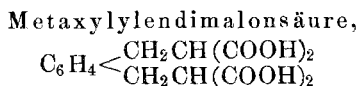


Eine Ringbildung hatte jedenfalls nicht stattgefunden, und erscheint daher auch die Existenzfähigkeit eines Pararinges mehr als zweifelhaft.

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.)

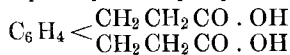


Um diesen Körper zu erhalten, wurde der rohe Metaxylylendimalonsäureäthylester (siehe S. 31) mit etwas mehr als der berechneten Quantität methylalkoholischem Kali gekocht, bis auf Zusatz von Wasser sich kein Oel mehr abschied, was nach ungefähr zwei Stunden der Fall war. Der Alkohol wird abdestillirt, 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

dann nach Abdestilliren des Aethers als ein bräunliches Oel zurück, welches in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Leider konnte es nicht krystallisirt erhalten werden und wurde deshalb auch nicht analysirt; dass jedoch dem Körper die oben angegebene Formel zukommt, ist nicht zweifelhaft, es beweist das die Entstehungsweise, die Zersetzungen und die Uebereinstimmung mit dem später zu beschreibenden isomeren Parakörper.

Metaphenylendipropionsäure,



Metaxylylendimalonsäure wird beim Erhitzen durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlendioxyd leicht in Metaphenylendipropionsäure (Metaxylylendiessigsäure) übergeführt.

Diese Operation kann auf zwei Methoden ausgeführt werden:

I. Metaxylylendimalonsäure wird in einem Kolben auf dem Metallbade rasch auf 180° C. erhitzt; sobald die Temperatur höher als 100° C. ist, beginnt die Kohlensäureentwicklung, welche beim Steigen der Temperatur immer heftiger wird. Hat sie aufgehört, so lässt man erkalten, kocht den zurückbleibenden beinahe festen Kuchen mit Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle und filtrirt. Beim Abkühlen setzt sich die neue Säure in schönen farblosen Tafeln ab, welche leicht durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden können.

II. Diese Methode erfordert einen grösseren Zeitaufwand, aber da sie eine bessere Ausbeute und ein reineres Product giebt, ist sie vorzuziehen. Metaxylylendimalonsäure, im dreifachen Volum Wasser gelöst, wird im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde auf 100—120° C. erhitzt; man lässt erkalten, öffnet die Capillare, um den Druck zu beseitigen, schmilzt wieder zu und erhitzt eine Stunde lang auf 150°. Dies wiederholt man unter Erhitzung auf 180°, bis keine Kohlensäure mehr abgespalten wird. Die zuerst homogene Flüssigkeit hat sich jetzt in zwei Schichten getheilt, von denen die untere in der Kälte erstarrt, während sich die obere zu gleicher Zeit mit blätterigen Krystallen füllte. Um dieses Product zu reinigen, wird das Ganze filtrirt, der Rückstand auf einen Thonteller gebracht, um Spuren der Mutterlauge zu entfernen, in kochendem Wasser gelöst und heiss filtrirt. Beim Abkühlen scheidet sich dann Metaphenylendipropionsäure in prachtvollen, glänzenden, farblosen Tafeln aus, welche über Schwefelsäure und dann bei 100° getrocknet und analysirt wurden.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gefunden
C	64.86	64.71 pCt.
H	6.31	6.47 »
O	28.83	28.82 »

In ganz reinem Zustand schmilzt die Metaphenyldipropionsäure bei 146—147° C.; sie ist in heissem Wasser wenig, in kaltem fast gar nicht löslich; ziemlich leicht löst sie sich in Alkohol und Aether. Sie löst sich leicht in Ammoniak und giebt wohl charakterisirte Salze. Das Silbersalz wird als weisse amorphe Masse durch Fällung der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten. Nach sorgfältigem Waschen und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum gab es bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{12}H_{12}Ag_2O_4$	Gefunden
Ag 49.54	49.37 pCt.

