

mir verweisen, auch zum Beweise, dass wir gesucht haben Hrn. Herzfeld völlige Gerechtigkeit bezüglich der Priorität widerfahren zu lassen, soweit es die Existenz des Maltodextrins unter den Umwandlungsproducten der Stärke durch Diastase anbetrifft.

Burton on Trent, 11. Februar 1886.

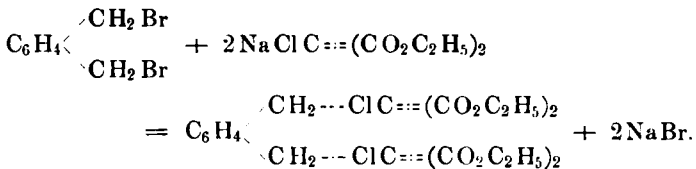
**100. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Orthophenylen-  
diacrylsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Februar.)

In einer früheren Mittheilung <sup>1)</sup> haben Professor v. Baeyer und ich einen Körper beschrieben, welcher entsteht, wenn man Orthoxylylenbromid auf Natriumchlormalonsäureäther einwirken lässt, und welchen wir mit dem Namen Orthoxylylendichlordimalonsäureäther bezeichneten.

Seine Bildung entspricht folgender Gleichung:



Seit der erwähnten Publication habe ich diesen Aether etwas näher untersucht, und möchte jetzt der Gesellschaft die erhaltenen Resultate kurz mittheilen, indem ich beabsichtige in dem Journal of the Chemical Society Ausführlicheres darüber folgen zu lassen.

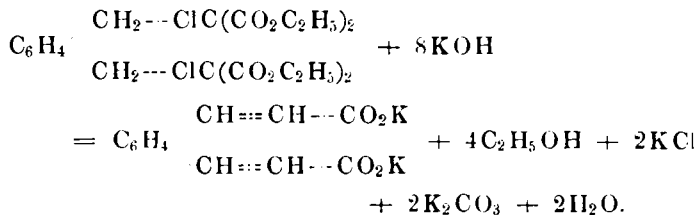
Erhitzt man diesen Aether mit alkoholischem Kali etwa 4 Stunden auf dem Wasserbad, so wird er leicht verseift. Versetzt man das Product mit Wasser, so erhält man eine klare Lösung, welche nach dem Vertreiben des Alkohols auf dem Wasserbad und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine neue Säure in hellgelben Flocken abscheidet. Diese Säure ist nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser fast rein. Für die Analyse wurde sie in kohlenurem Natron gelöst, mit Thierkohle einige Zeit gekocht, filtrirt und wieder abge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 448.

schieden. Die so erhaltene fast farblose Säure gab dann die folgenden Zahlen:

für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Gefunden		Berechnet	
			I.	II.
	$\begin{array}{l} \text{CH} \equiv \text{CH} \cdots \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH} \equiv \text{CH} \cdots \text{CO}_2\text{H} \end{array}$			
C	66.05		66.05	65.98 pCt.
H	4.59		4.96	4.98 »

Diese Säure ist also Orthophenylendiacrylsäure, entstanden nach der folgenden Gleichung:



Sie ist in Toluol, Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform sehr schwer löslich, etwas leichter in Aceton und Wasser und schmilzt noch nicht bei 280°.

In kleinen Quantitäten erhitzt, lässt sich die Säure unter Verkohlung sublimieren.

Das aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit salpetersaurem Silber erhaltene Silbersalz ist ein schwach gelblich gefärbter amorpher Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen folgende analytische Zahlen gab:

Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		Gefunden
	$\begin{array}{l} \text{CH} \equiv \text{CH} \cdots \text{CO}_2\text{Ag} \\ \text{CH} \equiv \text{CH} \cdots \text{CO}_2\text{Ag} \end{array}$	
Ag	50.00	49.54 pCt.

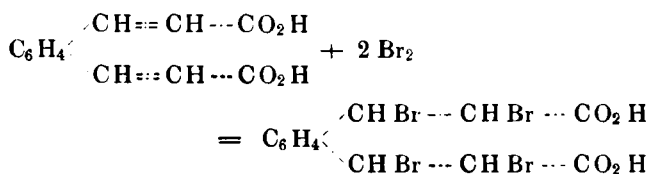
Behandelt man die Lösung dieser Säure in verdünnter Natronlauge mit Benzol und übermangansaurem Kali (nach der von Einhorn<sup>1)</sup> angegebenen Methode zur Darstellung des Orthonitrobenzaldehyds), so erhält man ein aldehydartig riechendes Oel, welches, da es bei der Oxydation Phtalsäure liefert, möglicherweise Phtalaldehyd enthält.

