

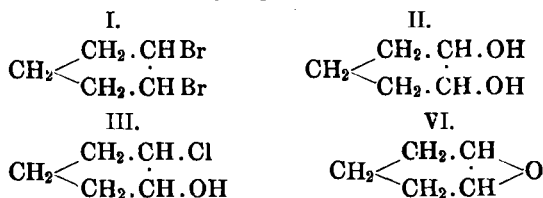
### 317. Wilhelm Meiser: Neue Derivate des Cyclopentans und des Dipentamethenyls.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium; Leipzig, Dissertation 1898, mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Im Jahre 1893 hat J. Wislicenus durch seine Arbeit über Ringketone<sup>1)</sup> zugleich mit der synthetischen Darstellung des Ketopentens eine ergiebige Quelle für diesen Körper in den Holzölen gefunden, welche seine Darstellung in grösseren Mengen und damit ein genaueres Studium seiner Derivate ermöglichte. Die weitere Fortsetzung dieser Arbeiten hat nicht nur die Kenntniss dieses speciellen Theiles der Chemie ringförmiger Verbindungen bereichert, sondern auch eine für die Spannungstheorie von v. Baeyer hochinteressante Reaction, die Umlagerung eines fünfgliedrigen carbocyclischen Systems in ein sechsgliedriges, zu Tage gefördert.

Die bisherigen Untersuchungen hatten, vom Ketopenten oder Cyclopentanon,  $C_5H_8O$ , ausgehend, zum Cyclopentanol und seinem Jodür bew. Bromür,  $C_5H_9.Br$ , geführt, welche weiterhin den gesättigten ( $C_5H_{10}$ ) und den ungesättigten Kohlenwasserstoff ( $C_5H_8$ ) lieferten, um schliesslich beim Dibromcyclopentan (I)



ihr Ende zu erreichen. Als nächstliegende Fortsetzung ergab sich somit die Darstellung des entsprechenden Glykols (II), seines Chlorhydrins (III) und des Cyclopentenoxys (IV). Andererseits bedurften aber auch die schon bekannten Reactionen, welche zum Dibromür,  $C_5H_8Br_2$ , führen, in mehreren Punkten einer genaueren ergänzenden Untersuchung, vor allem hinsichtlich der Reductionsproducte des Ketopentens.

#### I. Derivate des Cyclopentans.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der bewährten Methode<sup>2)</sup> gewonnen und das Ketopenten zum Pentamethenylalkohol reducirt. Da bisher von diesem Körper kein krystallisirtes Derivat existirt, habe ich zu seiner Charakterisirung das Phenylurethan des Cyclopentanols,  $C_5H_9.O.CO.NH.C_6H_5$ , dargestellt. Beim Vermischen der berechneten Mengen des Alkohols

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 309.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 275, 318.

mit Phenylisocyanat erstarrt schon nach kurzer Zeit die ganze Masse unter beträchtlicher Erwärmung. Ueberschüssiges Isocyanat wird durch wenig kalten Alkohol entfernt und dann aus warmem Alkohol umkrystallisirt; farblose Nadeln vom Schmp.  $132.5^{\circ}$

Ber. C 70.24, H 7.32, N 6.83.

Gef. » 70.33, » 7.56, » 7.20.

Bei der Gewinnung des Cyclopentens,  $C_5H_8$ , wurde nur insofern eine Abweichung gegenüber den Angaben von Gärtner<sup>1)</sup> vorgenommen, als an Stelle des Jodürs das Bromür,  $C_5H_9.Br$ , aus dem Pentamethenylalkohol dargestellt und der Reaction mit alkoholischem Kali unterworfen wurde. Weitaus das Hauptproduct bildete auch hier das Pentamethenylen oder Cyclopenten,  $C_5H_8$ , vom Sdp.  $45-46^{\circ}$ , doch gelang es, in ganz geringer Quantität noch ein Nebenproduct, den

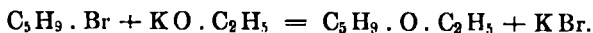
Pentamethenyl-äthyl-äther,  $C_5H_9.O.C_2H_5$ ,

aus dem zwischen  $50$  und  $130^{\circ}$  siedenden Nachlauf zu isoliren. Durch mehrmaliges Fractioniren reicherte sich die Hauptmenge bei  $120-128^{\circ}$  an und konnte durch wiederholtes Behandeln mit festem Kaliumhydroxyd und metallischem Natrium von noch beigemengtem Bromür und Kohlenwasserstoff,  $C_5H_8$ , befreit werden. Die farblose, rein ätherartig riechende Flüssigkeit siedete bei  $126-127^{\circ}$  und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. C 73.68, H 12.28.