Das Silbersalz ist ein sehr beständiger Körper, schwärzt sich nicht im Licht; Bleiacetat fällt aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes einen amorphen weissen, Kupfersulfat einen hellgrünlich-bläulichen, Zinksulfat einen weissen krystallinischen Niederschlag; mit Chlorbaryum entsteht keine Fällung.

Um zu versuchen, ob diese Säure ein Anhydrid bildet, wurde eine kleine Menge eine halbe Stunde bis 250° auf dem Metallbade erhitzt. Sie schwärzt sich unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von Spuren Wassers. Beim stärkeren Erhitzen über freiem Feuer destillirt ein braunes Oel über, welches bald erstarrt. Nach dem Waschen auf einem Thonteller mit Aether zeigte das fast farblose Product den Schmelzpunkt 145—146° C. und bestand daher aus unveränderter Metaphenyldipropionsäure.

Metaphenyldipropionsäuremethylester.

Diesen Ester erhält man leicht, indem man Metaphenyldipropionsaures Silber mit Jodmethyl behandelt. Um ihn darzustellen, wird das reine trockene Silbersalz mit dem Ueberschuss einer Lösung von Jodmethyl im zehnfachen Volum Aether gemischt und fünf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich das ganze Silbersalz unter Abscheidung von gelbem Jodsilber zersetzt. Um den Ester zu isoliren, wird das Jodsilber abfiltrirt und gut mit warmem Aether gewaschen; nach dem Verdampfen des Aethers resultirt ein dickes farbloses Oel, welches nach kurzer Zeit zu einem harten Kuchen von Krystallen erstarrt: diese wurden auf einen Thonteller gebracht und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol leicht rein erhalten in Form von farblosen, bei 51° schmelzenden Blättchen. Die Analyse gab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{14}H_{18}O_4$	Gefunden
C 67.20	67.14 pCt.
H 7.20	7.53 »

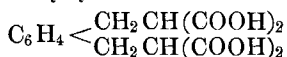
Metaphenylendipropionsäuremethylester ist sehr leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwieriger in kaltem Methylalkohol löslich. Wenn er in kleinen Quantitäten erhitzt wird, destillirt er bei hoher Temperatur fast ohne Zersetzung.

Metaphenylendipropionsäureäthylester.

Ausserdem wurde noch der Aethylester dargestellt, und zwar genau auf dieselbe Art, wie der Methylester. Derselbe bildet ein farbloses Oel, welches unter 60 mm Druck bei 247—250° C. unzersetzt siedet, und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{16}H_{22}O_4$	Gefunden
C 69.07	69.55 pCt.
H 7.91	7.74 »

Paraxylylendimalonsäure,



wurde durch Verseifen des Esters (vierstündiges Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali) gewonnen. Nach Beendigung der Reaction dampft man zur Entfernung des Alkohols zur Trockne ein, löst in wenig Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether. Derselbe wird dann abdestillirt, und man erhält die Säure als dicken Syrup, der beim Stehen vollständig zu einer Krystallmasse erstarrt.

Den Kuchen bringt man auf einen Thonteller und lässt zwei Tage stehen, um die anhaftenden öligen Producte vollständig zu entfernen; dann wird in wenig warmem Wasser gelöst und mit Thierkohle gut geschüttelt. Nach dem Filtriren lässt man über Schwefelsäure im Vacuum verdunsten und erhält so die Säure rein als ein weisses krystallinisches Pulver, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure mit folgendem Resultat analysirt wurde:

Ber. für $C_{14}H_{14}O_8$	Gefunden
C 54.2	53.7 pCt.
H 4.5	4.9 »
O 41.3	41.4 »

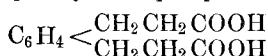
Beim Erhitzen schmilzt die Paraxylylendimalonsäure bei circa 195° unter Zersetzung und heftiger Kohlensäureentwicklung; nach Beendigung derselben erstarrt die Masse plötzlich wieder und schmilzt dann bei weiterem Erhitzen bei 223°, dem Schmelzpunkt der Paraphenylendipropionsäure (siehe unten).

Das Silbersalz, durch Fällen aus der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten, bildet einen weissen käsigen Niederschlag, in dem eine Silberbestimmung vorgenommen wurde:

Ber. für $C_{14}H_{10}O_8Ag_4$	Gefunden
Ag 58.47	58.07 pCt.

Auch Bleiacetat, Chlorbaryum und Chlorcalcium fällen die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes.

Paraphenyldipropionsäure,



Wie schon oben angedeutet, verliert die Paraxylyndimalonsäure beim Erhitzen sehr leicht zwei Moleküle Kohlendioxyd und zwar unter Bildung von Paraphenyldipropionsäure. Die Abspaltung der Kohlensäure wird am geeignetsten bewerkstelligt, indem man 1 Theil der Säure in 3 Theilen Wasser löst und im zugeschmolzenen Rohr auf 120—180° C. erhitzt, bis kein Gas mehr beim Oeffnen der Capillare entweicht, also genau wie bei der Darstellung der Metaphenyldipropionsäure schon des Näheren beschrieben wurde. Die Reaction verläuft sehr glatt; nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit im Rohr mit harten, körnigen Massen gefüllt, welche abfiltrirt und auf dem Thonteller von der Mutterlauge befreit wurden.

Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man dann die reine Säure in sehr charakteristischen, farblosen, warzigen Krystallaggregaten: am besten löst man in möglichst wenig siedendem Methylalkohol und lässt 24 Stunden stehen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Productes ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden
C 64.86	64.73 pCt.
H 6.31	6.34 »
O 28.83	28.93 »

Paraphenyldipropionsäure schmilzt bei 223—224° C., in kaltem Methyl- und Aethylalkohol löst sie sich schwer, in heissem Wasser sehr wenig, in kaltem gar nicht.

Das Silbersalz der Säure wurde näher untersucht, es bildet sich beim Zusatz von Silbernitrat zu einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes als weisser, amorpher Niederschlag, der sich am Licht nicht schwärzt. Eine Silberbestimmung in demselben lieferte folgendes Resultat: 0.4300 g gaben 0.2125 g Ag.

Ber. für $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$	Gefunden
Ag 49.45	49.42 pCt.

Von den übrigen Salzen mögen die folgenden erwähnt werden:

Mit Kupfersulfat entsteht ein grünlich weisser Niederschlag, der wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich ist: Bleiacetat, Zinksulfat und Quecksilberchlorid fällen weisse Niederschläge, dagegen ist das Baryum- und Calciumsalz löslich.

Bei der Anhydridbildung müsste sich aus dieser Säure offenbar ein aus zehn Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom bestehender Ring bilden, doch führte der Versuch nur zu einem negativen Resultate. Er wurde in der Weise angestellt, dass 0.3 g der Substanz im Reagenzröhrchen zunächst im Metallbade auf 300–320° C. erwärmt wurden, bei welcher Temperatur jedoch bloss ganz geringe Spuren Wasser fortgingen. Bei stärkerem Erhitzen in der freien Flamme destillirte unter Verkohlung ein braunes Oel über, das sofort erstarrte; die Masse wurde auf einem Thonteller ausgebreitet und mit wenig Aether gewaschen; sie zeigte dann den Schmelzpunkt 222–224° und besass alle Eigenschaften der Paraphenyldipropionsäure. Es hatte also theilweise Zersetzung der Substanz aber keine Anhydridbildung stattgefunden.

Paraphenyldipropionsäuremethylester.

Man erhält denselben durch vierstündiges Kochen des Silbersalzes der Säure mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Jodmethyl. Nach dem Abfiltriren des Jodsilbers und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt er als weisse Krystallmasse, die aus Methylalkohol umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurde.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_4$	Gefunden
C	67.20	67.14 pCt.
H	7.20	7.19 »

Der Körper ist schwer in kaltem, leichter in heissem Methylalkohol löslich und krystallisirt daraus in schönen farblosen glänzenden Tafeln. Schmelzpunkt 115° C.