

119. Adolf Baeyer und Carl Pape: Ueber Derivate des Orthoxylois.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 29. Februar.)

Orthoxylylencyanid.

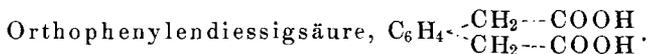
Man erhält das Orthoxylylencyanid leicht durch Einwirkung von Cyankalium auf Orthoxylylenbromid. Etwas mehr als die berechnete Menge Cyankalium wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit dem 2—3fachen Volum Alkohol versetzt; man fügt dann das fein pulverisirte Bromid hinzu und schüttelt das Gemenge gut durch. Die Flüssigkeit erhitzt sich nach und nach von selbst bis zum Sieden. Nach beendeter Reaktion lässt man die Masse noch einige Stunden stehen, verdünnt dann mit Wasser und extrahirt das Cyanid mit Aether. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dasselbe in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen, welche aber noch durch eine beträchtliche Menge einer braunen Schmiere verunreinigt sind. Zur Darstellung der Orthophenylendiessigsäure wurde dieses Produkt ohne weitere Reinigung verwendet.

Um das Nitril rein zu erhalten, presst man es wiederholt ab, kocht in ätherischer Lösung mit Thierkohle und krystallisirt es aus Aether um.

Die Analysen des so gereinigten Cyanids gaben folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	76.92	76.6	—	pCt.
H	5.13	4.9	—	»
N	17.95	—	18.1	»

Das Orthoxylylencyanid schmilzt bei 59—60°. Es ist in Aether und Alkohol ziemlich leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge, concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure erhält man daraus die Orthophenylendiessigsäure.



Beim Verseifen des Nitrils erhält man neben der Säure eine grosse Menge harziger Produkte, in Folge dessen die Ausbeute eine ziemlich schlechte ist. Besonders leicht verschmiert sich die Substanz bei Anwendung von Natronlauge; ein etwas besseres Resultat erhält man beim Verseifen mit Schwefelsäure, doch beträgt auch in diesem Fall die Ausbeute an Säure nur 50 pCt. des angewandten (ungereinigten) Nitrils.

Man kocht das Nitril mit mässig verdünnter Schwefelsäure einige Zeit am Rückflusskühler, verdünnt mit Wasser und extrahirt die Säure mit Aether. Durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser wird dieselbe gereinigt.

Die Orthophenylen-diessigsäure krystallisirt aus Wasser oder Aether in feinen, farblosen Nadeln, die bei 150° schmelzen. Sie ist in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, schwerer löslich in kaltem Wasser.

Aus der wässrigen Lösung ihres Ammoniaksalzes fällt Silbernitrat ein in Wasser unlösliches Silbersalz.

Eine Analyse dieses bei 100° getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8O_4Ag_2$
C	29.13	29.4 pCt.
H	1.98	1.92 »
Ag	53.1	52.9 »

Wir behalten uns vor, die beschriebenen Derivate des Orthoxylyls eingehender zu studiren und beabsichtigen auch noch andere in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

120. Adolf Baeyer und W. H. Perkin (jun.): Neue Synthesen von Naphtalinderivaten.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 29. Februar.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass durch die Einwirkung von Orthoxylylenbromid auf Natriummalonsäureäther Hydrindonaphtendicarbonsäure entsteht, welche als Abkömmling eines dem Naphtalin ähnlichen, aber aus einem sechs- und einem fünfgliedrigen Ringe bestehenden Kohlenwasserstoffes aufgefasst werden kann. Zur Bestätigung der Richtigkeit dieser Ansicht schien es vor Allem erforderlich, auf demselben Wege auch den sechs- und fünfgliedrigen Ring, d. h. das Naphtalin, darzustellen.

Zur Lösung dieser Aufgabe würde sich der Analogie nach das Bromsubstitutionsprodukt des Orthomethyläthylbenzols von der Constitution $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2Br \\ \diagdown \\ CH_2 \\ \diagup \\ CH_2Br \end{matrix}$ eignen. Da dasselbe aber nicht bekannt und wahrscheinlich auch schwer darzustellen ist, nahmen wir unsere Zuflucht zu dem Acetylentetracarbonsäureäther von Conrad und Bischoff,

¹⁾ Diese Berichte XVII, 122.