

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 Mittheilung<sup>1)</sup> 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  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \end{matrix}$  eignen. Da dasselbe aber nicht bekannt und wahrscheinlich auch schwer darzustellen ist, nahmen wir unsere Zuflucht zu dem Acetylentetracarbonsäureäther von Conrad und Bischoff,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 122.

welcher auch zu dem gewünschten Ziele führen muss, wenn es gelingt, in denselben Natrium einzuführen. Nun haben zwar die genannten Autoren<sup>1)</sup> einen derartigen Versuch mit negativem Erfolge ausgeführt, indessen überzeugten wir uns bald, dass es nicht nur eine Natriumverbindung des Aethers giebt, sondern dass diese auch ebenso wie Natriummalonsäureäther reagirt, wenn man eine genügend hohe Temperatur anwendet.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Acetylentetracarbonylsäureäthers mit einer zwei Molekülen entsprechenden Menge Natriumäthylat, so scheidet sich auf Aetherzusatz ein schwerer, weisser Niederschlag ab, welcher aus Dinatriumacetylentetracarbonylsäureäther besteht, da er mit Säuren den ursprünglichen Aether wieder abscheidet und einen Gehalt von 12.38 pCt. Natrium besitzt, während die berechnete Menge 12.71 beträgt. Der Grund, weshalb Conrad und Bischoff bei ihren Versuchen kein Benzylderivat des Aethers erhalten haben, liegt in der grösseren Beständigkeit der Natriumverbindung. Als wir nämlich eine alkoholische Lösung von Acetylentetracarbonylsäureäther mit Natriumalkoholat und Benzylchlorür im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzten, erhielten wir einen Aether, welcher nach dem Verseifen eine ölige Säure lieferte, die beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung eine krystallisirte, in Chloroform schwer lösliche Säure gab, deren Zusammensetzung der Analyse nach einer Benzylbernsteinsäure entspricht:

	Berechnet	Gefunden
C	63.46	63.14 pCt.
H	5.77	5.84 »

Wir haben diesen Versuch übrigens nur deshalb angestellt, um uns zu vergewissern, dass der Acetylentetracarbonylsäureäther ebenso reagirt wie der Malonsäureäther, und beabsichtigen nicht das Arbeitsgebiet von Conrad und Bischoff weiter zu betreten.

Nach diesen Vorversuchen wurde nun die Einwirkung des Orthoxylylenbromids auf Natriumacetylentetracarbonylsäureäther eingehend studirt.

#### Tetrahydronaphtalindicarbonylsäure ( $\beta\beta$ ).

Bei den Synthesen mittelst Orthoxylylenbromid in alkoholischer Lösung bereitet die Schwerlöslichkeit dieses Körpers Unannehmlichkeiten, denen man aus dem Wege gehen kann, wenn man das Bromid in Aether löst, dann Alkohol zusetzt und den Aether abdestillirt. Es bleibt dann im überschmolzenen Zustande in Lösung.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 214, 70.

Es wurden nun 1 Molekül Bromid in 5 Theilen, 1 Molekül Acetyltetracarbonsäureäther in 5 Theilen, und 2 Atome Natrium in 15 Theilen Alkohol gelöst, und zusammen in einem geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 130° erhitzt. In dem Rohr war eine beträchtliche Menge von Bromnatrium abgeschieden, und beim Oeffnen zeigte sich ein geringer Druck. Der Inhalt wurde darauf mit einer alkoholischen Kalilösung, deren Gehalt 8 Molekülen Kali entsprach, versetzt, 12 Stunden stehen gelassen und darauf gekocht, bis eine Probe sich klar in Wasser löste. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Wasserbade wurde endlich die zurückbleibende Masse in möglichst wenig Wasser gelöst, angesäuert, und die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren einiger harzartiger Flocken 8 bis 10 Mal mit alkoholfreiem Aether extrahirt. Das nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende syropförmige Extrakt wurde dann allmählich auf 185° erhitzt, wobei Wasserdampf und Kohlensäure entweichen, und der nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Rückstand mit Aether gewaschen. Es hinterbleibt hierbei das Anhydrid der Tetrahydronaphtalindicarbonsäure im reinen Zustande, als ein weisses krystallinisches Pulver, welches bei 184° schmilzt und bei weiterem Erhitzen in Nadeln sublimirt. Es ist schwer in Aether, leichter in Alkohol und Chloroform löslich, und krystallisirt aus Aether in auffallend grossen vierseitigen Prismen. Die Ausbeute beträgt 70 pCt. der berechneten Menge. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}O_3$  übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	71.2	71.1 pCt.
H	4.9	4.9 »

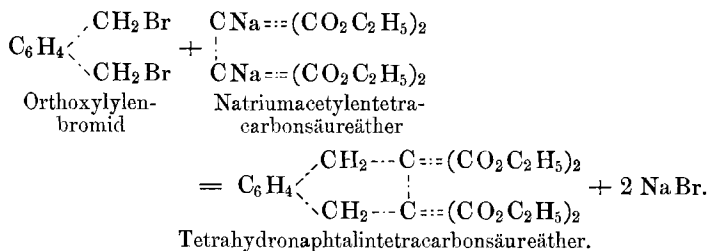
Das Anhydrid ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem langsam unter Bildung der Säure löslich. Schneller erfolgt die Lösung in heisser Natronlauge.