Gef. » 73.41, 73.40, » 12.09, 12.34.

Hier hat das alkoholische Kali also theilweise als Kaliumäthylat gewirkt, wie das schon öfter beobachtet wurde.



Das Cyclopenten,  $C_5H_8$ , lieferte bei der Addition von Brom das Dibromcyclopentan,  $C_5H_8Br_2$ , von Gärtner.

Das Cyclopentandiol,  $C_5H_8(OH)_2$ ,

konnte in mässiger Ausbeute (ca. 40 pCt. der Theorie) aus dem Dibromür durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung, Eindampfen im Vacuum zur Trockne und Extraction des Rückstandes mit Alkohol gewonnen werden. Beim Abdestilliren des letzteren hinterblieb ein braunes Oel, welches zwischen  $225-227^{\circ}$  fast vollständig überging und im Kühler zu einer durchscheinenden, weissen, festen Masse erstarrte. Die Substanz erwies sich als ausserordentlich hygroskopisch, sodass an ein Umkrystallisiren nicht zu denken war. Zur Analyse musste sie deshalb unter möglichstem Luftabschluss direct in's Verbrennungsschiffchen hineindestillirt werden:

Ber. C 58.82, H 9.80.

Gef. » 58.83, 58.85, » 9.70, 9.67.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 331.

Der Siedepunkt lag bei 226.5—227°. Doch ist es besser, die Destillation im luftverdünnten Raume vorzunehmen, da unter gewöhnlichem Druck stets geringe Zersetzung unter Bildung höher siedender Producte eintritt. Sdp. 126.5—127.5° bei 12 mm. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde die Substanz im Vacuum gleich in ein dünnes Röhrchen destillirt und dieses sofort zugeschmolzen. Schmp. 48—49.5°. Das Cyclopentandiol ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und besitzt süssen Geschmack, jedoch in geringerem Grade, als Aethylenglykol.

Versuche, ob bei dieser Reaction als Nebenproduct der doppelt-ungesättigte Kohlenwasserstoff Cyclopentadien,  $C_5H_6$ , aus dem Dibromür entsteht, ergaben ein negatives Resultat.

Das Diacetat des Cyclopentandiols,  $C_5H_8(O.COCH_3)_2$ , wurde durch Erhitzen des Glykols mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid erhalten.

Farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit von schwachem Estergeruch, welche bei  $-18^\circ$  noch nicht erstarrt und bei 224—226° siedet.

Ber. C 58.06, H 7.53.  
Gef. » 57.80, 57.67, » 7.27, 7.39.

Das Diurethan,  $C_5H_8(O.CO.NH.C_6H_5)_2$ , bildet sich leicht beim Erwärmen der berechneten Mengen des Glykols mit Phenylisocyanat im Wasserbad. Durch Waschen mit Alkohol und Aether, in denen es ebenso wie in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich ist, kann es gereinigt werden; aus viel heissem Benzol umkrystallisirt, scheidet es sich in mikroskopisch feinen weissen Nadeln ab, welche bei 211—212° schmelzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

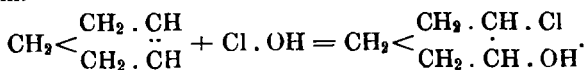
Ber. C 67.06, H 5.88, N 8.24.  
Gef. » 66.72, 66.95, » 6.15, 6.10, » 8.40, 8.49.

2-Chlorcyclopentanol(1),  $C_5H_8 < \begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix}$ .

a) aus dem Glykol  $C_5H_8(OH)_2$ . Die Ueberführung in das Chlorhydrin wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das auf 170—190° erhitzte Glykol bewerkstelligt, das überdestillirte Oel mit Wasserdampf abgetrieben und dem Destillat mit Aether entzogen. Beim Fractioniren ging die Hauptmenge unter 13 mm Druck bei 78° über, doch ergab die Analyse 1 pCt. zu wenig Chlor. Dies konnte nur an einer Verunreinigung durch Glykol liegen und in der That gelang es, durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Fractioniren im Vacuum den Chlorgehalt zu erhöhen (auf 28.76 pCt.), ohne jedoch den theoretischen Werth (29.46 pCt.) vollkommen zu erreichen.

