn. über die theoretisch erforderliche Zeit fortgesetzt und die klaren, nur ganz schwach gefärbten Kathodenlösungen sofort aufgearbeitet. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade bei Unterdruck erhielten wir sofort ziemlich reine Hydrochloride, die sich ohne besondere Reinigung zu den Nitrilen weiter verarbeiten ließen. Während *m*-Nitrobenzoesäure-ester bei gewöhnlicher Temperatur reduziert werden können, muß man bei der Reduktion von *p*-Estern das Außenbad auf 35—40° erwärmen, da diese Ester bei 20° nur sehr wenig löslich sind. Die *p*-Verbindungen sind aber säurebeständig, so daß man ohne weiteres größere Mengen auf einmal reduzieren kann, ohne bei der Aufarbeitung Schwierigkeiten zu haben. Die *m*-Verbindungen erfordern größere Sorgfalt; denn bei Ansätzen über 80 g treten leicht durch die längere Reduktionsdauer braune Schmierer auf, die die Aufarbeitung unmöglich machen können. Natürlich kann man durch Hintereinanderschaltung mehrerer Elektrolysierzellen auch beliebig große Mengen gleichzeitig bewältigen.

Die Aminobenzoesäure-ester haben wir nach Sandmeyer durch Umsetzung der Diazoniumsalz-Lösungen mit heißer Kaliumcuprocyanid-Lösung in die Cyanbenzoesäure-ester verwandelt. Dabei erwies es sich als sehr vorteilhaft, daß wir die Diazoniumsalz-Lösungen unter gleichzeitiger kräftiger Gasrührung (Druckluft durch Glasfritte) in die 90° warmen Kaliumcuprocyanid-Lösungen einlaufen ließen. So konnten 60—70% der theoretischen Ausbeuten erreicht werden. Nur bei der Herstellung des *m*-Cyan-benzoesäure-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-esters trat Verseifung ein, und es wurde statt des Esters *m*-Cyan-benzoesäure erhalten. Nach alten Angaben war es nicht möglich gewesen, diese Säure mit Phosphorpentachlorid ins Chlorid zu überführen. Mit Thionylchlorid erhielten wir glatt das Chlorid, aus dem mit Äthylenchlorhydrin in Xylol der gewünschte Ester hergestellt werden konnte.

Es galt nun, die Cyan-Gruppe in diesen Estern in die Aldehyd-Gruppe zu verwandeln. Das ausgezeichnete Verfahren von H. Stephen<sup>2)</sup> wurde bei dieser Gelegenheit in einigen, aber wie uns scheint sehr wesentlichen Punkten verbessert. Stephen suspendierte gepulvertes, wasserfreies Zinnchlorür in Äther und sättigte mit Chlorwasserstoff, bis sich die Suspension in zwei Schichten geteilt hatte. Aus den Nitrilen entstehen die Aldiminverbindungen  $(RCH:NH.HCl)_2$ ,  $SnCl_4$ , die sich durch warmes Wasser leicht zu Aldehyden verseifen lassen. Der Erfolg dieser Methode hängt außerordentlich von der Beschaffenheit des Zinnchlorürs ab. Stephen entwässerte kryst. Zinnchlorür durch Erhitzen auf 180° und extrahierte das sehr reichlich dabei gebildete Zinnoxid mit heißem Pyridin. Er erhielt aus dem Filtrat eine Doppelverbindung aus 1 Mol. Zinnchlorür und 2 Mol. Pyridin, die er durch Erhitzen unter vermindertem Druck in Pyridin und wasserfreies Zinnchlorür zerlegte.

Beim Erhitzen des kryst. Zinnchlorürs, selbst im Chlorwasserstoffstrom, bildet sich sehr viel Zinnoxid, wodurch das Verfahren schon ziemlich unwirtschaftlich wird. Auch die Reinigung über die Pyridin-Verbindung befriedigt nicht, da man stark verschmierte Produkte erhält, abgesehen davon, daß sie auch kostspielig ist. Viel besser ist es, kryst. Zinnchlorür im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure verwittern zu lassen, wobei man nach

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **127**, 1874 [1925].

3 Tagen ein klar wasserlösliches Produkt erhält, das kein Krystallwasser mehr besitzt. Seine feine Struktur erleichtert die Herstellung der Reduktionslösung erheblich, die bei geschmolzenem und gepulvertem Zinnchlorür häufig längere Zeit in Anspruch nimmt.

