

Stabile Ester.

Zimtsäure-	M_C	M_D	M_{F-C}	$M_{G'-C}$
Methylester	+3.14 (+1.94)	+3.37 (+2.08)	+1.06 (+ 96 %)	+1.93 (+111 %)
Äthylester	+3.43 (+1.94)	+3.69 (+2.10)	+1.08 (+ 92 %)	+1.96 (+105 %)
Athyl-cumarsäure-				
Methylester	+4.42 (+2.14)	+4.81 (+2.33)	+1.72 (+139 %)	+3.23 (+162 %)

Labile Ester.

Allo-zimtsäure-	M_C	M_D	M_{F-C}	$M_{G'-C}$
Methylester	+2.32 (+1.43)	+2.46 (+1.52)	+0.74 (+ 67 %)	+1.33 (+ 76 %)
Äthylester	+2.39 (+1.36)	+2.56 (+1.45)	+0.74 (+ 63 %)	+1.33 (+ 72 %)
Äthyl-cumarinsäure-				
Methylester	+3.09 (+1.50)	+3.34 (+1.62)	+1.13 (+ 91 %)	— —

Die Unterschiede zwischen den *trans*- und *cis*-Verbindungen sind also bei den Oxalkylsäuren noch erheblich größer als bei der nicht substituierten Säure. Es wäre von Interesse, das noch etwas dürftige Material über die optischen Verschiedenheiten von Stereoisomeren zu vervollständigen.

Die Daten über Löslichkeiten sind von Hrn. cand. Wallasch fast selbständig bestimmt worden; auch bei den letzten thermischen Bestimmungen half er uns mit Umsicht und Geschick. Wir möchten ihm für seine sachverständige Hilfe auch an dieser Stelle danken.

Greifswald und Rostock, Dezember 1912.

44. Gustav Heller: Über die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf *p*-Nitro-benzaldehyd.

[Mitteil. aus dem Laborat. für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 11. Januar 1913.)

Die Einwirkung von Blausäure auf aromatische Aldehyde führt nicht immer zur Bildung von Oxy-nitrilen, denn schon beim Benzaldehyd vermögen Substituenten die Fähigkeit zur Addition zu erschweren oder ganz aufzuheben. Beim *o*-Nitro-benzaldehyd erfolgt der Zusammenschluß mit Cyanwasserstoff nur mit Hilfe von Bisulfit und in konzentrierter Lösung¹⁾.

Beim *p*-Nitro-benzaldehyd gelangt man zum Ziele, wenn man ihn in Eisessig suspendiert und mit einer konzentrierten Cyankaliumlösung mehrere Stunden schüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Durch

¹⁾ G. Heller, B. 37, 948 [1904]: 39, 2336 [1906].

Verdünnen mit Wasser läßt sich dann die Substanz, allerdings nicht ganz rein, ausfällen. Bemerkenswert ist die große Empfindlichkeit des *p*-Nitro-mandelsäurenitrils gegen Alkalien, die schon beim Behandeln mit Sodalösung sich bemerkbar macht und stets mit Blausäureabspaltung verbunden ist. Beim *o*-Nitro-mandelsäurenitril wird die glatteste Umsetzung durch alkoholisches Ammoniak bewirkt, wobei unter Sauerstoffwanderung *o*-Nitroso-benzoesäure entsteht¹⁾. Am besten kommt man hier mit verdünnter Natronlauge zum Ziele und es läßt sich dann die *p*-Nitroso-benzoesäure isolieren, welche aber durch *p*-Nitro- und *p*-Azoxy-benzoesäure verunreinigt ist. Auch organische Basen, wie Anilin, wirken auf *p*-Nitro-mandelsäurenitril sehr lebhaft ein, doch scheint die Reaktion recht kompliziert zu sein, da verschiedene Substanzen entstehen. Dies stimmt zu den Beobachtungen von Everest und Hamilton²⁾, welche fanden, daß beim Erhitzen von Mandelsäurenitril mit Anilin mehrere Verbindungen sich bilden, wie Dibenzoyl-dianilino-stilben, 1.2.4.5-Tetraphenyl-glyoxalin und andere Substanzen.

Vom Nitril gelangt man durch Verseifen mit konzentrierter Salzsäure zur *p*-Nitro-mandelsäure, die schon von C. Engler und Zielke³⁾ erhalten worden ist. Die Säure wurde eingehender untersucht und zwar hauptsächlich ihre Überführbarkeit in *p*-Aminomandelsäure und die Möglichkeit der Anhydrisierung derselben zu einem dem Dioxindol entsprechenden inneren Anhydrid. Das Problem, derartige der *para*-Reihe angehörende Substanzen darzustellen, ist neuerdings wieder in den Vordergrund getreten, nachdem J. v. Braun⁴⁾ Mitteilungen über die Gewinnung von *p*-Dihydro-indol und *p*-Indol gemacht hat. Hierzu ist zu bemerken, daß eine dahin gehörige Verbindung schon von G. Heller und W. Tischner⁵⁾ erhalten worden ist, die zugleich zeigt, wie gering die Tendenz ist, derartige Substanzen durch Anhydrisierung von *p*-Amino-carbonsäuren entstehen zu lassen.

Während *o*-Amino-benzoesäure beim Benzoylieren sowohl in Pyridin, wie in Sodalösung direkt in das Anhydrid der Benzoyl-anthranilsäure übergeht⁶⁾, wird die [*p*-Benzoyl-amino]-benzoesäure erst durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein ringförmiges Produkt ohne Wasserabspaltung übergeführt. Dieselbe Substanz wird auch, wie jetzt

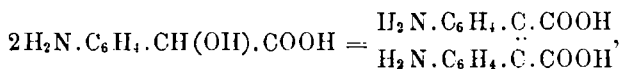
¹⁾ G. Heller, B. **39**, 2338 [1906]; **43**, 2894 [1910].