Farblose, gegen Licht vollkommen beständige, ziemlich dicke Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch; Sdp. 81—82° bei 15.5 mm.

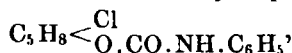
Dieselbe Verbindung musste auf einfacherem Wege durch Addition von unterchloriger Säure an das Cyclopenten zu erhalten sein.



b) aus dem Cyclopenten: Die Reaction wurde mit wässrigen Lösungen von unterchloriger Säure, deren Gehalt von 1.3—2.4 pCt. HOCl schwankte, unter guter Kühlung und möglichstem Abschluss von Licht vorgenommen, da man sonst stets höher chlorirte Nebenproducte erhält; der Chlorgehalt der einmal destillirten Producte wechselte bei den verschiedenen Darstellungen von 30.88—29.98 pCt. Chlor. Nach oftmals wiederholter, fractionirter Destillation im Vacuum ging der reinste Antheil unter 12.5 mm bei 79° über und unterschied sich nicht merklich von dem aus Glykol dargestellten Chlorhydrin.

Ber. Cl 29.46. Gef. Cl 29.87, 29.81.

Das Phenylurethan des Chlorcyclopentanol's,



entsteht beim Erwärmen des Chlorhydrins mit Phenylisocyanat im Wasserbad. Die dunkelbraun gefärbte Krystallmasse ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, ausser in Lignoïn; nur aus Methylalkohol kann es einigermaassen umkrystallisirt werden; auch durch fractionirte Fällung der Chloroformlösung mit Petroläther, wobei zunächst die braunen Verunreinigungen entfernt werden, wurden schliesslich fast rein weisse Nadeln vom Schmp. 107—108° erhalten.

Ber. C 60.13, H 5.85, N 5.85, Cl 14.82.

Gef. » 60.32, » 6.23, » 6.33, » 14.62.

Cyclopentenoxyd,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ .

Erhitzt man das Chlorhydrin mit einer möglichst concentrirten Lösung von Kaliumhydroxyd (16 g) in (4 g) Wasser im Oelbad, so destillirt bald zwischen 90 und 95° ein Gemisch von Wasser und Oel über, welches durch Trocknen mit Kaliumcarbonat und nochmaliges Fractioniren bald auf den constanten Sdp. 102° gebracht werden kann. Die Substanz war chlorfrei und ergab bei der Analyse die für Cyclopentenoxyd,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ , berechneten Werthe:

Ber. C 71.43, H 9.52.

Gef. » 71.00, 70.96, » 9.39, 9.57.

Sie ist eine dünne, farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser nicht mischt, sondern darauf schwimmt; mit Lösungen von Chlormagnesium erzeugt sie, ebenso wie das Aethylen-

oxyd,  $C_2H_4O$ , nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag und erweist sich auch sonst durch ihr Verhalten gegen additionsfähige Reagentien diesem Körper vollkommen analog. Die Tendenz zur Ringsprengung scheint sogar noch grösser zu sein, denn während Aethylenoxyd sich mit wässriger Salzsäure erst beim Erwärmen oder nach längerem Stehen vollständig umsetzt<sup>1)</sup>, tritt beim Cyclopentenoxyd die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst bei  $-18^\circ$ , augenblicklich unter starker Erhitzung ein. Theoretisch lässt sich diese grössere Spannung auch voraussehen, da die Kohlenstoffatome des dreigliedrigen Ringes zugleich Glieder des Pentamethenringes und dadurch jedenfalls in ihrer Lage fixirt sind, also nicht mehr die freie Beweglichkeit besitzen wie beim Aethylenoxyd.

Zur Darstellung des

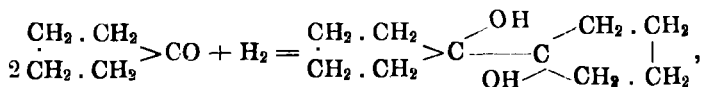
#### Chlorcyclopentanol aus dem Cyclopentenoxyd

wurden die Ingredientien (concentrirte Salzsäure) vor ihrer Vermischung auf  $-18^\circ$  abgekühlt. Die Ausbeute beträgt dann ca. 87 pCt. der Theorie. Der Sdp. des Oeles lag unter 19.5 mm Druck bei  $86-87^\circ$ .

