

ein braun gefärbter flüssiger Rückstand zurück, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt und nur aus Orthonitrobenzaldehyd besteht. Von geringen Mengen anhaftender Mutterlauge befreit man ihn durch Ausbreiten auf einem Thonteller.

Diese Methode, welche hier schon häufig erprobt wurde, liefert stets 50—53 pCt. der von der Theorie vorgeschriebenen Menge an Orthonitrobenzaldehyd.

Bei einigen besonders gut gelungenen Operationen, die durch Zusatz von viel Eis in noch verdünnteren als oben angegebenen Lösungen vorgenommen wurden, sind sogar mehr als 75 pCt. an Nitroaldehyd gewonnen worden; hieraus geht hervor, dass die beschriebene Methode noch der Verbesserung fähig ist, wenn man, was nur auf Kosten der Bequemlichkeit geschehen könnte, in sehr grossen Gefässen arbeiten wollte. Hiervon haben wir jedoch Abstand genommen, da die Darstellungsweise zu kostspielig ist, um sie technisch verwenden zu können und weil die Ausbeuten, welche wir erzielen, vollständig hinreichen, um den Orthonitrobenzaldehyd für wissenschaftliche Arbeiten zu einem leicht zugänglichen Körper zu machen.

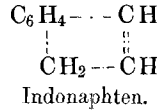
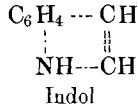
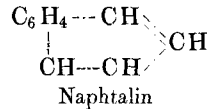
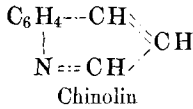
26. Adolf Baeyer und W. H. Perkin (jun.): Ueber Derivate des Hydrindonaphtens.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

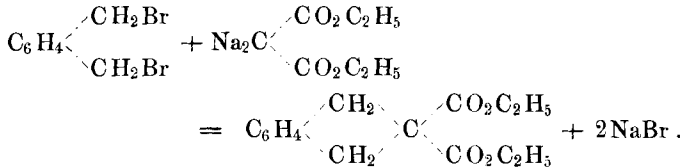
(Eingegangen am 17. Januar.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns (Perkin¹⁾) eine Methode zur Darstellung von Verbindungen veröffentlicht, welche ringförmig geschlossene Kohlenwasserstoffe von beliebiger Grösse enthalten. Bei der unabsehbaren Ausdehnung dieses Gebietes und seiner fundamentalen Bedeutung für die weitere Entwicklung der organischen Chemie haben wir uns zur Bearbeitung eines Kapitels vereinigt, welches wegen der nahen Beziehungen zur Indigochemie für den Andern ein besonderes Interesse in Anspruch annimmt. Es ist dies die Synthese des dem Indol entsprechenden Kohlenwasserstoffs C_9H_7 . Denkt man sich im Indol nämlich die Imidogruppe durch Methylen ersetzt, so gelangt man zu der Formel eines noch nicht dargestellten Körpers, den wir Indonaphten nennen wollen und der zum Indol in derselben Beziehung steht, wie das Naphtalin zum Chinolin.

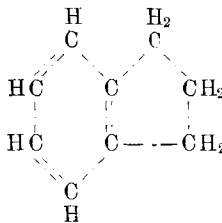
¹⁾ Diese Berichte XVI, 208, 1787, 2136.



Behandelt man nach Perkin's Methode Orthoxylylenbromid mit Natriummalonsäureäther, so treten beide Methylengruppen des Xylols mit dem mittleren Kohlenstoffatom eines Malonsäureäthers in Verbindung unter Bildung eines Aethers der Dicarbonsäure eines Kohlenwasserstoffes, der um 2 Wasserstoffatome reicher ist als das Indonaphten, und den wir deshalb Hydrindonaphten nennen wollen:



Die Constitution des Hydrindonaphtens wird durch folgende Formel ausgedrückt:



Es enthält, wie man sieht, einen fünfgliedrigen Kohlenstoffring.

Orthoxylylenbromid.

Unter diesem Namen haben Radziszewski und Wispeck ¹⁾ einen Körper beschrieben, der bei 140° schmilzt und in circa 50⁰ Theilen Aether löslich ist. Da das von uns dargestellte Produkt den Schmelzpunkt 93° besitzt und sich in 5 Theilen Aether löst, muss das erstere irgend eine andere isomere Verbindung gewesen sein.

Zur Darstellung des Bromids wurde das von Langenfeld und Reuter bezogene Orthoxylyl bei 150—155° mit der nöthigen Menge Brom behandelt. Die nach dem Erkalten vollständig erstarrte Masse

¹⁾ Diese Berichte XV, 1747.

wurde mit wenig Chloroform gewaschen und daraus umkrystallisirt. Man erhält so prachtvolle centimetergrosse Krystalle, welche der Analyse nach 2 Atome Brom enthalten.