Wichtiger noch erwies sich die Beobachtung, daß völlig wasserfreies Zinnchlorür entgegen den Angaben von Stephen bei der Behandlung mit Äther und Salzsäuregas nicht in Lösung geht, sondern daß zur Lösung die Anwesenheit geringer Mengen Wasser notwendig ist. Das Optimum liegt bei einem Wassergehalt von 1.4—1.5%, den man bequem erreicht, wenn man dem wasserfreien Zinnchlorür 10% krystallines zusetzt. Die Reaktion trat bei unseren Umsetzungen gewöhnlich erst nach einigen Stunden unter schwachem Aufsieden des Äthers ein und war nach 1—2 Tagen beendet.

Bei der hydrolytischen Aufarbeitung der schön krystallisierenden Aldimin-Doppelverbindungen mit warmem Wasser zeigte es sich, daß man die Aldehyde aus der salzsauren, zinnhaltigen Lösung nicht mit Äther extrahieren darf, da der Äther stark zinnhaltig werden kann und dadurch die Reindarstellung der Aldehyde außerordentlich erschwert wird. Wir nahmen die Aldehyde immer in Chloroform auf und destillierten bei Unterdruck; so wurden Ausbeuten zwischen 80 und 90% d. Th. erhalten.

Die Stephensche Reaktion in der hier beschriebenen Form hat sich inzwischen auch schon bei der Herstellung aliphatischer und ungesättigter Aldehyde bewährt<sup>3)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### A) Elektrolytische Reduktion von Nitro-benzoesäure-estern.

##### 1) *p*-Amino-benzoesäure-methylester.

Aus 100 g *p*-Nitro-benzoesäure wurden bei 3-stdg. Erhitzen mit 200 g Methanol und 60 g konz. Schwefelsäure 105 g *p*-Nitro-benzoesäure-methylester vom Schmp. 76° hergestellt.

100 g dieses Methylesters wurden in einem Filterstutzen von 1.5 l Inhalt in 250 ccm gew. Äthanol, 250 ccm Eisessig, 130 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm verd. Bleiacetat-Lösung suspendiert. In dieser Suspension stand als Kathode ein Bleiblech (230 × 95 × 2 mm) und als Anodenraum eine poröse Zelle aus Haldenwanger Porzellan von den Ausmaßen 75 × 160 mm mit 60 mm glasiertem Rand. Als Anode diente ein Bleistab und als Anodenflüssigkeit 10-proz. Schwefelsäure. Der ganze Anodenraum wurde mit Leitungswasser gekühlt, das durch eine, den Bleistab eng umwindende Kühlschlange floß. Es wurde zunächst 1/2 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur und einer Stromstärke von 3—4 Amp. elektrolysiert. Dann wurde die Temperatur mittels eines großen Wasserbades, in dem die ganze Apparatur stand, auf 40° und die Stromstärke auf 6—7 Amp. gesteigert. Bis fast gegen Ende der Elektrolyse fand keine Wasserstoff-Entwicklung an der Kathode statt. Nach 15—16 Stdn. wurde die klare, schwach gelbe Lösung des salzsauren *p*-Amino-benzoesäure-methylesters auf dem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft, wobei der Ester fast rein weiß auskrystallisierte. Das rohe, getrocknete Produkt war für die Weiterverarbeitung rein genug. Mit Soda-Lösung ließen sich aus der filtrierten wäßr. Lösung des Hydrochlorids 70 g freies Amin isolieren (85% d. Th.).

<sup>3)</sup> G. Wittig u. R. Kethur, B. 69, 2082 [1936].

2) *p*-Amino-benzoesäure-äthylester (Anaesthesin).

Aus 100 g *p*-Nitro-benzoesäure-äthylester, der aus der Säure mit Äthanol und Schwefelsäure in fast quantitativer Ausbeute gewonnen worden war, wurden in derselben Weise, wie unter 1) beschrieben, 77 g Anaesthesin (91% d. Th.) erhalten.

3) *p*-Amino-benzoesäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester.

100 g *p*-Nitro-benzoesäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester ergaben 78 g *p*-Amino-ester (90% d. Th.). Schmp. 86°. Auf der Zunge stark anaesthesierend.

4) *m*-Amino-benzoesäure-methylester.