Ber. Cl 29.46. Gef. Cl 28.90.

#### II. Derivate des Dipentamethenyls.

Schon Gärtner<sup>2)</sup> hatte versucht, aus den bei der Reduction des Ketopentens erhaltenen Nachläufen das Pinakon,  $C_{10}H_{18}O_2$ ,



zu isoliren, jedoch ohne Erfolg, da bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Wasserabspaltung eintrat. Ich habe deshalb schon bei der Darstellung des Pentamethenylalkohols jede starke Erhitzung möglichst vermieden und die Destillation, sobald der Alkohol  $C_5H_9.OH$  vollständig übergegangen war, gleich im Vacuum weiter fortgesetzt. Die Oele siedeten zwischen  $60$  und  $160^\circ$  bei 17 mm; Fraction  $130-160^\circ$  erstarrte bald zu einem dicken Krystallbrei; dann trat gegen  $200^\circ$  Zersetzung ein und im Destillationskolben hinterblieb ein schwarzer, harziger Rückstand, aus dem noch ein Pinakonanhydrid isolirt werden konnte.

#### Das Pinakon, $C_{10}H_{18}O_2$ ,

konnte aus Fraction  $130-160^\circ$  leicht in reinem Zustande gewonnen werden; die Ausbeute war jedoch minimal: 14 g aus ca. 1.5 kg Ketopenten. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von (1 Volum)

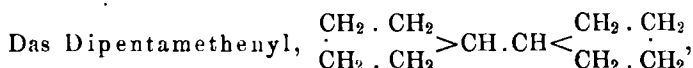
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 116, 249.

<sup>2)</sup> Dissertation, Leipzig 1892.

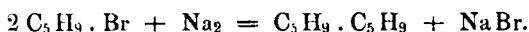
Benzol und (2 Volumen) Petroläther scheidet es sich in kleinen, farblosen, glänzenden Pyramiden vom Schmp.  $106.5-108^{\circ}$  ab; sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, ausser Ligroin.

Ber. C 70.59, H 10.69.  
Gef. » 70.39, 70.46, » 10.48, 10.63.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung nach der Siedepunktmethode von Beckmann ergab in ätherischer Lösung 158.2 und 162.3 statt 170.



der dem Pinakon zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff, wurde aus Bromcyclopentan in ätherischer Lösung durch Natrium nach der Fittig-Würtz'schen Methode bereitet:



Es stellt ein dünnes, farbloses, angenehm riechendes Oel vom Sdp.  $189-191^{\circ}$  dar. (Thermometer bis  $167^{\circ}$  im Dampf.)

Ber. C 86.96, H 13.04.  
Gef. » 86.41, 86.36, » 12.93, 12.98.

#### Anhydrid des Pinakons, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (?).

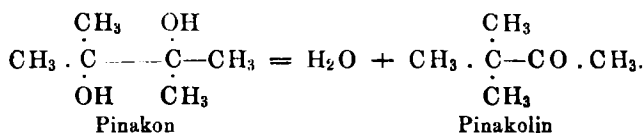
Der schwarze Destillationsrückstand, welcher bei der Gewinnung des Pinakons übrig geblieben war, wurde in warmem Alkohol gelöst und schied dann beim Erkalten nach einigen Tagen einen schmutziggelben, festen Körper ab, welcher aus heissem Benzol in glänzend weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmp.  $161.3-162.3^{\circ}$  krystallisirte. Ausbeute: 0.5 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ . Ber. C 78.94, H 10.53.  
Gef. » 78.57, 78.43, » 10.52, 10.52.

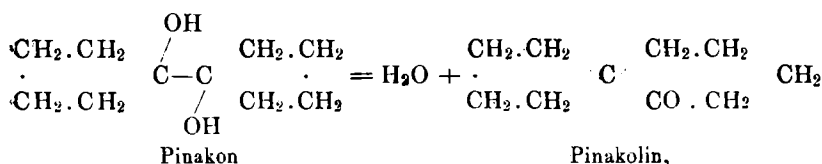
Die Analyse stimmte also auf die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , doch kann es bei dem hohen Schmelz- und Siede-Punkt (bei  $200^{\circ}$  im Vacuum noch nicht flüchtig) des Körpers kaum zweifelhaft sein, dass ihm mindestens das doppelte Molekulargewicht zukommt.

