

es, dass wohl der grösste Theil, nicht aber die gesammte Menge des Chlorstickstoffs bei dem Versuche explodirt. Ein Theil desselben fällt vielmehr unverändert in kleinen Tröpfchen in die untergestellte Bleischale, in welcher er sich nachträglich zersetzt, so dass die Lösung in der Bleischale noch minutenlang ein Pelotonfeuer explodirender Chlorstickstoffbläschen unterhält. Es ist daher zweckmässig, nach dem Versuch durch Umrühren der Salmiaklösung mit einer in Terpentinöl getauchten Feder den Rest zu beseitigen.

Ich bemerke bei diesem Anlasse, dass ich das zur Aufnahme des Chlorstickstoffs dienende Bleischälchen nicht, wie es meistens geschieht, in eine Porzellanschale, sondern in eine geräumige zweite Bleischale stelle, in welcher der Kolben umgestülpt wird, da so, auch für den Fall, dass ein Theil des Chlorstickstoffs neben das Bleischälchen fallen sollte, jede Gefahr ausgeschlossen ist. Es bedarf keiner Erwähnung, dass diese Vorsicht, welche schon bei dem andern Versuche mit Chlorstickstoff sehr empfehlenswerth ist, bei dem neuen Experimente absolut geboten ist.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

7. J. Stanley Kipping: Versuche zur Darstellung von isomeren Naphtalinderivaten.

(Eingegangen am 27. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

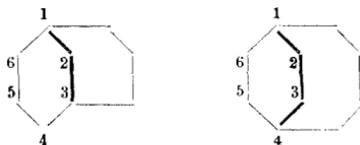
Die complicirteren Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe enthalten zwei oder mehr Benzolkerne, welche sich mit einander condensirt haben, wie durch folgende Figuren ersichtlich wird:



Phenanthren.

Wenn man diese und ähnliche Schemata betrachtet, so bemerkt man, dass die Benzolkerne, aus welchen diese Körper bestehen, auffallender Weise immer in der 1. 2. oder Orthostellung (i. e. durch die dicken Linien bezeichnet) mit einander verbunden sind.

Nach dem Stande unserer jetzigen Kenntnisse liegt nun kein Grund vor, weshalb nicht isomere Naphtalinderivate existiren sollten, deren Constitution durch die Formeln

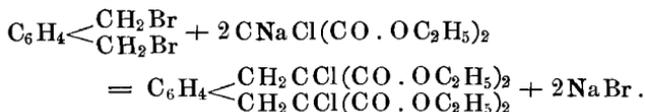


ausgedrückt werden könnte.

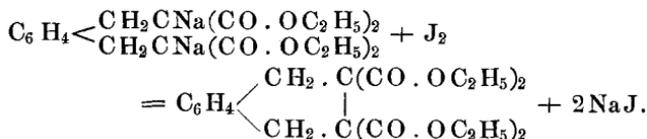
Da nun gegenwärtig kein experimenteller Beweis vorhanden ist, welcher über die Existenzfähigkeit solcher Körper entscheidet, schien es von Interesse, Versuche zur synthetischen Darstellung solcher Kohlenwasserstoffderivate anzustellen, und sollen im ersten Theil dieser Abhandlung die zu diesem Zwecke ausgeführten Experimente beschrieben werden.

Leider ist es mir nicht gelungen solche Verbindungen zu gewinnen. Die Existenzfähigkeit solcher acht und neun Kohlenstoffatome enthaltenden Ringe aber wird durch diese Versuche sehr unwahrscheinlich gemacht, und dies findet in der von Baeyer aufgestellten »Spannungstheorie«¹⁾ Erklärung.

Vor einiger Zeit ist es Baeyer und Perkin²⁾ gelungen, eine Synthese des Naphtalins in folgender Weise auszuführen: Zunächst gewannen sie durch Einwirkung von Natriumchlorimalonsäureester auf Orthoxylylenbromid Orthoxylylendichlorimalonsäureester, der nach folgender Gleichung gebildet wird:



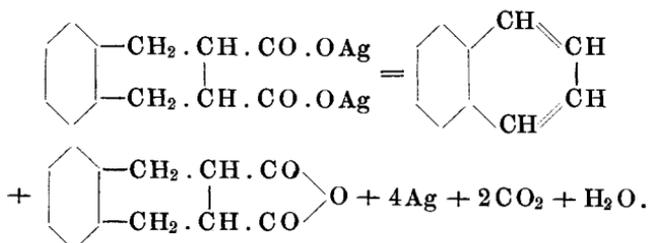
Aus diesem Körper wurde sodann durch Behandeln mit Reductionsmitteln das Chlor herausgenommen und so eine Verbindung erhalten, in der, ähnlich wie im Malonsäureester und in allen Körpern, welche die Gruppe $\text{RCH} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}$ enthalten, ein Wasserstoffatom leicht durch Natrium ersetzbar war. Auf die Natriumverbindung liessen nun Baeyer und Perkin Jod einwirken und erhielten Tetrahydro-naphtalintetracarbonsäureester:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2277.

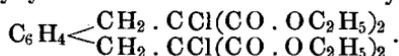
²⁾ Diese Berichte XVII, 449.

Derselbe gab durch Verseifen und Kohlensäureabspaltung Tetrahydronaphtalindicarbonsäure, deren Silbersalz beim Erhitzen in Naphtalin und das Anhydrid der Tetrahydronaphtalindicarbonsäure zersetzt wurde:

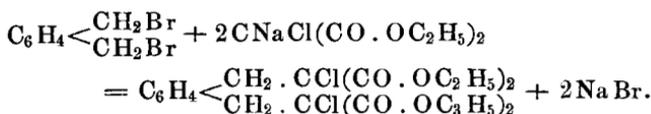


Wenn nun isomere Naphtaline oder Naphtalinderivate von der oben angedeuteten Constitution existenzfähig sind, so müssen sie in ähnlicher Weise erhalten werden können, indem man statt ortho- das meta- und para-Xylylenbromid anwendet, und sollen die zu diesem Zwecke angestellten Versuche in Folgendem beschrieben werden.

Metaxylylendichlormalonsäureäthylester,



Diesen Körper erhielt ich auf folgende Weise: eine Lösung von 4.4 g Natrium in möglichst wenig Alkohol wurde mit dem zehnfachen Volum reinen Aethers gemischt und dann eine Lösung von 37.8 g Chlormalonsäureester in 500 ccm reinem Aether zugegossen. Die Mischung wurde dann gut abgekühlt, 25.5 g fein gepulvertes Metaxylylenbromid (dargestellt durch Bromiren von Metaxylyl bei 125° C.) zugesetzt und in einem Rundkolben stark geschüttelt. Der zuerst entstehende weisse Niederschlag ist Natriumchlormalonsäureester; in dem Maasse, wie das Xylylenbromid sich löst, wird dieser Körper jedoch unter Abscheidung von Bromnatrium zersetzt, und zwar unter so starker Wärmeentwicklung, dass der Aether zu sieden beginnt. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Es wurde noch zwei Stunden auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler erhitzt, Wasser zugesetzt, die ätherische Lösung abgehoben, nochmals mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, wodurch man das gewünschte Product als ein gelb gefärbtes, dickes Oel erhält, welches auch durch langes Stehen über Schwefelsäure im Vacuum nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

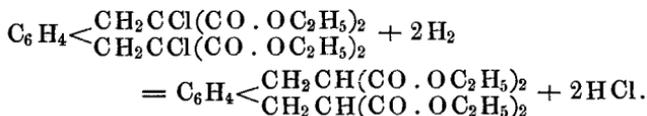
Die Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für C ₂₂ H ₂₈ Cl ₂ O ₈	Gefunden	
	I.	II.
Cl 14.4	15.5	14.6 pCt.

Wenn das Xylylenbromid und der Chlormalonsäureester genau abgewogen worden waren, so ist der entstehende Metaxylylendichlormalonsäureester fast ganz rein und die Ausbeute quantitativ.

Metaxylylendimalonsäureäthylester.

Löst man den im Vorhergehenden beschriebenen Metaxylylendichlormalonsäureester in 15 Volumen Eisessig und setzt eine geringe Menge Zinkstaub zu, so beginnt unter Erwärmung sofort die Reduction, die nach folgender Gleichung vor sich geht:



Man schüttelt am besten die Lösung unter zeitweiligem Zusatz von Zinkstaub eine Stunde lang, setzt dann Wasser zu, extrahirt das Ganze oft mit Aether, wäscht die ätherische Lösung behufs Entfernung der Essigsäure mit Wasser und Soda, trocknet über wasserfreiem Kaliumcarbonat und destillirt endlich den Aether ab. Es resultirt ein Oel, das jedoch erhebliche Quantitäten Chlor enthält. Um dieses zu entfernen, wurde die Reduction mit Eisessig und Zinkstaub wiederholt; nach dreimaligem Behandeln waren nur noch Spuren von Chlor zugegen. Das reinste Product erhielt ich, wenn ich mit kleinen Quantitäten auf einmal arbeitete. Um den Körper analysenrein zu bekommen, bediente ich mich der Natriumverbindung.

Dieselbe bildet sich, wenn man eine Lösung der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol, mit dem zehnfachen Volum Aether gemischt, zu einer stark verdünnten ätherischen Lösung des Metaxylylendimalonsäureesters zusetzt, und zwar sofort, als weisser Niederschlag. Derselbe wird schnell abgesaugt, mit Aether gewaschen und sofort mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei er in den Ester und Natriumsulfat zerfällt. Ersterer, der sich als Oel abscheidet, wird mit Aether extrahirt, nach dem Trocknen über Chlorcalcium nochmals in genau derselben Weise mit Natriumäthylat behandelt und nach dem Auswaschen mit Aether mit Wasser zersetzt, das Oel mit Aether extrahirt, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und der Aether abdestillirt.

Ich erhielt den Metaxylylendimalonsäureester so ganz rein als ein dickes, farbloses Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Er ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure etc., unlöslich in Wasser.

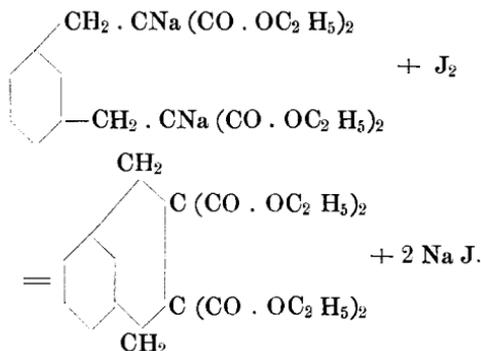
Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{22}H_{30}O_8$	Gefunden
C	62.56	61.97 pCt.
H	7.11	7.28 »
O	30.33	30.75 »

Die Natriumverbindung ist ein weisser, fester Körper, der jedoch an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht und sich zersetzt. Ein mit Aether gewaschenes Präparat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{22}H_{28}Na_2O_8$	Gefunden
Na	9.9	9.7 pCt.

Es schien jetzt wahrscheinlich, dass dieser Körper bei zweckmässiger Behandlung mit Brom (oder Jod) ein metahydrirtes Naphtalin-derivat bilden würde, analog wie der Natriumorthoxylylendimalonsäure-ester durch Jod in Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester übergeführt wird, und zwar nach folgendem Schema:



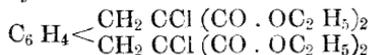
Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt: Zu einer Lösung von 1.4 g Natrium in 15 g absolutem Alkohol, die mit 50 cm Aether verdünnt worden war, wurden 12 g Metaxylylendimalonsäure-ester zugefügt und die Mischung bis zur völligen Abscheidung der Natriumverbindung stehen gelassen; hierauf wurden 4.6 g Brom unter sorgfältiger Abkühlung tropfenweise zugefügt. Jeder Tropfen wurde sofort entfärbt, nur die beiden letzten verursachten eine schwache gelbliche Färbung. Den Ester verseifte ich ohne weiteres durch zwei-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali und erhielt endlich 9 g der vierbasischen Säure in Gestalt eines nicht krystallisirenden braunen Oels. Dasselbe wurde mit 30 g Wasser gemischt und die Lösung im zugeschmolzenen Rohr zuerst auf 110° , dann auf 150° und schliesslich auf 180° erhitzt, bis alle Kohlensäure abgespalten war. Der Rohrinhalt bestand nachher aus zwei Schichten, von denen die untere nach längerem Stehen beinahe fest wurde, während die obere sich mit Krystallen füllte. Letztere wurden abfiltrirt und durch ihren Schmelzpunkt, wie durch die sonstigen Eigenschaften leicht als Meta-

phenylendipropionsäure, welche in der nächsten Abhandlung beschrieben wird, erkannt. Die untere Schicht lieferte, nach dem Auskochen mit Wasser und Krystallisirenlassen, ebenfalls ganz reine Metaphenylendipropionsäure, und zwar ca. $1\frac{1}{2}$ bis 2 g; ausserdem hatten sich 3 g schwarzer, harziger Masse gebildet, aus der nichts Krystallisirtes erhalten werden konnte. Die von Krystallen abgessene Mutterlauge wurde dann noch eingedampft, hinterliess jedoch nichts als eine sehr stark mit harziger Substanz verunreinigte Metaphenylendipropionsäure, die in Form eines gelben Oeles zurückblieb.

Auch andere Versuche, bei welchen die Natriumverbindung mit Jod, statt des Broms, behandelt wurde, gaben ganz ähnliche Resultate; das Product der Einwirkung des Halogens auf die Natriumverbindung des Metaxylylendimalonsäureesters liefert also beim Abspalten von Kohlensäure nichts als Metaphenylendipropionsäure, woraus folgt, dass dies Product selbst aus Metaxylylendimalonsäure besteht. Es ist dies sehr bemerkenswerth, und meines Wissens eine noch nicht beobachtete Erscheinung, dass aus der Natriumverbindung eines Säureesters derselbe Säureester durch Halogeneinwirkung zurückgebildet werden kann. Ich kann dies nur so erklären, dass zunächst das Brom (oder Jod) einen Theil der Substanz vollständig zerstört unter Bromwasserstoffbildung und dieser Bromwasserstoff den Rest, unter Entstehung von Bromnatrium, in den Ester zurückverwandelt.

Jedenfalls ist durch obige Versuche nachgewiesen, dass ein Meta- ring auf diese Weise nicht erhalten werden kann, und dass die Existenzfähigkeit eines solchen überhaupt sehr unwahrscheinlich ist.

Paraxylylendichlormalonsäureäthylester,

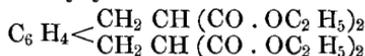


Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 36.8 g Chlormalonsäureester in 500 ccm trockenem Aether gelöst, eine mit dem zehnfachen Volum Aether verdünnte Lösung der berechneten Menge Natrium in Alkohol hinzugefügt, in die Mischung 25 g Paraxylylenbromid eingetragen und das Ganze heftig geschüttelt. Nach vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler wird zwei Mal mit Wasser geschüttelt, um das Bromnatrium zu lösen, und aus der getrockneten ätherischen Lösung der Paraxylylendichlormalonsäureäthylester als ein dickes, bräunlich gefärbtes Oel erhalten. Die Ausbeute ist eine quantitative. Im Gegensatz zu der Metaverbindung, die nicht krystallisirt, schied sich aus dem Product nach mehrstündigem Stehen eine reichliche Menge von Krystallen ab, die durch Ausbreiten auf einem Thonteller von anhaftender Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollends gereinigt wurden. Ich erhielt den Körper so in

schönen, durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln. Er schmilzt bei 86 bis 87° C. und ist in Aether, Ligroin, Essigsäure etc. leicht, in Wasser aber unlöslich. Die Chlorbestimmung ergab Folgendes:

Ber. für $C_{22}H_{28}Cl_2O_8$	Gefunden
Cl 14.4	14.6 pCt.

Paraxylylendimalonsäureester,



Diesen Körper erhält man, ganz wie den Metaxylylendimalonsäureester, leicht durch Reduction der oben beschriebenen Chlorverbindung mittelst Zinkstaub. Circa 15 g derselben wurden in Eisessig gelöst und unter eine Stunde lang fortgesetztem Schütteln successive kleine Portionen Zinkstaub zugesetzt. Nach Zusatz von Wasser extrahirt man mit Aether, wäscht mit Wasser und Sodalösung, um die Essigsäure zu entfernen, trocknet über Kaliumcarbonat und destillirt den Aether ab. Der Rückstand ist noch chlorhaltig, wie das auch bei dem Metaester der Fall war; man wiederholt daher die Operation noch zwei Mal. Keinesfalls ist es rathsam grössere Mengen als 15 g auf einmal anzuwenden.

Zuletzt wurde ein fast halogenfreies, schwach bräunlich gefärbtes Oel erhalten, welches nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum reichliche Mengen von farblosen Krystallen absetzte. Diese erhält man sofort rein, wenn man sie auf einem Thonteller ausbreitet und behufs Entfernung von anhaftenden Verunreinigungen mit Alkohol wäscht; nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurden sie analysirt und dabei folgende auf die Formel des Paraxylylendimalonsäureesters stimmende Zahlen erhalten:

Ber. f. $C_{22}H_{30}O_8$	Gefunden
C 62.56	62.24 pCt.
H 7.11	7.27 »
O 30.33	30.49 »

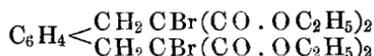
Der Körper bildet schöne, farblose Krystalle, schmilzt bei 51° C. und ist in Aether leicht, in Alkohol weniger und in Wasser gar nicht löslich. Auch er vermag eine Natriumverbindung zu bilden, die sich genau wie die des Metakörpers bildet; sie wurde dargestellt und analysirt, und dabei das folgende Resultat erhalten:

Ber. für $C_{22}H_{28}Na_2O_8$	Gefunden
Na 9.9	9.8 pCt.

Der Körper ist äusserst hygroskopisch und zersetzt sich schnell an der Luft; auf Zusatz von verdünnten Säuren oder Wasser regenerirt sich sofort der Ester.

Der Versuch, in dem Metaxylylendimalonsäureester eine Ringbildung zu bewerkstelligen, hatte zwar ein durchaus negatives Resultat

ergeben, doch folgt daraus nicht, dass auch bei der entsprechenden Paraverbindung eine solche unmöglich war, und wurde daher auch bei dieser der Versuch gemacht, den ich wie folgt ausführte: eine Lösung von 12 g Paraxylylendimalonsäureester wurde mit einer ätherischen Lösung von Natriumäthylat (1.4 g Natrium) gemischt, und dann langsam 5 g Brom zugesetzt. Beim Eintröpfeln verschwindet die braune Farbe des Broms momentan; als alles zugefügt war, wurde Wasser zur Lösung gegossen und nach dem Waschen und Trocknen der Aether vollständig abdestillirt. Es resultirte ein schweres Oel, das sich als bromhaltig erwies; es wurde 24 Stunden sich selbst überlassen, nach welcher Zeit sich eine Quantität von Krystallen abgeschieden hatte, die auf einem Thonteller ausgebreitet und mit kaltem Methylalkohol gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhielt ich 4¹/₂ g einer prachtvoll krystallisirenden Substanz, die den Schmelzpunkt 107—108° C. zeigte und bei der Analyse Zahlen gab, welche auf die Formel

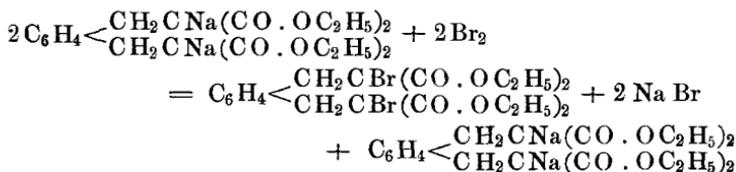


führten.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	45.6	45.9	—	pCt.
H	4.8	5.1	—	»
Br	27.5	—	26.5	»

Dieser Körper, der also als Paraxylylendibrommalonsäureester anzusehen ist, löst sich leicht in heissem, schwerer in kaltem Methylalkohol.

Seine Constitution bewies ich durch Ueberführung in Paraxylylendimalonsäureester mittelst Reduction durch Zinkstaub und Eisessig. Das Brom wird viel leichter eliminirt als das Chlor in der entsprechenden Chlorverbindung, und die Reduction geht ganz glatt vor sich. Nach Beendigung derselben wurde mit Aether extrahirt, und erhielt ich schliesslich Paraxylylendimalonsäureester, was aus dem Schmelzpunkt (51°) und den sonstigen Eigenschaften des Productes unzweideutig sich ergab. Es kann demnach nicht zweifelhaft sein, dass das Brom aus der Natriumverbindung das Natrium herausgenommen hatte, dafür aber 2 Bromatome an die Stelle der Natriumatome getreten waren. Die Reaction scheint nach folgender Gleichung zu verlaufen:

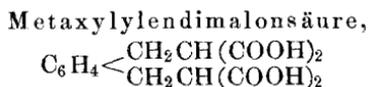


Eine Ringbildung hatte jedenfalls nicht stattgefunden, und erscheint daher auch die Existenzfähigkeit eines Pararinges mehr als zweifelhaft.

Auch bei Anwendung von Jod statt Brom wird kein Ring erhalten; der Versuch wurde in genau derselben Weise, wie oben beschrieben, mit der berechneten Menge Jod angestellt und ein Oel erhalten, das nicht zum Erstarren zu bringen war, jedoch gebundenes Jod enthielt; beim Erhitzen im Reagenzrohre entwickelten sich nämlich violette Dämpfe und es sublimirte etwas Jod an die obere Wandung des Rohres. Die Analyse des rohen Productes zeigte jedoch, dass nur 2 bis $2\frac{1}{2}$ pCt. Jod darin enthalten waren, und war daher Paraxylylendijodmalonsäureester gar nicht oder nur in sehr geringer Menge entstanden; derselbe müsste 38 pCt. Jod enthalten. Da nichts Krystallisirtes aus dem Product erhalten werden konnte, spaltete ich, wie bei den Versuchen mit der Metaverbindung beschrieben, Kohlensäure durch Erhitzen auf 120 bis 180° C. ab und bekam als Hauptmenge Krystalle, die sich als die in der nächsten Abhandlung zu beschreibende Paraphenylendipropionsäure erwiesen; ausserdem war ein öliges Zersetzungsproduct erhalten, das nichts Krystallisirbares mehr enthielt. Jod hatte also ebenso gewirkt, wie auf die Natriumverbindung des Metaxylylendimalonsäureesters, d. h. einen Theil der Substanz zerstört und aus dem Rest denselben Ester zurückgebildet.

8. J. Stanley Kipping: Ueber die Meta- und Paraphenylendipropionsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 27. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)



Um diesen Körper zu erhalten, wurde der rohe Metaxylylendimalonsäureäthylester (siehe S. 31) mit etwas mehr als der berechneten Quantität methylalkoholischem Kali gekocht, bis auf Zusatz von Wasser sich kein Oel mehr abschied, was nach ungefähr zwei Stunden der Fall war. Der Alkohol wird abdestillirt, die Lösung zur Trockene verdampft, das Kaliumsalz in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die etwas trübe Lösung filtrirt und die Säure durch zehnmaliges Ausschütteln mit Aether aus dem Filtrat extrahirt. Metaxylylendimalonsäure bleibt