Die elektrolytische Reduktion des *m*-Nitro-benzoesäure-methylesters erfolgte, wie unter 1) beschrieben, mit dem Unterschiede, daß das Außenbad weggelassen wurde. Dadurch stieg die Temperatur im Kathodenraum nur auf 28—30°. Wichtig war, daß die Lösung des Amins sofort aufgearbeitet wurde, um Verschmierung zu vermeiden. Die gelbliche, klare Lösung des salzsauren Amins wurde sofort eingedampft, der getrocknete, weiße, gepulverte Rückstand in wenig heißem Methanol aufgenommen und das Salz mit trockenem Äther gefällt. Aus 80 g Nitro-ester wurden 60 g und aus der Mutterlauge weitere 12 g *m*-Amino-benzoesäure-methylesterhydrochlorid vom Schmp. 198—200° gewonnen (87.4% d. Th.).

5) *m*-Amino-benzoesäure-äthylester.

Aus 80 g Nitro-ester wurde durch elektrolytische Reduktion, sofortiges Eindampfen der Lösung, Aufnehmen des trocknen salzsauren Salzes in Wasser, Filtrieren der Lösung und Versetzen der mit Äther überschichteten Lösung mit konz. Sodalösung freier Amino-ester gewonnen. Nach 4-maligem Ausäthern, Trocknen der ätherischen Lösung mit wasserfreiem Kaliumcarbonat, Verjagen des Äthers und Destillation des Rückstandes hinterblieben 54 g fast farbloses Öl vom Sdp.<sub>15</sub> 168—170° (80% d. Th.).

6) *m*-Amino-benzoesäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester.

Aus 100 g Nitro-ester wurden entsprechend 103 g rohes Salz erhalten. Zur Analyse wurde eine Probe in Wasser aufgenommen, filtriert, mit Sodalösung versetzt, das Amin ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand aus viel Ligroin umgelöst. Weiße Krystalle vom Schmp. 54°.

4.714 mg Sbst.: 9.38 mg CO<sub>2</sub>, 2.14 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 54.12, H 5.05. Gef. C 54.27, H 5.08.

## B) Umsetzung der Amino- zu den Cyan-benzoesäure-estern.

1) *p*-Cyan-benzoesäure-methylester.

110 g *p*-Amino-benzoesäure-methylester wurden mit 900 ccm 2-*n*. Salzsäure versetzt, die Lösung auf 2° abgekühlt und, ohne das zum Teil auskrystallisierende Salz zu berücksichtigen, unter kräftigem Rühren diazotiert. Dazu wurde die Lösung von 54 g techn. Natriumnitrit in 300 ccm Wasser mittels eines langen Tropftrichters ganz langsam unter die Oberfläche der Lösung eingetropft. Nach 20 Min. weiterem Rühren war die Lösung fast klar.

Sie wurde jetzt in eine Lösung aus 180 g kryst. Kupfersulfat und 200 g Kaliumcyanid in 1000 ccm Wasser bei 90° unter Gasrührung in dünnem Strahle zulaufen gelassen. Es ist praktischer, das gebildete Nitril nicht direkt mit Wasserdampf abzudestillieren, sondern es mit den ausgefallenen Cuprosalzen abzufiltrieren und diese dann durch öfteres Auskochen mit Äther zu entfernen. Nach Verdampfen des Äthers läßt sich der *p*-Cyan-benzoesäure-methylester leicht mit Wasserdampf destillieren, wenn man durch das Kühlrohr einen bis in die Flüssigkeit reichenden Kupferdraht legt, um das Festwerden im Kühlrohr zu vermeiden. Aus wenig Äthanol große Blättchen. Ausb. 62 g (60% d. Th.). Schmp. 62°. Sdp.<sub>12</sub> 142—144°.

### 2) *p*-Cyan-benzoesäure-äthylester.

Aus 100 g der Amino-Verbindung wurden 75 g (71% d. Th.) *p*-Cyan-benzoesäure-äthylester als farbloses, leicht erstarrendes Öl nach Destillation bei Unterdruck erhalten. Sdp.<sub>14</sub> 152°. Schmp. 50°.

3.970 mg Sbst.: 0.276 ccm N<sub>2</sub> (22°, 751 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 8.00. Gef. N 7.78.

### 3) *p*-Cyan-benzoesäure-[[ $\beta$ -chlor-äthyl]-ester.

Aus 100 g *p*-Amino-Verbindung wurden in gleicher Weise 52 g des Cyanesters gewonnen. Da er sich nicht mit Wasserdampf destillieren läßt, wurde das durch Ausziehen der Cuprosalz-Ester-Mischung mit Äther gewonnene Rohprodukt mit einem Benzol-Methanol-Gemisch 2-mal abgedampft und so getrocknet. Danach trat beim Destillieren bei Unterdruck nur ganz geringe Zersetzung ein. Sdp.<sub>14</sub> 210—215°. Schmp. 89—90°. Ausb. 52 g (52% d. Th.).