Säuren scheiden aus einer nicht zu verdünnten Lösung des Natronsalzes die Tetrahydronaphtalindicarbonsäure in Form eines weissen, aus rautenförmigen Tafeln bestehenden Niederschlages aus. Dieselbe ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in warmem Aether und sehr leicht in Chloroform, Alkohol und Aceton löslich. Sie schmilzt bei 199° und geht dabei in das Anhydrid über, da die nach dem Abkühlen erstarrte Masse den Schmelzpunkt des letzteren — 184° — zeigt. Das Silbersalz ist ein anfangs amorpher, später körnig krystallinisch werdender, weisser Niederschlag, der sich am Licht schwärzt und die Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}Ag_2O_4$  besitzt:

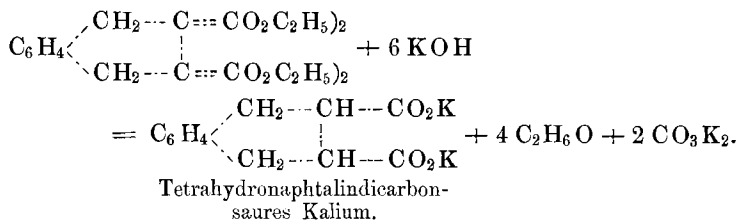
	Berechnet	Gefunden
C	33.4	33.3 pCt.
H	2.3	2.2 »
Ag	49.8	49.6 »

Erhitzt man das Silbersalz in einem Reagensrohr, so destillirt ohne Verkohlung ein Gemenge von Tetrahydronaphtalindicarbonsäureanhydrid und Naphtalin über. Leitet man die Dämpfe des Anhydrides durch ein glühendes Rohr, so entstehen reichliche Mengen von Naphtalin, welches durch seinen Schmelzpunkt  $79^{\circ}$ , den Geruch, und die Bildung der charakteristischen Pikrinsäureverbindung identificirt wurde.

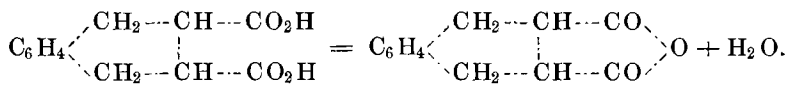
Die eben beschriebene Ueberführung des Orthoxylyls in Naphtalin lässt sich folgendermaassen in Formeln kleiden:



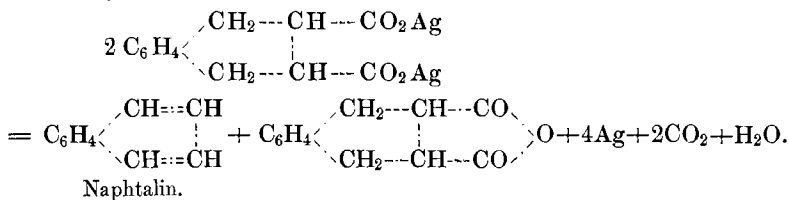
Bei der Verseifung des Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureäthers werden zwei Moleküle Kohlensäure abgespalten, ebenso wie der Acetyltetracarbonsäureäther dabei Bernsteinsäure liefert:



Erhitzt man die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene Säure, so wird unter Anhydridbildung Wasser abgespalten, zugleich findet aber auch eine Kohlensäureentwicklung statt, die wahrscheinlich der Zersetzung einer gewissen Menge unverändert gebliebener Tetracarbonsäure zuzuschreiben ist.