²⁾ Soc. **588**, 1752 [1912]. ³⁾ B. **22**, 205 [1889]. ⁴⁾ B. **45**, 1274 [1912].

⁵⁾ B. **43**, 2576, 2578 [1910].

⁶⁾ G. Heller und G. Fiesselmann, A. **324**, 133 [1902]; siehe auch B. **43**, 2574 [1910].

gefunden wurde, durch Benzoylieren von *p*-Amino-benzoesäure in Soda-lösung erhalten, nicht aber in Pyridin. Die *p*-Amino-mandelsäure, deren Isolierung gelang, zeigt keine Neigung zur Bildung eines Anhydrids schon aus dem Grunde, weil die CH(OH)-Gruppe Wasser abspaltet. Bemerkenswerterweise bildet sich nun hierbei nicht eine Diamino-stilben-dicarbonssäure nach folgendem Schema:



denn diese Verbindung ist früher erhalten worden¹⁾ und zeigt ganz andere Eigenschaften, wie denn überhaupt durch Anhydrisierung aus den Nitro- oder Amino-mandelsäuren die Stilben-dicarbonssäuren nicht entstehen. Aus der *p*-Amino-mandelsäure bildet sich bei der Wasserabspaltung ein offenbar höher molekulares Produkt, welches aber noch eine Amino-carbonsäure ist.

Wir haben dann versucht, die innere Anhydrisierung dadurch zu erreichen, daß die *p*-Nitro-mandelsäure benzoyliert wurde, um mit der entsprechenden Aminosäure die Kondensation auszuführen. Die Reduktion war aber ohne Abspaltung von Benzoesäure nicht möglich. Schließlich führte dieselbe Erscheinung, welche bei der Benzoylierung der Anthranilsäure zu Benzoylanthranil auftritt und einer besonderen Reaktionsschwingung²⁾ zuzuschreiben ist, zum Ziele und lieferte eine Substanz, die als *p*-*N*-Benzoyl-dioxindol (IV, S. 290) anzusehen ist. Leider ist es nicht gelungen, die Verbindung in reinem Zustande zu erhalten; sie ist nur krystallinisch, und da auch die isomere Verbindung der *ortho*-Reihe³⁾ bisher nicht bekannt ist, war es nicht möglich

¹⁾ A. 332, 282 [1904].

²⁾ A. 332, 286 [1904]; Z. Ang. 20, 1693 [1907]; B. 39, 2342 [1906].

³⁾ Die Benzoylierung des Dioxindols verläuft in anderer Weise (G. Heller, B. 37, 947 [1904]; 39, 2338 [1906]) und auch durch Reduktion von Benzoylisatin konnte die Substanz nicht erhalten werden. Das dabei entstehende Dibenzoylisatyl (B. 37, 945 [1904]) schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin bei 197–198° und gab bei der weiteren Reduktion kein einheitliches Produkt. Es ist übrigens in Betracht zu ziehen, daß die Substanz *n*-Benzoyl-dioxindol sein könnte, was durch Analyse wegen zu geringer Differenz der Zahlen und durch Molekulargewichtsbestimmung infolge der Schwerlöslichkeit sich nicht bestimmen ließ, doch spricht die leichte Oxydierbarkeit mit Essigsäure und Bichromat in Acetonlösung zu Benzoylisatin dagegen, da Dioxindol unter diesen Bedingungen nicht oxydiert wird.

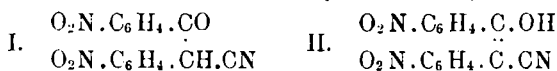
Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, daß die kürzlich von M. Kohn und A. Klein (M. 33, 584 [1912]) angenommene Formel von Isatyl wohl erst dann diskutiert werden kann, wenn sich der Tetraacetylkörper durch Alkali auch leicht spalten läßt, worüber Angaben fehlen.

zu konstatieren, ob die auffallende Übereinstimmung in den Schmelzpunkten der *ortho*- und *para*-Verbindungen sich hier wiederfindet. Immerhin kann man wohl behaupten, daß *N*-Benzoyl-dioxindol gleich den übrigen Dioxindolderivaten eine gut kristallisierte Substanz sein wird.

Zu erwähnen ist, daß unter anderen Reduktionsbedingungen aus der *p*-Nitro-mandelsäure *p*-Azoxy-mandelsäure und bei stärkerer Reduktion [*p*-Amino-phenyl]-essigsäure entsteht.

Durch Oxydation mit Permanganat geht die *p*-Nitro-mandelsäure nicht wie die *ortho*-Verbindung¹⁾ wenigstens zum Teil in die *p*-Nitrophenyl-glyoxylsäure über, sondern liefert lediglich *p*-Nitro-benzoesäure.