#### Orthophenylendiacrylsäuretetrabromid.

Orthophenylendiacrylsäure addirt sehr leicht Brom. Setzt man die fein vertheilte Säure der Einwirkung von Bromdämpfen aus, so absorbirt sie in 24 Stunden genau 2 Moleküle des letzteren unter Bil-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 119.

dung des Orthophenylendiacylsäuretetrabromids nach der Gleichung:



Zur Entfernung von überschüssigem Brom wurde das Product einige Zeit über Natronkalk stehen gelassen und dann analysirt mit dem folgenden Resultat:

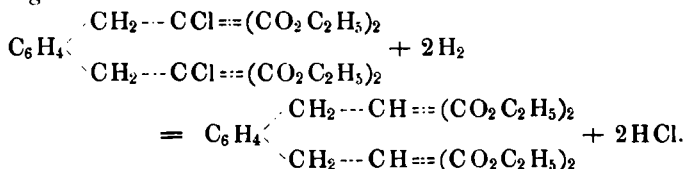
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_4$	Gefunden
C     26.76	27.15 pCt.
H     1.86	2.25 „
Br    59.48	59.22 „

Diese Säure bildet ein in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwerlösliches Pulver.

Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird sie zum Theil zersetzt unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure. Für sich im Reagenzglas erhitzt tritt unter Verkohlungs-Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff ein. Mit alkoholischem Kali gekocht entsteht eine kleine Menge einer bromfreien Säure, welche aber noch nicht rein erhalten werden konnte. Wahrscheinlich wird diese Bromwasserstoffabspaltung bei Anwendung des Aethers statt der freien Säure besser verlaufen.

#### Orthophenylendipropionsäure.

Behandelt man den Orthoxylylendichloridmalonsäureäther in Eisessiglösung mit Zinkstaub, so werden, wie in der ersten Mittheilung bereits erwähnt (l. c. S. 452), die beiden Chloratome durch Wasserstoff ersetzt und man erhält den Orthoxylylendimalonsäureäther nach der Gleichung:



Dieser Aether kann leicht mit Hilfe der Natriumverbindung gereinigt werden.

Setzt man zu der Lösung des rohen Aethers in Aether eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat (2 Mol.) hinzu, so fällt sofort die Natriumverbindung als dicker, weisser Niederschlag aus.

Nach dem möglichst rasch ausgeführten Abfiltriren und Auswaschen mit alkoholhaltigem Aether wird der Rückstand in ver-

dünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei er unter Abscheidung eines farblosen Oeles sofort zersetzt wird.

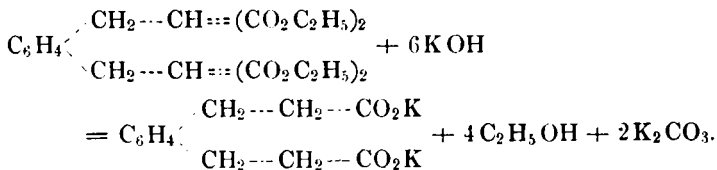
Dieses Oel kann dann nach dem Extrahiren mit Aether und sorgfältigem Trocknen über Chlorcalcium noch einmal in die Natriumverbindung übergeführt und auf diese Weise leicht rein erhalten werden. Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{22}H_{30}O_8$	Gefunden
C	62.56	62.73 pCt.
H	7.11	7.19 »

Die Natriumverbindung dieses Aethers bildet eine farblose, äusserst hygroskopische Masse, weshalb bei der Analyse nur annähernd übereinstimmende Zahlen erhalten werden konnten. Gefunden wurden 9.12 pCt. Natrium, während die Formel  $C_{22}H_{28}O_8Na_2$  9.9 pCt. verlangt.

Kocht man den Orthoxylylendimalonsäureäther mit concentrirtem alkoholischem Kali einige Stunden am Rückflusskühler, so wird derselbe verseift und man erhält nach dem Verjagen des Alkohols und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine gelblich gefärbte, feste Säure, welche Orthophenyldipropionsäure ist.

Diese Zersetzung findet nach der folgenden Gleichung statt:



Um diese Säure zu reinigen, wird das Rohproduct von schmierigen Nebenproducten durch Auskochen mit Chloroform befreit und dann zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse:

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	64.86	65.00	65.05 pCt.
H	6.31	6.60	6.50 »

Diese Säure bildet aus Wasser umkrystallisirt farblose, mikroskopische Nadeln, die bei 160—162° schmelzen. Sie entsteht auch bei der Reduction der Orthophenyldiacrylsäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam.