

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.

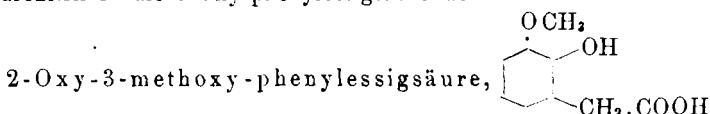
Zürich, April 1916.

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 Natriumbisulfatlösung 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].

Die aus Essigester-Ligroin umkristallisierte Säure bildet weiße, rhomboedrische Täfelchen, die unter vorherigem Sintern bei 124° schmelzen. Die alkoholische Lösung der Säure gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

0.1516 g Sbst.: 0.3292 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.34, H 5.49.

Gef. • 59.22, • 5.55.



Als bei einem Versuche, 2,3-Dioxy-phenylessigsäure darzustellen die 2-Oxy-3-methoxy-phenylessigsäure mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure (1.96) 5 Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt wurde, erhielten wir nach dem Aufarbeiten der sauren Lösung ein Öl, das nach öfterem Verreiben mit Schwefelkohlenstoff fest wurde.

Nachdem das Rohprodukt, wie vorher beschrieben, mit Essigester-Ligroin von Schmieren befreit worden war, lieferte die filtrierte Lösung beim freiwiligen Verdunsten weiße Nadeln, das 7-Oxy-isocumaranon. Wird es sublimiert, so erhält man es in weißen Nadeln, die bei 189° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos auflösen. Das 7-Oxy-isocumaranon kann auch aus heißem Wasser umkristallisiert werden, ohne daß der Lactonring aufgesprengt wird. Man erhält es dann in zugespitzten Blättern, die gleichfalls bei 189° schmelzen.

Im Gegensatz zum 7-Oxy-isocumaranon wird das Isocumaranon¹⁾ selbst durch längere Berührung mit heißem Wasser in die Säure zurückverwandelt.

0.1544 g Sbst.: 0.361 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

C₈H₆O₃. Ber. C 64.00, H 4.00.

Gef. • 63.77, • 4.12.

Das 7-Methoxy-isocumaranon wurde aus dem 7-Oxy-isocumaranon durch Methylierung mit Diazomethan erhalten. Aus viel Ligroin umkristallisiert, erhält man weiße, rhombische Blättchen, die bei 80° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos auflösen.

Versucht man, die 2-Oxy-3-methoxy-phenylessigsäure nach Einhorn²⁾ in Pyridin-Eisessig-Lösung zu acetylieren, so tritt Wasserabspaltung ein, und es bildet sich das 7-Methoxy-isocumaranon. Beide auf verschiedene Weise erhaltenen Produkte sind identisch.

¹⁾ Baeyer und Fritsch, B. 17, 975 [1884].

²⁾ A. 301, 111 [1898].

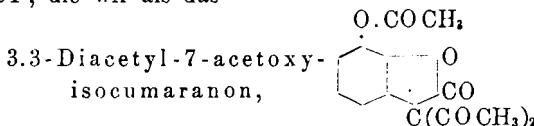
0.146 g Sbst.: 0.3528 g CO₂, 0.0653 g H₂O.
 C₉H₈O₃. Ber. C 65.85, H 4.88.
 Gef. » 65.90, » 4.97.

7-Acetoxy-isocumaranon.

Bildet sich bei der Acetylierung des 7-Oxy-isocumaranons in Pyridin-Eisessig-Lösung oder beim Versetzen einer Lösung von 2.3-Dioxy-phenylessigsäure in Acetanhydrid mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure¹⁾.

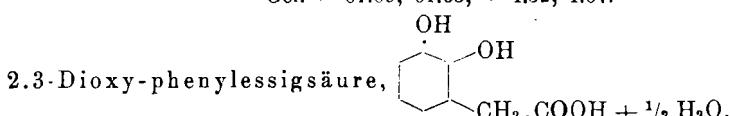
Aus Methylalkohol wasserklare Prismen vom Schmp. 133°.
 0.1404 g Sbst.: 0.3228 g CO₂, 0.055 g H₂O.
 C₁₀H₈O₂. Ber. C 62.50, H 4.17.
 Gef. » 62.70, » 4.35.

Acetyliert man hingegen das 7-Oxy-isocumaranon mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat, so scheidet sich nach dem Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser ein Kuchen ab, den man zur Entfernung von Schmieren mit wenig Methylalkohol behandelt. Das zurückbleibende gelbbraune Pulver wird aus viel Methylalkohol umkristallisiert; man erhält weiße, mikroskopisch kleine Blättchen vom Schmp. 164°, die wir als das



betrachten.

0.1400 g Sbst.: 0.3136 g CO₂, 0.057 g H₂O. — 0.1404 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.0514 g H₂O.
 C₁₄H₁₂O₆. Ber. C 60.9, H 4.3.
 Gef. » 61.09, 61.05, » 4.52, 4.07.



1.4 g Oxy-isocumaranon werden mit konzentrierter reiner Sodalösung 15 Minuten auf dem Drahtnetze zum Sieden erhitzt. Die kalte Lösung wird im Scheidetrichter mit Äther überschichtet, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein braunes Öl zurück, das im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure fest wurde. Aus Chloroform krystallisiert der feste Rückstand in weißen Nadelchen, die unscharf bei 75° schmelzen, wobei eine deutliche Wasserabspaltung zu bemerken ist.

Durch einstündiges Kochen des 7-Acetoxy-isocumaranons mit Sodalösung entsteht die Säure ebenfalls, aber in beiden Fällen ist die

¹⁾ C. Mannich und F. L. Hahn, B. 44, 1548 [1911].

Ausbeute sehr gering. Die wässrige Lösung der Säure färbt sich mit Ferrichlorid grün.

0.2366 g Sbst. verloren, bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet, 0.0122 g H₂O. — 0.3634 g Sbst. verloren, bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet, 0.018 g H₂O.

Ber. 1/2 H₂O 5.08. Gef. 1/2 H₂O 5.15, 4.95.

Analyse der wasserhaltigen Säure:

0.1584 g Sbst.: 0.316 g CO₂, 0.0684 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₉. Ber. C 54.2, H 5.1.

Gef. » 54.4, » 4.8.

Die wasserfreie 2.3-Dioxy-phenylessigsäure schmilzt, vorsichtig erhitzt, bei 103—104°.

0.1018 g Sbst.: 0.2134 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.222 g Sbst.: 0.466 g CO₂, 0.0974 g H₂O.

C₈H₈O₄. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.17, 57.25, » 4.54, 4.87.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

**127. W. Mosimann und J. Tambor:
Beiträge zur Kenntnis des o-Vanillins.**

(Eingegangen am 26. April 1916.)

Den zahlreichen Derivaten des o-Vanillins, die z. B. durch die Arbeiten von F. Noelting¹⁾, H. Pauly²⁾, E. Rupp³⁾ in den letzten Jahren bekannt wurden, fügen wir einige neue hinzu. Bei den Versuchen zur Synthese des 2.3-Dioxy-acetophenons⁴⁾ und der 2.3-Dioxy-phenylessigsäure kamen wir zu folgenden Verbindungen.

Nach E. Fischer's⁵⁾ Verfahren entsteht das



wenn man eine gut gekühlte Lösung von 5 g o-Vanillin (1 Mol.) in 64 ccm n-Natronlauge (2 Mol.) allmählich mit 3.8 g chlorkohlensaurem Methyl (1.1 Mol.) versetzt. Man säuert sofort mit verdünnter Salzsäure an, und es scheidet sich ein schweres Öl ab, das, von der Flüssigkeit möglichst getrennt und mit Schwefelkohlenstoff verrieben, bald fest wird.

¹⁾ C. 1910, I 1880. ²⁾ B. 43, 1813 [1910]. ³⁾ C. 1915, I 529.

⁴⁾ H. v. Krannichfeldt, B. 46, 4017 [1913]. ⁵⁾ B. 41, 2877 [1908].