Eine weitere Reaktion erfolgt, wenn man bei der Bereitung des *p*-Nitro-mandelsäurenitrils nach erfolgter Lösung den Ansatz noch länger stehen läßt. Es scheidet sich dann allmählich eine schwach gelbe, schwer lösliche Verbindung ab, die nach der Analyse aus zwei Molekülen *p*-Nitro-mandelsäurenitril durch Abspaltung von einem Molekül Blausäure und einem Molekül Wasser entsteht und sich aus *p*-Nitro-mandelsäurenitril und unverändertem *p*-Nitro-benzaldehyd bildet, wie der Versuch ergab. Für die Substanz kommt wohl nur die Formel eines *p,p*-Dinitro-desoxybenzoin-cyanids (I)



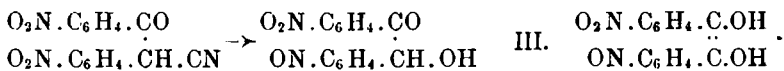
in Betracht. Das isomere Symbol (II) ist ausgeschlossen, da die Verbindung gegen acylierende Mittel sehr indifferent ist und auch keine Reaktion mit Eisenchlorid gibt. Das Cyanid ist ein Derivat des von H. Walter²⁾ dargestellten Cyan-desoxybenzoin von der Formel, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches ebenfalls von Natronlauge und Soda sehr leicht gelöst und allmählich in Benzoesäure und Benzylecyanid gespalten wird; diese Empfindlichkeit ist hier in erhöhtem Maße vorhanden und zugleich macht sich die bei *p*-Nitro-toluol und ähnlichen Substanzen häufig beobachtete Sauerstoffübertragung sehr energisch geltend, wodurch die Kohlenstoffbindung noch leichter lösbar wird; zwar wird die Verbindung bei vorsichtiger Behandlung mit Bicarbonat oder Soda in der Kälte ohne Veränderung in ein schwer lösliches Natriumsalz verwandelt, aber beim Erwärmen mit Natronlauge erfolgt unter Ablösung von Sauerstoff die Bildung von *p*-Azoxy-benzoesäure. (Die Reaktion erfolgt nicht glatt und der Verbleib des Sauerstoffs läßt sich nicht genau kontrollieren.)

¹⁾ B. 44, 2418 [1911].

²⁾ J. pr. [4] 55, 305 [1897].

Bei dieser Umsetzung kann ein Zwischenprodukt isoliert werden, wenn man das Cyanid vorsichtig mit verdünntem Alkali in der Kälte behandelt. Es wird dann auch Blausäure herausgenommen und eine Verbindung von der Bruttoformel $C_{14}H_{10}O_3N_2$ erhalten, die also von der Ausgangssubstanz sich so ableitet, daß CN gegen OH ausgetauscht ist, aber auch schon ein Sauerstoffatom entfernt ist. Dieses bildet neben undefinierbaren Produkten *p*-Nitro-benzoessäure.

Die Verbindung verhält sich bei der Oxydation und Reduktion genau so wie Dinitro-desoxybenzoin-cyanid, gibt bei der Behandlung mit Salpetersäure *p*-Nitro-benzoessäure, bei der Reduktion ganz glatt *p*-Amino-benzoessäure. Diese Umsetzung ist sehr auffallend, da hier Sauerstoff-Übertragung auf die Seitenkette trotz der Wasserstoff-Zufuhr stattfindet; sie scheint bei *p*-Nitro-Verbindungen noch nicht beobachtet zu sein, wohl aber in der *ortho*-Reihe bei der Bildung von *o,o*-Diamino-benzophenon durch Reduktion von Dinitro-diphenylmethan¹⁾. Die Substanz muß demnach dasselbe Skelett enthalten, wie die Ausgangssubstanz, da ferner die Ablösung eines Sauerstoffatoms aus einer Nitrogruppe unter Bildung einer Nitrosogruppe nicht allzu selten ist²⁾ (wobei allerdings der Unterschied vorhanden ist, daß hier der Sauerstoff nicht im Molekül verbleibt), so dürfte bei der Bildung der Verbindung zunächst folgende Umformung stattgefunden haben:



Nun zeigt aber die Substanz eine Reaktion, die hierzu nicht stimmt, nämlich eine sehr lebhaftete rote Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung, und sie muß deshalb das durch Wasserstoffverschiebung entstandene Isomere (III) sein. Der durch das Vorhandensein zweier verschiedener Substituenten verursachte unsymmetrische Bau des Moleküls begünstigt wahrscheinlich diese Umlagerung und Bildung eines Stilbendiols, einer Körperklasse, welche bisher nur in Form von Diacyl-Verbindungen isoliert werden konnte³⁾. Die Substanz ist sehr labil und hat sich nicht glatt acetylieren lassen; es entsteht anscheinend ein Gemisch von Mono- und Diacetat, wohl infolge partieller Benzoinumlagerung; auch läßt sich die alkalische Lösung benzoylieren, wobei vorzugsweise zwei Benzoylgruppen in das Molekül eintreten. (In Betracht zu ziehen wäre noch die Formel ohne Sauerstoffübertragung, $O_2N.C_6H_4.C.OH$ \rightarrow $O_2N.C_6H_4.CH$). Sie ist die Enolform eines

¹⁾ Staedel und Bertram, J. pr. [2] 65, 131 [1902].

²⁾ Vergl. B. 28, 1535 [1895]; 32, 2876, 3528 [1899].

³⁾ Vergl. A. 306, 142 [1899]; 308, 289 [1899]; Beilstein, Erg.-B. II, 716.

Desoxybenzoin, welche aber noch nicht beobachtet worden ist; sie müßte entweder durch einen Reduktionsprozeß entstehen, der durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge und bei Gegenwart von Nitrogruppen sehr viel unwahrscheinlicher ist, als die Sauerstoffübertragung, oder wenigstens unter gleichzeitiger Bildung von Dinitrobenzil, welches aber nicht nachzuweisen war. Außerdem spricht die starke Acidität der Substanz, welche sich schon in essigsauerm Natrium löst, gegen ein Desoxybenzoin, sowie der Eintritt von zwei Acylgruppen (vergl. auch die abweichenden Eigenschaften der Dinitrodesoxybenzoin Golubews.) Von Alkali wird die Verbindung beim Erwärmen nicht vollständig in die isomere *p*-Azoxy-benzoesäure übergeführt. Es sei noch darauf hingewiesen, daß beim Cyandesoxybenzoin der Austausch von Cyan gegen Hydroxyl, also der Übergang in Benzoin, sich nicht durchführen läßt.