Das Silbersalz zerfällt endlich wahrscheinlich nach folgender Gleichung in Anhydrid und Naphtalin:

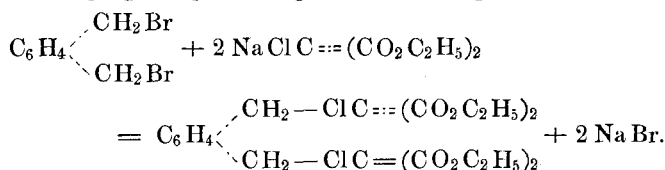


Der zu dieser Synthese angewendete Acetylentetracarbonsäureäther entsteht aus zwei Molekülen Malonsäureäther durch Entziehung zweier Atome Wasserstoff. Man muss daher auch zu demselben Ziele gelangen können, wenn man mit dem Orthoxylylenbromid zwei Moleküle Malonsäureäther verbindet, und erst nachher durch Entziehung der beiden Wasserstoffatome den Schluss des Ringes bewerkstelligt. Diese Operation gelingt zwar nicht direkt, weil bei der Einwirkung eines Moleküls Orthoxylylenbromid auf zwei Moleküle Mononatriummalonsäureäther ein Natriumatom wandert und Veranlassung zur Bildung von Hydrindonaphtendicarbonsäureäther giebt, wohl aber durch folgenden Kunstgriff.

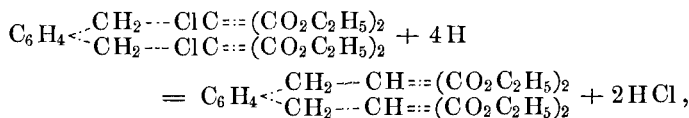
Lässt man ein Molekül Orthoxylylenbromid auf zwei Moleküle Natriumchlormalonsäureäther in alkoholischer Lösung eine Stunde bei Wasserbadtemperatur einwirken, so bildet sich unter reichlicher Bromnatriumabscheidung Orthoxylylendichlordimalonsäureäther, welcher im gereinigten Zustande ein dickes, nach einiger Zeit zu grossen, farblosen Krystallen erstarrendes Oel bildet.

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.49	13.9 pCt.

Dieser Vorgang entspricht folgender Gleichung:

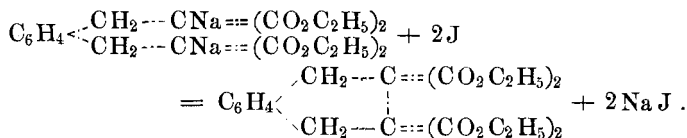


Behandelt man nun diesen gechlorten Aether in Eisessiglösung mit Zinkstaub, so werden die beiden Chloratome durch Wasserstoff ersetzt, und man erhält den Orthoxylylendimalonsäureäther:



welcher in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat und Aether versetzt eine als schwerer, weisser Niederschlag zu Boden fallende Natriumverbindung liefert. Diese letztere giebt beim Behandeln mit einer ätherischen Jodlösung den oben erwähnten Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureäther, welcher beim Verseifen die bei 199° schmelzende Tetrahydronaphtalindicarbonsäure entstehen liess, leicht durch die Krystallform und den bei 184° liegenden Schmelzpunkt des Anhydrids identificirbar.

Folgende Gleichung drückt die Schlussreaktion aus:



Die Zusammensetzung des Orthoxylylendimalonsäureäthers ist bis jetzt noch nicht durch die Analyse festgestellt worden, er soll aber noch einer genauen Untersuchung unterworfen werden, weil zu hoffen ist, dass man durch die Einwirkung von Aethylenbromid und ähnlichen Körpern auf die Natriumverbindung desselben zu Abkömmlingen ringförmiger Kohlenwasserstoffe gelangen wird, welche acht und mehr Glieder zählen.

Wir sind mit der Ausarbeitung dieses Kapitels nach verschiedenen Richtungen hin beschäftigt und werden demnächst über die erhaltenen Resultate weiter berichten. Hrn. Homolka, welcher uns auch bei dieser Arbeit auf das freundlichste unterstützt hat, sagen wir unsern besten Dank.

## 121. Eug. Bamberger: Ueber Reten (I).

(Eingegangen am 29. Februar.)

In den nachfolgenden Mittheilungen fasse ich die thatsächlichen Resultate einer Untersuchung über das Reten in gedrängter Form zusammen, indem ich die Darstellung des experimentellen Details einer späteren Abhandlung vorbehalte. Das aus schwedischem Holzthèer, und zwar aus den als »Theertalg« bezeichneten Fraktionen gewonnenen Rohmaterial verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Baeyer und des Hrn. Dr. Ekstrand; beiden Herren sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

### Retistenchinon (Dioxyretisten).

Wahlforss<sup>1)</sup> stellte zuerst fest, dass das Reten,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ , durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure in einen orangeroth gefärbten Körper von der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$  verwandelt werde, welcher sich von einem 2 Kohlenstoffatome weniger als das Reten enthaltenden Kohlenwasserstoff,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ , dem »Retisten«, ableite. Er nannte den Körper  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$  »Dioxyretisten« und reducirte ihn durch glühenden

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1869, 74.