#### Das Pinakolin, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ .

Es war kaum zu erwarten, dass das Pinakon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , sich gegen verdünnte Schwefelsäure ähnlich verhalten würde, wie das einfachste Pinakon des Acetons, welches sich bekanntlich in Pinakolin umlagert:



Denn bei dem Pinakon des Ketopentens müsste sich hierbei ein Fünfring aufspalten und in einen sechsgliedrigen übergeben:



was mit der Spannungstheorie in Widerspruch stände, da gerade die fünfgliedrigen, gesättigten, carbocyclischen Systeme die beständigsten sein sollen. Thatsächlich findet die Umlagerung aber statt. Erwärmt man das Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure, so trübt sich die Flüssigkeit und auf der Oberfläche scheidet sich ein gelbes Oel ab, während die Pinakonkrystalle verschwinden. Durch Destillation kann der neue Körper in reinem Zustand gewonnen werden; er siedet unter gewöhnlichem Druck bei 225 — 227°, doch tritt hierbei anscheinend geringe Zersetzung ein, sodass es besser ist, im Vacuum zu fractioniren; unter 19.5 mm geht dann gleich beim ersten Destilliren das gesammte Rohproduct innerhalb 3° über, 105 — 108°. Die Analyse ergab die für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O berechneten Werthe:

Ber. C 78.94, H 10.53.  
 Gef. » 78.84, 78.95, » 10.55, 10.54.

Das schwach gelb gefärbte, ziemlich dicke Oel riecht intensiv nach Pfefferminz, ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich und mit Wasserdampf flüchtig. Kaliumpermanganat wie Brom werden von ihm entfärbt, letzteres unter gleichzeitiger Entbindung von Bromwasserstoff. Dass ihm trotzdem die angenommene Formel eines Pinakolins zukommt, konnte erwiesen werden durch seine Fähigkeit, mit Hydroxylamin quantitativ ein Oxim zu liefern, und durch sein Verhalten bei der Oxydation.

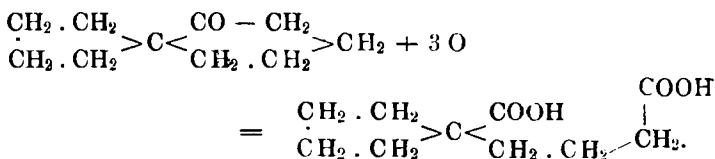
#### Das Oxim des Pinakolins, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>:NOH,

wurde in wässrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin durch Zusatz von Sodalösung dargestellt; beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich auf der Oberfläche ein Oel von eigenthümlichem Geruch ab, welches in der Kälte bald erstarrt. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Substanz ist in Wasser nicht, in allen organischen Solventien sehr leicht löslich, sodass sie nur aus verdünntem, ca. 40—50° warmem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Rein weisse, sechseckige, schimmernde Blättchen und Prismen, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, ca. 55—60°. (Gemisch stereoisomerer Formen?) Die Analyse ergab für das Oxim stimmende Zahlen:

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>:N.OH. Ber. C 71.86, H 10.18, N 8.38.  
 Gef. » 72.01, » 10.32, » 8.14, 8.48.

## Oxydation des Pinakolins.

War die angenommene Constitutionsformel des Pinakolins richtig, so musste die Oxydation glatt zu einer zweibasischen Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt,  $C_{10}H_{16}O_4$ , führen, während alle übrigen denkbaren Formeln, welche noch das Kohlenstoffskelett des Pinakons enthalten, viel niedriger molekulare Säuren, vor allem Glutarsäure, liefern müssten.



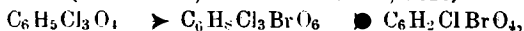
Die Oxydation wurde mit heisser Salpetersäure <sup>1)</sup> vorgenommen und gab neben geringen Mengen Kohlensäure 6 g eines Säuregemisches (statt 6.8 g berechnet), aus dem sich mit wenig Wasser ca. 1 g einer leicht löslichen Säure extrahiren liess, die sich als Bernsteinsäure erwies. Der übrige, schwer lösliche Theil bildete ein dickes, gelbes Oel, welches nicht erstarren wollte, und wurde deshalb in das unlösliche Silbersalz übergeführt und letzteres durch Auswaschen mit Alkohol und Aether gereinigt. Die Analyse ergab die für  $C_{10}H_{14}O_4Ag_2$  erwarteten Werthe:

Ber. C 28.99,	H 3.38,	Ag 52.17.
Gef. » 28.52, 28.52,	» 3.34, 3.35,	» 52.38, 52.13.