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von Otto Fritsch.)

p-Nitro-mandelsäurenitril, $O_2N.C_6H_4.CH(OH).CN$.

Ein Molekül fein gepulverten *p*-Nitro-benzaldehyds wurde in der vierfachen Menge Eisessig suspendiert und eine Lösung von etwas mehr als ein Molekül Cyankalium in der doppelten Menge Wasser unter Eiskühlung langsam zufließen gelassen. Bei andauernder Bewegung in einem Schüttelwerk geht die Masse nach etwa zwei Stunden in Lösung, es wird dann sogleich das 3—4-fache Volumen Wasser hinzugegeben. Beim Stehen scheiden sich schwach gelbe, krystallinische Nadeln ab, welche zweimal aus Benzol umkrystallisiert wurden, wobei Nebenprodukte zurückblieben. Die Substanz kann dann aus Chloroform oder Essigester und Ligroin rein erhalten werden; sie schmilzt bei 109—110° und ist in absolutem Alkohol, Eisessig, Äther, Essigester, Aceton leicht löslich in der Kälte, ebenso in heißem Benzol, sehr schwer in Ligroin.

0.1159 g Sbst.: 0.2308 g CO_2 , 0.0345 g H_2O . — 0.2592 g Sbst.: 36.3 ccm N (18°, 746 mm).

$C_8H_6O_3N_2$. Ber. C 53.93, H 3.37, N 15.73.

Gef. » 54.31, » 3.32, » 15.79.

Die Reduktion des Nitrils mit Zinkstaub und Essigsäure gab keine befriedigenden Resultate. $\frac{1}{2}$ g in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 24 Stunden stehen gelassen und dann in Wasser gegossen, schied beim längeren Stehen *p*-Nitro-mandelsäure ab.

Das Nitril läßt sich durch Lösen in der doppelten Menge Alkohol und Zugabe von alkoholischer Salzsäure leicht in den salzsauren Imidoäther überführen, welcher auf Zugabe von Wasser den

p-Nitro-mandelsäureäthylester von C. Engler und O. Zielke¹⁾ gibt. Nadeln aus Ligroin vom Schmp. 75–76°.

Bezüglich der Einwirkung von Anilin auf *p*-Nitro-mandelsäurenitril, siehe die Dissertation von O. Fritsch.

Verhalten des *p*-Nitro-mandelsäurenitrils gegen Alkali.

p-Nitro-mandelsäurenitril ist gegen alkalische Reagenzien sehr empfindlich. So erfolgt schon Veränderung, wenn die Substanz mit Wasser und Soda übergossen wird. Die Flüssigkeit wird trüb, opalisierend, und riecht bald stark nach Blausäure, doch geht keine einheitliche Reaktion vor sich.

Wird das Nitril in Alkohol gelöst und Bicarbonatlösung oder Kaliumacetat hinzugegeben, so scheidet sich alsbald eine gelbe Substanz ab, die aber recht kompliziert zu sein scheint und sich nicht umkrystallisieren ließ. Faßbare Produkte wurden bei folgenden Versuchen erhalten.

Zu je 0.5 g *p*-Nitro-mandelsäurenitril wurde verdünnte Natronlauge gegeben, wobei die Substanz unter Abspaltung von Blausäure größtenteils in Lösung ging. Die nach dem Filtrieren durch Zugabe von Salzsäure ausgeschiedene gelbe Substanz krystallisierte aus Eisessig und zeigte dann die Eigenschaften der *p*-Nitroso-benzoesäure²⁾.

0.1330 g Sbst.: 0.2702 g CO₂, 0.0409 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 10.3 ccm N (16°, 760 mm).

C₇H₅O₃N. Ber. C 55.63, H 3.31, N 9.27.

Gef. » 55.40, » 3.43, » 9.66.

Wird die ausgeschiedene Rohsäure, statt sie aus Eisessig umzu-krystallisieren, mehrere Male mit heißem Wasser ausgezogen, so läßt sich *p*-Nitro-benzoesäure isolieren, die durch weiteres Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel gereinigt wurde.

Außerdem konnte aus dem in Eisessig unlöslichen Teil durch Ausziehen mit verdünntem Ammoniak das schwer lösliche Ammoniumsalz der *p*-Azoxy-benzoesäure isoliert werden. Die Bildung dieser Substanz ist dadurch erklärt, daß *p*-Nitroso-benzoesäure sehr leicht und glatt durch Erhitzen mit wäßriger Natronlauge in die Azoxyverbindung übergeführt wird, wie ein diesbezüglicher Versuch ergab. Die Lösung scheidet sehr bald das schwer lösliche Natriumsalz der Azoxy-benzoesäure ab.

p-Nitro-mandelsäure, O₂N.C₆H₄.CH(OH).COOH.

Ein Teil *p*-Nitro-mandelsäurenitril wurde mit der sechsfachen Menge 23-prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Lösung und fünf

¹⁾ B. 22, 205 [1889].

²⁾ Fr. J. Alway, B. 37, 334 [1904].

Minuten zum Sieden erhitzt und dann auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft, worauf bei mehrtägigem Stehen die Krystallisation sich vollendete. Die Substanz wurde hierauf in heißes Toluol eingetragen, kurze Zeit unter Zusatz von etwas Tierkohle erwärmt und heiß filtriert. Nach einer zweiten Krystallisation aus demselben Lösungsmittel erhält man die Substanz in verwachsenen Büscheln. Sie ist in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und kaltem Äther sehr leicht, ziemlich leicht auch in Chloroform löslich, schmilzt bei 126—127° und hat die Eigenschaften der von C. Engler und O. Zielke¹⁾ erhaltenen Verbindung.