Aus 50-proz. Äthanol weiße Nadelchen vom Schmp. 90°.

4.249 mg Sbst.: 0.255 ccm N<sub>2</sub> (22°, 748 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. N 6.69. Gef. N 6.70.

4) *m*-Cyan-benzoesäure-methylester wurde in einer Ausbeute von 39 g (60.3% d. Th.) aus 75 g salzsaurem *m*-Amino-ester ebenso wie die *p*-Verbindung hergestellt. Er wurde mit Wasserdampf abdestilliert und aus verd. Methanol umgelöst. Weiße Blättchen vom Schmp. 65°.

### 5) *m*-Cyan-benzoesäure-äthylester.

Ebenso wurden aus 80 g Amino-äthylester 51 g (60% d. Th.) *m*-Cyan-benzoesäure-äthylester vom Schmp. 53° gewonnen.

### 6) *m*-Cyan-benzoesäure-[[ $\beta$ -chlor-äthyl]-ester.

Als die diazotierte Lösung von 100 g *m*-Amino-benzoesäure-[[ $\beta$ -chloräthyl]-ester-hydrochlorid in die heiße Kaliumcuprocyanid-Lösung eingetragen wurde, ging der anfangs ausfallende Cyanester in der alkalischen Reaktionsflüssigkeit sofort unter Verseifung in Lösung. Nach Abkühlen wurden die ausgeschiedenen anorganischen Salze abfiltriert und durch Ansäuern mit konz. Salzsäure 41 g *m*-Cyan-benzoesäure vom Schmp. 217° erhalten.

50 g rohe *m*-Cyan-benzoesäure wurden mit 80 ccm Benzol und 80 ccm Thionylchlorid 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht und so 51 g *m*-Cyan-benzoyl-

chlorid vom Sdp. 145<sup>o</sup> als farbloses Öl, das leicht zu weißen Nadeln erstarrt, gewonnen.

4.096 mg Sbst.: 8.670 mg CO<sub>2</sub>, 0.920 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>ONCl. Ber. C 58.02, H 2.44. Gef. C 57.73, H 2.51.

50 g *m*-Cyan-benzoylchlorid wurden in 50 ccm Xylol mit 70 ccm Äthylen-chlorhydrin 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Xylols und überschüss. Äthylen-chlorhydrins gingen bei Unterdruck 58 g (91% d. Th.) *m*-Cyan-benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-ester beim Sdp.<sub>13</sub> 198—200<sup>o</sup> über. Aus Methanol große, weiße Prismen vom Schmp. 60<sup>o</sup>. Löslich in Äthanol, Äther und Chloroform.

4.587 mg Sbst.: 9.610 mg CO<sub>2</sub>, 1.540 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 57.27, H 3.85. Gef. C 57.14, H 3.76.

### C) Reduktion der Cyan-benzoesäure-ester zu Terephthal- bzw. Isophthal-aldehydsäure-ester.

#### 1) Terephthal-aldehydsäure-methylester.

100 g wasserfreies Zinnchlorür, dargestellt durch Entwässern des krystallisierten über konz. Schwefelsäure im Vakuum-Exsiccator, und 10 g kryst. Zinnchlorür in 350 ccm absol. Äther ergaben nach 6-stdg. Einleiten eines kräftigen, trocknen HCl-Stromes 2 Flüssigkeitsschichten. Als 60 g gepulverter *p*-Cyanbenzoesäure-methylester in diese Mischung gegeben wurden, fiel unter allmählichem Erwärmen und schwachem Aufsieden des Äthers das Doppelsalz des Aldimins schön krystallisiert aus, das nach 2 Tagen abfiltriert, mit absol. Äther gewaschen und auf dem Wasserbade mit 400 ccm Wasser verseift wurde. Der in der Wärme ölige Terephthal-aldehydsäure-methylester wurde in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform verdampft. Nach Destillieren bei Unterdruck wurden 55 g (90% d. Th.) an analysenreinem Ester erhalten, der angenehm stark aromatisch duftende Nadelchen darstellt, die bei 60<sup>o</sup> schmelzen. Sdp.<sub>12</sub> 135<sup>o</sup>. Leicht löslich in Methanol, Äthanol, Äther und Chloroform, mäßig in Essigester.

