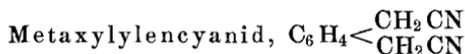


9. J. Stanley Kipping: Ueber Meta- und Paraphenylendiessigsäuren.

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

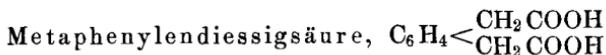
(Eingegangen am 27. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)



Dieser Körper wurde auf folgende Weise dargestellt: 13 g Metaxylylenbromid wurden in Alkohol gelöst und ein geringer Ueberschuss reines Cyankalium in wässriger Lösung zugefügt. Eine Reaction findet erst beim Erwärmen statt; dieselbe war nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler beendet. Der Alkohol wurde dann abdestillirt, Wasser zugesetzt und der entstandene Körper — ein dunkelbraunes Oel — von der wässrigen Schicht vermittelst eines Tropftrichters getrennt. Ganz rein erhielt ich ihn nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch Fractioniren im Vacuum; er stellt dann ein farbloses Oel dar, das nach einigem Stehen erstarrt; die Analyse gab folgende, auf die Formel von Metaxylylencyanid stimmende Zahlen:

	Ber. f. $C_{10}H_8N_2$	I.	Gefunden II.	III.	
C	76.92	76.48	76.67	—	pCt.
H	5.13	5.54	5.16	—	»
N	17.95	—	—	17.75	»

Die Verbindung ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 28° — 29° C. und siedet unter 300 mm Druck bei 305 — 310° C. unter theilweiser Zersetzung. Sie ist in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroin und Wasser unlöslich.



Zur Darstellung dieser Säure wird das rohe Metaxylylencyanid ohne weitere Reinigung durch Kochen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler mit alkoholischem Kali verseift. Auf diese Weise wird das Kaliumsalz der Metaphenylendiessigsäure gebildet.

Die Verseifung findet nur ziemlich schwierig statt und erst nach ungefähr sechsständigem Kochen hört die Ammoniakentwicklung auf. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst; auf Zusatz von einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure fällt eine kleine Menge einer braunen harzigen Verunreinigung aus; diese wird abfiltrirt und die völlig klare wässrige Lösung zwanzig Mal mit reinem Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird

dann mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, die neue Saure bleibt als gelblich gefärbte krystallinische Masse zurück.

Um die Saure zu reinigen, wurden die Krystalle zuerst von wenig öligter Mutterlauge durch Ausbreiten auf einem Thonteller befreit, dann mit einer kleinen Menge Aether gewaschen und endlich zweimal aus Wasser umkrystallisirt. In dieser Weise gewinnt man sie in farblosen Nadeln, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferten.

Ber. f. $C_{10}H_{10}O_4$		Gefunden
C	61.86	61.54 pCt.
H	5.15	5.25 »

Metaphenylendiessigsäure schmilzt bei $170^{\circ} C.$, sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Chloroform und Ligroïn aber kaum löslich; aus Wasser krystallisirt sie in schönen concentrisch gruppirten Nadeln.

Die Ausbeute an Säure durch Verseifung des Cyanids mittelst alkoholischem Kali ist beinahe quantitativ. Durch Fällung einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber gewinnt man das Silbersalz als einen weissen amorphen Niederschlag; nach sorgfältigem Waschen mit Wasser wird das Salz zuerst auf einem Thonteller, dann bei $100^{\circ} C.$ getrocknet und gab bei der Silberbestimmung folgende Zahlen:

Ber. f. $C_{10}H_8 Ag_2 O_4$		Gefunden
Ag	52.8	52.5 pCt.

Aus einer wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt essigsaures Blei einen weissen amorphen, Zinksulfat einen weissen krystallinischen Niederschlag, der in Salzsäure und Ammoniak leicht löslich ist. Chlorbaryum und Chlorcalcium geben keinen Niederschlag.

Versuche zur Darstellung des Anhydrids der Säure wurden zunächst angestellt; zu diesem Zwecke wurden 0.2 g der reinen Säure vierzig Minuten lang in einem Metallbade auf $300-320^{\circ} C.$ erhitzt und hierauf destillirt. Es ging fast die ganze Menge als ein gelblich gefarbttes Oel über, das sofort erstarrte; nur wenig kohligter Rückstand blieb in der Röhre zurück. Das Destillat wurde auf einem Thonteller ausgebreitet, mit wenig Aether gewaschen und zeigte dann den Schmelzpunkt sowie alle übrigen Eigenschaften der Metaphenylendiessigsäure; es hatte also Anhydridbildung nicht stattgefunden.

Paraxylylencyanid.