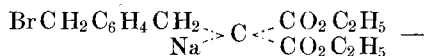
Dass die beiden Bromatome sich wirklich in zwei verschiedenen Methylgruppen befinden, liess sich leicht durch Ueberführung in Phtalalkohol beweisen. 5 g der Substanz lösten sich nach 3stündigem Kochen am Rückflusskühler in Sodalösung vollständig auf, Aether entzog der Flüssigkeit eine nach dem Verdunsten krystallinisch erstarrende Substanz, welche bei 56—72° langsam schmilzt und alle Eigenschaften, welche Hessert¹⁾ angiebt, besitzt. So zeigt es mit concentrirter Schwefelsäure die von demselben beschriebene Farbenerscheinung und liefert sowohl mit Permanganat als auch mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Phtalsäure. Der Phtalalkohol ist somit eine sehr leicht zugängliche Substanz geworden.

Hydrindonaphtendicarbonensäure.

Lässt man Orthoxylylenbromid nach der von Perkin zur Darstellung der Tri- und Tetramethylenverbindungen gegebenen Vorschrift auf Natriummalonsäureäther einwirken, so erhält man von der gesuchten Verbindung nur etwa 8 pCt., indem der übrige Theil in eine harzartige Säure verwandelt wird. Eine vorzügliche Ausbeute erhält man dagegen nach folgender Methode:

Eine zwei Atomen entsprechende Menge Natrium wird in dem achtfachen Gewicht Alkohol gelöst und die gebildete halb feste Masse mit dem dreifachen Gewicht Aether in einem Kolben gleichmässig vertheilt. Hierzu giesst man nun in rascher Folge eine Lösung von einem Molekül Bromid in 5 Theilen Aether und von einem Molekül Malonsäureäther in der gleichen Menge Aether.

Der sich anfangs als kleisterartige Masse abscheidende Natriummalonsäureäther verschwindet bald unter Bildung eines feinkörnigen Niederschlags, der aber nicht nur Bromnatrium, sondern auch eine alkalisch reagirende organische Verbindung — vielleicht



enthält. Nach dreistündigem Stehen wird der Aether von dem Niederschlag abgossen und abdestillirt. Der Rückstand davon, sowie der Niederschlag, werden nun mit alkoholischem Kali gekocht, bis keine Trübung auf Wasserzusatz stattfindet, was etwa nach 10 Minuten der Fall ist. Nun wird der Alkohol vollständig verjagt, der Rückstand in viel Wasser gelöst und die Flüssigkeit abfiltrirt.

Zur Abscheidung der Säure säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt wenn nöthig noch einmal und extrahirt mit Aether.

¹⁾ Diese Berichte XII, 646.

Nach dem Verjagen desselben hinterbleibt eine krystallinische Masse, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt die neue Säure in reinem Zustande liefert. Die Ausbeute beträgt 75 pCt. der berechneten Menge.

Die Dicarbonsäure krystallisirt aus Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, in rhombischen Blättern, die bei 199° schmelzen und einige Grade höher lebhaft Kohlensäure unter Bildung der Monocarbonsäure entwickeln. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes in der Wärme einen amorphen weissen Niederschlag, der beim Erkalten krystallinisch wird und in Wasser merklich löslich ist. Die Analyse des bei 100° getrockneten Silbersalzes ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{11}H_8Ag_2O_4$	I.	Gefunden II.	
C	31.4	31.3	—	pCt.
H	1.9	2.0	—	»
Ag	51.4	51.9 ¹⁾	51.3 ²⁾	»

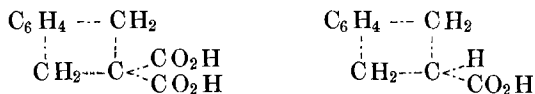
Hydrindonaphtenmonocarbonsäure.

Erhitzt man die Dicarbonsäure in einer kleinen Retorte über freiem Feuer, so findet zunächst beim Schmelzen eine stürmische Kohlensäureentwicklung statt, und es destillirt dann bei stärkerem Erwärmen eine im Halse sofort erstarrende Flüssigkeit über, ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Einmaliges Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser liefert die Säure sofort im Zustande völliger Reinheit. Die folgende Analyse wurde wegen der schweren Verbrennlichkeit mit chromsaurem Blei ausgeführt.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
C	74.07	73.67 pCt.
H	6.1	6.7 »

Die Säure schmilzt bei 130°, destillirt unzersetzt über und löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem in 120 Theilen. Die heisse wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet dann die Substanz in büschelförmig vereinigten Nadeln ab.

Den beiden beschriebenen Säuren kommen ihrer Entstehung nach folgende Formeln zu:



Schliesslich sagen wir Herrn B. Homolka, welcher uns bei dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, besten Dank.

¹⁾ Im Schiffchen.

²⁾ Im Tiegel.