Beim Erhitzen mit Natronlauge und auch schon mit Soda wird die *p*-Nitro-mandelsäure verändert, wobei nach den Angaben der genannten Autoren *p*-Azoxy-[benzoyl-ameisensäure] entsteht.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat findet keine Acetylierung, sondern nur Bildung des Natriumsalzes statt.

Unter den für die Oxydation der *o*-Nitro-mandelsäure zu *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure maßgebenden Bedingungen²⁾ wurde lediglich *p*-Nitro-benzoesäure erhalten; auch die Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure führte nicht zum Ziel.

Benzoyl-*p*-nitro-mandelsäure, $O_2N.C_6H_4.CH(O.CO.C_6H_5).COOH$.

Die Benzoylierung erfolgt leicht in Pyridinlösung; die durch Ansäuern ausgeschiedene Verbindung wird mit Wasser und Natriumacetat bis zur Lösung erwärmt, durch Zugabe von überschüssigem Natriumacetat das Salz abgeschieden und dieses in derselben Weise umkrystallisiert. Die freie Säure wird auch jetzt nur langsam fest und krystallisiert aus Toluol in gelblichweißen, verwachsenen Prismen, welche bei 185—186° unter geringer Gasentwicklung schmelzen. In den meisten Solvenzien ist die Substanz leicht löslich.

0.1664 g Subst.: 0.3671 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 0.1707 g Subst.: 7 ccm N (16°, 748 mm).

$C_{15}H_{11}O_6N$. Ber. C 59.80, H 3.65, N 4.65.

Gef. » 60.16, » 3.69, » 4.68.

Beim längeren Erhitzen der Verbindung mit Soda, schneller mit freiem Alkali, erfolgt Gelbfärbung, Abspaltung von Benzoesäure und Bildung der unter der Einwirkung von Alkali auf Nitro-mandelsäure entstehenden Verbindung.

Die Benzoylgruppe wurde auch stets abgespalten bei den Versuchen, die Nitrogruppe zu reduzieren, so beim Erhitzen mit Ammoniak und Ferrosulfat, Salzsäure und Zinnchlorür oder Zinkstaub.

¹⁾ B. 22, 205, 208 [1889]. ²⁾ G. Heller, B. 44, 2418 [1911].

p-Azoxy-mandelsäure.

2 g *p*-Nitro-mandelsäure wurden in 15 g 50-prozentiger Essigsäure gelöst und im Verlaufe von 20 Minuten 2 g Zinkstaub unter Wasserkühlung eingetragen. Es wurde dann filtriert, worauf alsbald eine Krystallisation begann. Nach längerem Stehen wurde die Substanz zunächst aus heißem Wasser, dann aus Aceton und Zusatz von Chloroform umkrystallisiert. Sie bildet gelbe Nadeln, die sich auch in Alkali mit gelber Farbe lösen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, in der Hitze auch in Eisessig, Essigester und Xylol, schwer in Chloroform. Sie färbt sich von 190° an dunkel und schrumpft gegen 200° zusammen.

0.1083 g Sbst.: 0.2192 g CO₂. — 0.0889 g Sbst.: 6.5 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₈H₁₄O₇N₂. Ber. C 55.49, N 8.09.

Gef. » 55.20, » 8.25.

Reduktion der *p*-Nitro-mandelsäure zu [*p*-Amino-phenyl]-essigsäure.

0.6 g *p*-Nitromandelsäure wurden in wenig Wasser gelöst, unter Kühlung 2.1 g Zinnchlorür in 5 g konzentrierter Salzsäure langsam hinzugegeben und nach einer halben Stunde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrat konnte nach dem Eindampfen salzsaure [*p*-Amino-phenyl]-essigsäure erhalten werden, die aus Wasser unter Zusatz von rauchender Salzsäure umkrystallisiert, farblose, schief abgeschnittene Stäbchen bildete.

0.1370 g Sbst.: 0.1052 g AgCl.

C₈H₉O₂N, HCl. Ber. Cl 18.91. Gef. Cl 19.00.

Die mittels Natriumacetat isolierte Säure entsprach den Angaben von Bedson¹⁾.

0.1218 g Sbst.: 0.2833 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

C₈H₉O₂N. Ber. C 63.57, H 5.96.

Gef. » 63.43, » 6.09.

p-Amino-mandelsäure, H₂N.C₆H₄.CH(OH).COOH.

5 g *p*-Nitro-mandelsäure wurden in wenig Wasser gelöst, 250 g sechsprözentiges Ammoniak und eine Lösung von 45 g Ferrosulfat hinzugefügt. Die Reduktion beginnt schon bei Zimmertemperatur und wird durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nachdem vom Eisenschlamme abfiltriert worden war, wurde das Filtrat bei einer Temperatur von 40° unter vermindertem Druck bis auf etwa 1/4 des Volumens abdestilliert, dann wurde filtriert und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Nach mehrstündigem Stehen

¹⁾ Soc. 37, 92 [1880].

wurde die *p*-Amino-mandelsäure, die sich in schwach gelben Nadeln abgeschieden hatte, abgesogen und im Vakuum getrocknet. Die Substanz löst sich in warmem Wasser und Eisessig beim Erwärmen und scheidet sich beim Abkühlen wieder ab, in organischen Lösungsmitteln ist sie in der Hitze schwer löslich, was zum Teil durch Kondensation bedingt ist; von verdünnter Salzsäure, Soda und auch Natriumacetat wird sie in der Kälte leicht gelöst. Von 120° ab färbt sich die Verbindung gelb und wird von 200—210° dunkelbraun und zersetzt sich. Sie gibt keine Eisenchloridreaktion. Zur Analyse wurde die Substanz durch Lösen in wenig verdünnter Salzsäure und Zugabe von rauchender Säure unter Eiskühlung in das salzsaure Salz übergeführt, welches farblose, sternförmig gruppierte Nadeln bildet, und nach wiederholtem Umlösen im Vakuum getrocknet wurde. Die Aminosäure läßt sich zwar glatt diazotieren, aber nicht in *p*-Oxymandelsäure überführen.

0.1605 g Sbst.: 9.8 cm N (18°, 754 mm). — 0.1527 g Sbst.: 0.1075 g AgCl.

$C_8H_9O_3N \cdot HCl$. Ber. N 6.87, Cl 17.41.

Gef. » 6.96, » 17.44.

Kondensation der *p*-Amino-mandelsäure (Anhydro-*p*-amino-mandelsäure).

Die Lösung der *p*-Amino-mandelsäure in der 50-fachen Menge Wasser trübt sich bei längerem Erwärmen und scheidet das Kondensationsprodukt in der Hitze krystallisiert ab. Weniger glatt erfolgt dies auch beim Erhitzen des salzsauren Salzes, ebenso bei der Reduktion der *p*-Nitro-mandelsäure in der Wärme und Eindampfen auf dem Wasserbade. Die Verbindung ist gelb, in Salzsäure, Soda und Natriumacetat leicht löslich, wird aber von organischen Solvenzien nicht aufgenommen. Sie färbt sich gegen 205° und schmilzt unter Zersetzung gegen 210°. Ihre Formel hat ein Molekül Wasser weniger als die *p*-Amino-mandelsäure.

0.1673 g Sbst.: 0.3965 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1309 g Sbst.: 11.2 ccm N (17.5°, 752 mm).

$(C_8H_7O_2N)_x$. Ber. C 64.42, H 4.70, N 9.39.

Gef. » 64.63, » 5.01, » 9.75.

Andeutungen zur Bildung eines dem Übergange der *o*-Amino-mandelsäure in Dioxindol¹⁾ entsprechenden ringförmigen Produktes aus *p*-Amino-mandelsäure konnten nicht beobachtet werden.

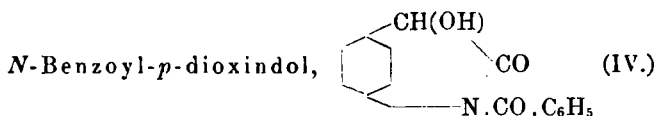
¹⁾ G. Heller, B. 37, 949 [1904].

p-Benzoylamino-mandelsäure,
 $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH(OH).COOH.$

Die Verbindung bildet sich leicht durch Benzoylieren der *p*-Amino-mandelsäure in Sodalösung neben geringen Mengen des später beschriebenen Anhydrids. Die nach 24-stündigem Stehen und Filtrieren durch Ansäuern isolierte Substanz wird in Aceton gelöst, durch Ligroin zur Abscheidung gebracht und dann weiter aus Essigester und Ligroin krystallisiert, wobei ein Krystallpulver vom Schmp. 218° (unter Aufschäumen) erhalten wurde. Die Verbindung ist in heißem Alkohol leicht löslich, ziemlich leicht in Eisessig, schwerer in Aceton und Essigester, sehr schwer in Benzol und Ligroin. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird keine Wasserabspaltung herbeigeführt.

0.1914 g Sbst.: 8.8 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N$. Ber. N 5.16. Gef. N 5.22.



1 g fein gepulverte *p*-Amino-mandelsäure wurde in 10 g Pyridin eingetragen, wobei keine vollständige Lösung und anscheinend Salz-bildung erfolgt, und 2½ g Benzoylchlorid bei Eiskühlung allmählich zugegeben, wobei zunächst Klärung eintritt; es wird die Masse dann nach einiger Zeit 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man isoliert das Produkt durch allmähliche Zugabe von verdünnter Salzsäure, bis keine weitere Fällung erfolgt und rührt nach dem Abkühlen mit erneuten Mengen verdünnter Salzsäure und Wasser gut durch, sodann mit ziemlich stark verdünnter Sodalösung und läßt stehen, bis das Produkt ganz pulverig geworden ist. Ausbeute 0.9 g.

Zur Reinigung wird die Substanz in heißem Chloroform gelöst und mit Ligroin gefällt; sie bildet dann ein farbloses, amorphes Pulver, welches gegen 165° weich zu werden beginnt, gegen 185° zähflüssig (am Glase klebend) geschmolzen ist und gegen 215° Bräunung und Gasentwicklung zeigt. Die Substanz ist hygroskopisch, enthält 2.5—3% Asche, die sich durch weiteres Umlösen nicht entfernen läßt und gab infolgedessen nur angenäherte Zahlen. (Die angewandten Substanzmengen sind auf aschenfreie Substanz umgerechnet.) Gegen die Möglichkeit, daß der Körper eine konstante Beimischung von Natriumsalz der benzoylierten Säure enthält, spricht der hohe Kohlenstoffgehalt.

0.1522 g Sbst.: 0.3762 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.1405 g Sbst.: 0.3608 g CO₂, 0.0483 g H₂O. — 0.1601 g Sbst.: 7.2 ccm N (18.5°, 763 mm). — 0.1858 g Sbst.: 6.0 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{13}H_{11}O_3N$. Ber. C 71.14, H 4.35, N 5.53.
 Gef. » 69.42, 70.04, » 4.47, 3.82, » 5.21, 5.14.

In heißem Aceton, Eisessig und Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Benzol, Essigester und Ligroin; durch Chromsäure ließ sie sich nicht oxydieren.

Die Substanz wird von Sodalösung auch in der Hitze nicht beeinflusst und beim mäßigen Erwärmen mit verdünntem Alkali nicht glatt gelöst; sie läßt sich auf diesem Wege nicht in reine *p*-Benzoyl-amino-mandelsäure überführen, eine Schwierigkeit, der auch W. Suida¹⁾ bei der Aufspaltung des Acetyldioxindols begegnet ist, doch gelang die Hydrolyse in folgender Weise.

0.5 g *N*-Benzoyl-*p*-dioxindol wurden mit einigen Tropfen Alkohol übergossen und 4 g $\frac{1}{2}$ -alkoholische Kalilauge, sowie 0.4 g Wasser zugegeben. Es erfolgt zunächst Lösung und dann beim Durchrühren allmählich Krystallisation. Als diese nicht mehr zunahm, wurde filtriert und das Salz in die freie Säure verwandelt, worauf sich die Substanz amorph ausschied. Bei kleineren Proben bleibt zuweilen auf Zugabe von Salzsäure zur Lösung des Salzes die Säure klar kolloidal gelöst und krystallisiert dann allmählich in feinen Nadeln aus. Zur Reinigung wird sie in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aceton gelöst und mit Ligroin versetzt. Die Krystallisation war nach Auslese einiger Körner identisch mit der beschriebenen *p*-Benzoyl-amino-mandelsäure vom Schmp. 218°.

p,p'-Dinitro-desoxybenzoin-cyanid (Formel I).

Wird der Ansatz zur Darstellung des *p*-Nitro-mandelsäurenitrils in der Weise abgeändert, daß man, wenn Lösung des *p*-Nitro-benzaldehyds eingetreten ist, 24 Stunden verschlossen stehen läßt, so scheidet sich allmählich ein schwer lösliches, gelbes Produkt ab, welches abgesogen, mit 50-proz. Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 85% des angewandten Nitro-benzaldehyds. Die Verbindung wurde dann zweimal aus heißem Eisessig umkrystallisiert, wobei etwas Substanz ungelöst bleibt, welche hauptsächlich *p*-Azoxy-benzoesäure ist. Da das Cyanid diese Umwandlung auch beim längeren Erhitzen mit Eisessig erleidet, so verfährt man am besten so, wobei allerdings starke Verluste entstehen, daß man es in Mengen von 2 g aus 50 g vorher zum Sieden erhitzten Eisessig umkrystallisiert und rasch abkühlt. Es scheidet sich dann in schwach gelben Nadeln ab, die bald filtriert werden. Die Verbindung ist in Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform, Äther in der

¹⁾ B. 12, 1327 [1879].

Hitze fast unlöslich, etwas leichter in Aceton und schmilzt bei 267—268° unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

0.1492 g Sbst.: 0.3170 g CO₂, 0.0433 g H₂O. — 0.1782 g Sbst.: 0.3801 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.1273 g Sbst.: 14.6 ccm N (13.5°, 744 mm).

C₁₅H₉O₅N₃. Ber. C 57.87, H 2.89, N 13.50.

Gef. » 57.94, 58.17, » 3.24, 2.66, » 13.25.

Durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird die Substanz nicht sofort verändert; sie bleibt ferner beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unangegriffen, ebenso beim Benzoylieren in Pyridin. Eisenchlorid ruft in den Lösungen keine Färbung hervor. Beim Erhitzen der Verbindung mit 10 Tln. Eisessig und 1 Tl. konzentrierter Salzsäure 3 Stunden auf 125—130°, wird neben *p*-Azoxy-benzoesäure auch *p*-Nitro-benzoesäure und andere Produkte gebildet. Durch Erwärmen mit überschüssiger, 66-proz. Salpetersäure im Wasserbade geht das Cyanid allmählich in Lösung; beim Erkalten und Verdünnen scheidet sich *p*-Nitro-benzoesäure aus, die aus heißem Wasser rein erhalten wird.

Reduktion des *p,p'*-Dinitro-desoxybenzoin-cyanids.

0.96 g der Substanz wurden mit einer Lösung von 4.2 g Zinnchlorür in 8.4 g konzentrierter Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Substanz zunächst orange färbte und dann sich in ein Zinudoppelsalz umwandelte. Aus dessen Lösung konnte nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff leicht salzsaure *p*-Amino-benzoesäure isoliert werden und aus dieser mit Natriumacetat die freie Säure vom Schmp. 186—187°, welche auch analysiert worden ist (s. Dissertation).

Einwirkung von Alkali auf *p,p'*-Dinitro-desoxybenzoin-cyanid.

Wird die Substanz in eiskaltem Wasser suspendiert und wenig Soda hinzugegeben, so erfolgt alsbald Lösung und es scheidet sich hierauf ein Natriumsalz ab, welches der unveränderten Verbindung angehört. Tiefer greifend ist die Einwirkung von freiem Alkali; das Cyanid löst sich darin mit roter Farbe, wobei Blausäuregeruch auftritt. Es wurde dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann konzentrierte Natronlauge zugegeben, worauf sich ein schwer lösliches Natriumsalz abschied, welches sich als das der *p*-Azoxy-benzoesäure erwies. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit einem käuflichen Präparat und Analyse des Ammoniumsalzes (s. Dissertation).

p-Nitro-*p*-nitroso-stilbendiol (Formel III).

Die Bildung der *p*-Azoxy-benzoesäure erwies sich als sekundärer Vorgang; das primäre Produkt wurde folgendermaßen erhalten. 1 g Dinitro-desoxybenzoin-cyanid wurde mit der 50-fachen Menge Wasser fein angeschlämmt und 4 g 10-proz. Natronlauge zugegeben, worauf beim Umschütteln sofort Lösung mit roter Farbe erfolgt. Diese wird alsbald in Salzsäure hineinfltriert und die ausgeschiedene Substanz nach Filtrieren und Auswaschen mit viel zum Kochen erhitztem Wasser ausgezogen oder auch direkt mit wenig Eisessig, wobei Azoxybenzoesäure und andere Substanzen zurückbleiben. Sie wird hierauf nochmals aus Eisessig umkrystallisiert und bildet dann farblose Blättchen. Sämtliche Krystallisationen müssen schnell geschehen, da die Verbindung sich schon bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt. Sie schwärzt sich von 210° ab und schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. Aceton und Alkohol lösen leicht, schwerer Eisessig und Toluol. Die Substanz krystallisiert auch aus Essigester auf Zusatz von Benzol; ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelrote Färbung. Sie löst sich in Soda mit gelbroter Farbe, in essigsaurem Natrium beim gelinden Erwärmen, die alkalische Lösung wird durch Zinkstaub nicht entfärbt. Fehlingsche Lösung wird hellgrün gefärbt, aber nicht reduziert. Die Verbindung geht durch Erwärmen mit Natronlauge nicht glatt in *p*-Azoxy-benzoesäure über. Das Diol enthält Krystall-Lösungsmittel, welches durch Trocknen bei 130° entfernt werden kann, ohne daß Umlagerung eintritt, wie die in unverminderter Stärke bleibende. Eisenchloridreaktion zeigt.

0.1342 g Sbst.: 0.2866 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.1164 g Sbst.: 0.2518 g CO₂, 0.0412 g H₂O. — 0.1033 g Sbst.: 9.15 ccm N (16.5°, 744 mm). — 0.0965 g Sbst.: 8.0 ccm N (14°, 759 mm).

C₁₄H₁₀O₅N₂. Ber. C 58.74, H 3.49, N 9.79.

Gef. » 58.24, 58.99, » 3.46, 3.91, » 10.08, 9.68.

Ebenso wie das Dinitro-desoxybenzoin-cyanid geht auch das Diol beim Erwärmen mit 66-proz. Salpetersäure auf dem Wasserbade in Lösung unter Bildung von *p*-Nitro-benzoesäure.

Zur Reduktion wurden 0.6 g mit etwas Eisessig übergossen und mit einer Lösung von 2.8 g Zinnchlorür in 5.6 g konzentrierter Salzsäure 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Lösung erfolgte. Sowohl das ausgeschiedene Zinndoppelsalz, wie auch die Mutterlauge lieferten bei der Aufarbeitung nur *p*-Amino-benzoesäure. Da ferner *p*-Azoxy-benzoesäure unter den gleichen Reduktionsbedingungen nicht angegriffen wird, diese also als Zwischenprodukt nicht auftreten kann, so handelt es sich hier um eine glatt verlaufende Sauerstoffübertragung während der Reduktion.

Acylierung des *p*-Nitro-*p*-nitroso-stilbendiols.

0.3 g wurden in ein Gemisch von 3 g Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur eingetragen und $\frac{1}{4}$ Stunde stehen gelassen, dann noch einige Minuten auf 40–45° erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser erfolgte sehr bald Krystallisation; die Substanz wurde mit verdünnter Natronlauge gut durchgerührt und filtriert. 0.3 g. Durch rasches Umlösen kleiner Mengen aus Alkohol läßt sich das Produkt krystallisiert erhalten und bildet ein Gemisch von sehr feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln und etwas größeren, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt gegen 213° unter lebhaftem Aufschäumen. Es liegt anscheinend ein Gemisch von viel Monoacetylverbindung des zugehörigen Benzoins und etwas Diacetylverbindung des Stilbendiols vor.

0.1231 g Sbst.: 9.0 ccm N (18.5°, 758 mm).

$C_{16}H_{12}O_6N_2$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.35.

$C_{18}H_{14}O_7N_2$. » » 7.57. » » 8.35.

Günstiger verläuft die Benzoylierung, wobei hauptsächlich zwei Benzoylgruppen eintreten, doch konnte auch diese Substanz nicht ganz rein erhalten werden.

1 g Dinitro-desoxybenzoin-cyanid wurde mit 50 ccm Wasser und Natronlauge in Lösung gebracht und das Filtrat mit Natriumbicarbonat und 3 g Benzoylchlorid versetzt. Das Produkt wurde vollständig krystallinisch und schied sich nach dem Lösen in warmem Alkohol unter Zusatz von etwas Essigsäure allmählich in Körnern ab, die fast völlig einheitlich erschienen. Sie schmelzen gegen 214° unter Zersetzung und lebhafter Gasentwicklung und sind im allgemeinen schwer löslich, leichter in Eisessig. Die Substanz wird von alkoholischem Kali mit gelber Farbe gelöst, ebenso, aber schwieriger, von wäbrigem Alkali beim Erhitzen.

0.1133 g Sbst.: 6.1 ccm N (16°, 759 mm).

Dibenzoyl-nitro-nitroso-stilbendiol, $C_{28}H_{18}O_7N_2$. Ber. N 5.67. Gef. N 6.26.

Benzoyl-dinitro-desoxybenzoin, $C_{22}H_{14}O_6N_2$. » » 6.96. » » 6.26.

45. C. Harries: Notiz über das Glyoxal.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. Januar 1913.)

In Gemeinschaft mit P. Temme¹⁾ habe ich gezeigt, daß das lange bekannte, feste, käufliche Glyoxal beim Erhitzen mit Phosphorperoxyd das monomere, mit grünem Dampf destillierende Glyoxal vom Sdp. 51° liefert. In der Vorlesung habe ich schon seit Jahren demonstriert, daß man das feste Glyoxal auch ohne Zusatz von Phos-

¹⁾ B. 40, 166 [1907].