

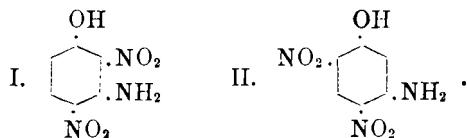
Mitteilungen.

125. Eug. Bamberger: Zur Frage der *m*-Chinoide. Berichtigung.

(Eingegangen am 25. April 1916.)

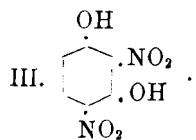
Mr. Frédéric Reverdin (Genf) hat die Güte gehabt, mich auf einen Literatur-Irrtum aufmerksam zu machen, der sich in meiner Notiz »Zur Frage der *m*-Chinoide¹⁾ findet. Obwohl er die aus meinen (negativen) Resultaten gezogenen Schlüsse nicht beeinflußt, muß er doch berichtigt werden.

Das Dinitro-*m*-aminophenol von E. Lippmann und F. Fleißner²⁾ vom Schmp. 225°, aus welchem ich vergebens ein »Diazooxyd« darzustellen versucht habe, entspricht der Formel (I), und nicht der symmetrischen (II), welche Lippmann und Fleißner ihm gegeben haben:



Meldola³⁾ hatte bereits vermutet, daß das von ihm zuerst dargestellte Dinitro-4.6-*m*-aminophenol vom Schmp. 231° identisch mit demjenigen von Lippmann und Fleißner sei.

Die Konstitution (I) ist seither von Reverdin und Widmer⁴⁾ als wahrscheinlich angesehen worden; bewiesen wird sie durch die von mir bewirkte Überführung des aus ihm erhaltenen Dinitro-resorcin-monoäthyläthers in das »benachbarte« Dinitro-resorcin (Schmp. 145°) durch Erhitzen mit Salzsäure.



Dies Dinitro-resorcin, welches Lippmann und Fleißner durch Einwirkung von wäßriger Kalilauge auf ihr Dinitro-aminophenol dargestellt hatten, wurde von Benedikt⁵⁾ als Dinitro-4.6-resorcin betrachtet; durch die Untersuchungen von Kostanecki und Feinstein⁶⁾ ist die Konstitution (III) als festgestellt zu betrachten.

¹⁾ B. 48, 1354 [1915].

²⁾ M. 7, 95 [1886].

³⁾ Soc. 89, 925.

⁴⁾ B. 46, 4066 [1913].

⁵⁾ B. 16, 667 [1883].

⁶⁾ B. 21, 3117, 3119 [1888].

Mr. Reverdin teilt mir ferner mit, daß das Dinitro-aminophenol von Lippmann und Fleißner beim Mischen mit demjenigen von Meldola, welches sicher die Konstitution (II) besitze, eine erhebliche Schmelzpunktserniedrigung erleidet, wodurch die Nichtidentität der beiden Präparate bestätigt werde.

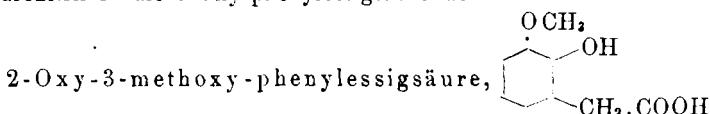
Zürich, April 1916.

126. W. Mosimann und J. Tambor:
Eine Synthese der 2,3-Dioxy-phenylessigsäure.

(Eingegangen am 26. April 1916.)

Nachdem es H. v. Krannichfeldt¹⁾ gelungen war, die 2,3-Dimethoxy-phenylessigsäure zu synthetisieren, versuchten wir, das 2,3-Dimethoxy-mandelsäurenitril²⁾ durch Erhitzen mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure unter den verschiedensten Bedingungen³⁾ in die 2,3-Dioxy-phenylessigsäure überzuführen. Von der gesuchten Verbindung entstanden nur Spuren, als Hauptprodukt bildete sich entweder die 2-Oxy-3-methoxy-phenylessigsäure oder das 7-Oxy-isocumaranon.

Dieser Fehlschlag war überraschend, weil es v. Kostanecki und Lampe⁴⁾ ohne Schwierigkeit gelungen war, das *o*-Methoxy-mandelsäurenitril in die *o*-Oxy-phenylessigsäure überzuführen.



2,3-Dimethoxy-mandelsäurenitril wird mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure (1.96) 5 Stunden im Wasserbade erhitzt. Das durch Eingießen des Reaktionsproduktes in Natriumbisulfitlösung und Extrahieren mit Äther erhaltene braune Öl erstarrt in der Kälte.

Zur Reinigung wird die Säure in Essigester, in dem sie leicht löslich ist, aufgelöst, und die Lösung versetzt man bis zur bleibenden Trübung mit Ligroin; es scheiden sich sofort Schmieren ab, von denen man die trübe Lösung abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt nach einiger Zeit die Säure aus, und aus der eingeengten Mutterlauge kann man noch etwas von derselben gewinnen.

Die Schmieren, die Säure eingeschlossen enthalten, werden in Essigester gelöst, und die Lösung neuerdings der Behandlung mit Ligroin unterzogen.

¹⁾ B. 46, 4024 [1913]. ²⁾ I. c. 4023.

³⁾ W. Mosimann, Synthese der 2,3-Dioxy-phenylessigsäure, Dissertation, Bern 1916.

⁴⁾ B. 42, 828 [1909].