Um diesen Körper zu gewinnen, lost man 15 g Paraxylylenbromid in heissem Alkohol und fugt zu der Lösung 8 g Cyankalium in wenig Wasser gelöst hinzu. Zuerst findet keine Reaction statt, beim Erhitzen aber bildet sich allmählich eine grosse Menge einer hellgelben flockigen Substanz, die jedoch nicht Paraxylylencyanid, sondern ein

harziges Product einer complicirteren secundären Reaction ist. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler, bis der durchdringende Geruch des Bromids nicht mehr bemerkbar ist, wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei das Cyanid sich als eine weisse feste Substanz ausscheidet. Beim Schütteln mit Aether wird es gelöst, die in Aether unlöslichen Verunreinigungen aber bleiben zurück; die ätherische Lösung wird getrocknet und der Aether abdestillirt, worauf das Paraxylylcyanid als eine krystallinische Masse erhalten wird.

Um das Product zu reinigen, löst man es in Aether und kocht einige Zeit auf dem Wasserbade mit Thierkohle, dann krystallisirt man zweimal aus Aether um; in dieser Weise gewinnt man den Körper in prachtvollen langen dreiseitigen Prismen, welche bei 96° C. schmelzen. Bei der Analyse wurde das folgende Resultat erhalten:

	Ber. für C ₁₀ H ₈ N ₂	Gefunden		
		I.	II.	
C	78.9	76.7	—	pCt.
H	5.1	5.4	—	»
N	17.95	—	18.16	»

Ich habe den Versuch mehrfach variirt, um die Bildung der in Aether, Alkalien und Säuren unlöslichen Verunreinigungen zu vermeiden, doch ist es mir nicht gelungen, eine bessere Methode als die oben beschriebene ausfindig zu machen. Die Ausbeute an Paraxylylcyanid ist daher eine schlechte und beträgt höchstens 50 pCt. von der zu erwartenden Menge.

Paraphenylendiessigsäure.

Diese Säure wird durch Verseifung des im obigen beschriebenen Körpers gewonnen. Zu diesem Zwecke fügt man zu einem Ueberschuss einer wässrigen methylalkoholischen Kalilösung 2 g Paraxylylcyanid hinzu und kocht auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler, bis keine Ammoniakentwicklung mehr wahrzunehmen ist; hierauf wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst; beim Ansäuern mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure fällt die Paraphenylendiessigsäure theilweise mit einer kleinen Menge einer braunen Verunreinigung zusammen aus. Beim Ausschütteln mit Aether wird die Säure gelöst, während die unlöslichen Flocken zurückbleiben, die ätherische Lösung wird getrocknet und der Aether abdestillirt, worauf die Säure als krystallinische Masse hinterbleibt. Die Ausbeute ist beinahe die theoretische. Um sie zu reinigen, wurde sie in Alkohol gelöst, und mit wenig Thierkohle einige Zeit gekocht, die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand zweimal aus eine Spur Alkohol enthaltendem Wasser umkrystallisirt.

Auf diese Weise wird die Säure in schönen farblosen Nadeln erhalten, welche bei 240—241° C. schmelzen.

Paraphenylendiessigsäure ist in Alkohol leicht, weniger in Wasser und Aether löslich, bei der Analyse derselben wurden die folgenden Zahlen gefunden:

Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
C 61.86	61.80 pCt.
H 5.15	5.46 »

Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer neutralen wässrigen Lösung des Ammoniumsalses fällt das Silbersalz als weisser amorpher Niederschlag aus; nach dem Waschen wird es auf einem Thonteller und dann bei 100° C getrocknet.

Die Silberbestimmung gab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_8Ag_2O_4$	Gefunden
Ag 52.8	52.5 pCt.

0.2 g der reinen Säure wurden eine halbe Stunde in einem Metallbade auf 300—320° erhitzt, hierauf das Product destillirt und das sofort erstarrende Oel auf einem Thonteller mit wenig Aether gewaschen. Die erhaltene Substanz zeigte den Schmelzpunkt der angewandten Säure 240—242° C.

Es ist daher klar, dass auf diese Weise kein Anhydrid gebildet worden ist.

10 J. Stanley Kipping: Notiz über die Darstellung von Isophtalsäure.

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

Das bisher angewendete Verfahren zur Darstellung von Isophtalsäure besteht bekanntlich darin, dass man Metaxylole mit Chromsäuremischung oxydirt (Fittig, Velguth, Ann. Chem. Pharm. 148, S. 11). Diese Methode ist jedoch wegen der ausserordentlichen Beständigkeit des Kohlenwasserstoffs mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, und selbst durch tagelanges Kochen gelingt es nicht, eine quantitative Ausbeute zu erzielen. Es schien daher von Werth zu sein, eine neue Methode zur Darstellung dieser wichtigen Substanz auszuarbeiten, und ist mir dies, wie folgt, in befriedigendster Weise gelungen.