31.1 mg Sbst.: 75.2 mg CO<sub>2</sub>, 14.2 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.83, H 4.92. Gef. C 65.95, H 5.11.

#### 2) Terephthal-aldehydsäure-äthylester.

Aus 65 g *p*-Cyan-benzoesäure-äthylester wurden 57 g Terephthal-aldehydsäure-äthylester (86.3% d. Th.) vom Sdp.<sub>13</sub> 142<sup>o</sup> als farbloses, angenehm aromatisch riechendes Öl erhalten, das bei sorgfältiger, schneller Herstellung auch nach Monaten noch keine Krystalle des sauren Terephthal-säure-esters abschied.

#### 3) Terephthal-aldehydsäure-[β-chlor-äthyl]-ester.

Aus 55 g *p*-Cyan-benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-ester wurden 41 g Terephthal-aldehydsäure-[β-chlor-äthyl]-ester (74% d. Th.) erhalten. Sdp.<sub>12</sub> 206—207<sup>o</sup>, viel Destillationsrückstand. Dickflüssiges Öl, das langsam erstarrt, gibt *p*-Nitrophenylhydrazon und reagiert mit Fuchsinschwefliger Säure.

Aus 20 g Terephthal-aldehydsäure-methylester wurden 17.6 g (96.2% d. Th.) Terephthal-aldehydsäure durch Verseifen mit einer

Mischung aus 20 g konz. Schwefelsäure und 250 ccm Wasser erhalten. Daraus wurden durch 8-stdg. Erhitzen mit 30 ccm Thionylchlorid in 20 ccm Benzol 15.8 g (83% d. Th.) Terephthal-aldehydsäure-chlorid vom Sdp.<sub>15</sub> 163—165° gewonnen. Das Chlorid wurde in 20 ccm Toluol mit 20 ccm Äthylenchlorhydrin 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht und aus dem Rückstand durch Destillation 10.5 g des Terephthal-aldehydsäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-esters hergestellt.

#### 4) Isophthal-aldehydsäure-methylester.

39 g *m*-Cyan-benzoesäure-methylester ergaben 33 g Isophthal-aldehydsäure-methylester (84.4% d. Th.). Sdp.<sub>15</sub> 152—153°. Schmp. 58°. Weiße, aromatisch duftende Nadeln, die nur wenig luftempfindlich sind. Leicht löslich in Äthanol, Methanol, Äther und Chloroform.

#### 5) Isophthal-aldehydsäure-äthylester.

40 g roher *m*-Cyan-benzoesäure-äthylester ergaben 35 g Isophthal-aldehydsäure-äthylester (86.1% d. Th.). Sdp.<sub>13</sub> 162—164°. Das farblose, dickflüssige, schwach aromatisch riechende Öl ist leicht löslich in Methanol, Äthanol, Äther und Chloroform und ähnelt dem Terephthal-aldehydsäure-äthylester auffallend.

#### 6) Isophthal-aldehydsäure- $[\beta$ -chloräthyl]-ester.

Aus 50 g *m*-Cyan-benzoesäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester wurden 38 g Isophthal-aldehydsäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester (75% d. Th.) erhalten. Sdp.<sub>12</sub> 209—211°. Dickes, farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl, das langsam erstarrt.

Für die Unterstützung mit Chemikalien und Apparaten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

---

## 56. Shin-ichiro Fujise und Hirooki Sasaki: Über optisch aktive Flavanone, III. Mitteil.: Asymmetrische Synthese von Oxy-flanon aus Oxy-chalkon.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Sendai, Japan.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1937.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir die Spaltung von *d, l*-Desmethoxy-matteucinol in die Antipoden mittels *l*-Menthoxy-acetylchlorids beschrieben. Die Drehung des Desmethoxy-matteucinols war etwas niedriger als die des natürlichen *l*-Desmethoxy-matteucinols; wahrscheinlich tritt bei der alkalischen Verseifung des Esters teilweise Racemisierung ein.

Nun möchten wir über zwei neue Ergebnisse unserer Untersuchungen über die optische Aktivität des Matteucinols (I), und zwar über die Racemisierbarkeit des optisch aktiven Matteucinols (I) mit Alkali und die asymmetrische Synthese von Oxy-flanon aus Oxy-chalkon berichten.

<sup>1)</sup> S. Fujise u. A. Nagasaki, B. **69**, 1893 [1936].