Es kann somit keinem Zweifel mehr unterliegen, dass dem Pinakolin wirklich die aufgestellte Formel zukommt; hier liegt also der erste klare und einfache Fall<sup>2)</sup> der Umwandlung eines fünfgliedrigen Kohlenstoffringes in einen sechsgliedrigen vor, analog der in der heterocyclischen Reihe schon lange bekannten Ueberführung des Pyrrolkaliums durch Chloroform in  $\beta$ -Chlorpyridin. Bei den isocyclischen Verbindungen war bisher nur der entgegengesetzte Vorgang beobachtet [Oxydation von Brenzcatechin zu Hexachlorcyclopentenoxy-carbonsäure<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 315.

<sup>2)</sup> F. Tiemann und R. Schmidt (diese Berichte 30, 32) haben für Pulegon und Isopulegon Formeln angenommen, welche eine solche Ring-erweiterung bei dem Uebergang des letzteren in ersteres voraussetzen, doch entbehrt diese rein theoretische Vermuthung bisher noch eines experimentellen Beweises. — Die Ueberführung der Trichlorcyclopentendioxy-carbonsäure in die Chlorbromanilsäure (Hantzsch, diese Berichte 22, 2828):



ist eine ziemlich gewaltsame Reaction, welche sich, wie Hantzsch selbst sagt, „nur schwer und gezwungen auf rationelle Weise formuliren und erklären lässt“, zumal da die Constitution des entstehenden Zwischenproductes  $C_6H_5Cl_3BrO_6$  nicht mit absoluter Sicherheit erwiesen ist.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 2719.



und Reduction von Hexamethylenderivaten zu Methylpentamethen<sup>1)</sup>] und der scheinbare Widerspruch mit der Spannungstheorie lässt sich wohl nur durch die Annahme erklären, dass die Tendenz des Sauerstoffes, sich doppelt mit einem Kohlenstoffatom zu verbinden, die Differenz in den Spannungsverhältnissen überwiegt.

### 318. C. Paal und F. Härtel: Beiträge zur Kenntniss der sterischen Hinderung chemischer Reactionen.

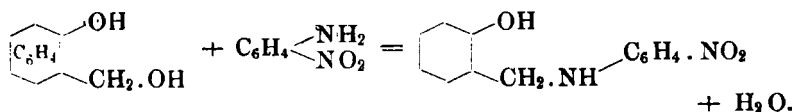
#### II. Ueber *o*-Oxybenzylbasen.

[Mittheilung aus dem pharmaceut.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Juli.)

In der ersten Mittheilung<sup>2)</sup> des Einen von uns und C. Benker wurde gezeigt, dass das *p*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin, ebenso wie das schon früher von C. Paal und G. Kramschroder dargestellte *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin<sup>3)</sup> nicht im Stande ist, Acetylderivate zu liefern, während sich die entsprechenden *m*- und *p*-substituirten Nitrobenzyl-nitraniline glatt in Formyl- und Acetyl-Verbindungen überführen lassen.

Im Anschlusse an diese Versuche berichten wir nachstehend über die Darstellung der drei *o*-Oxybenzyl-nitraniline und ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Vor einigen Jahren fand der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Senninger<sup>4)</sup> eine bequeme Methode zur Darstellung *o*-oxybenzylirter aromatischer Amine, die auf der Condensation des *o*-Oxybenzylalkohols (Saligenin) mit primären aromatischen Aminen beruht. Nach diesem Verfahren stellten wir die drei *o*-Oxybenzyl-nitraniline dar:



Die schon früher von O. Fischer und O. Emmerich<sup>5)</sup> beschriebene Methode: Reduction der aus Salicylaldehyd und primären aromatischen Aminen entstehenden *o*-Oxybenzylidenbasen war in unserem Falle nicht anwendbar, weil bei der Reduction jedenfalls auch die Nitrogruppe in Mitleidenschaft gezogen worden wäre.

Auf Grund der bei den *o*- und *p*-nitrobenzylirten Nitranilinen gemachten Erfahrungen war zu erwarten, dass sich *o*-Oxybenzyl-*m*- und *p*-Nitranilin gegen Essigsäureanhydrid normal verhalten, d. h. dass

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1225.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1251.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 1799.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 54, 265.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 241, 343.