

krystallinischer Körper ab, derselbe lässt sich durch viel Aether aufnehmen. Beim vorsichtigen Verdunsten des letzteren bleibt eine weisse, an der Luft zerfliessliche Krystallmasse zurück, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in wasserhaltigem Aether schwer, in trockenem Aether gar nicht löst. Die wässrige Lösung des Körpers reagirt stark alkalisch, durch Natronlauge tritt sofort krystallinische Fällung ein.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}ON_2$
N	18.13	18.66 pCt.

#### Platindoppelsalz des Anisamidins.

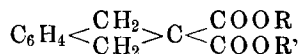
Aus der concentrirt wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fällt Platinchlorid gelbe Nadeln, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_8H_{10}ON_2Cl)_2PtCl_4$
Pt	27.1	27.3	27.6 pCt.

#### 17. O. Poppe: Meta-Xylylmalonsäure.

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von substituirten Malonsäuren, welche ein aromatisches Radical enthalten, sind bisher nur die Benzylmalonsäure und einige sich von ihr ableitende Säuren <sup>1)</sup> dargestellt worden. Ein Malonsäurederivat des Xylols ist bis jetzt nur in dem von Perkin <sup>2)</sup> erhaltenen Hydrindonaphtendicarbonsäureester:



vertreten.

Von den fünf vom Xylol und Aethylbenzol derivirenden isomeren Säuren lag die Darstellung der Metaxylylmalonsäure wegen der verhältnissmässig leichten Zugänglichkeit des Metaxylols am nächsten. Ich habe die Synthese dieser Säure nach der Methode von Conrad <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 204, 174 und 177.

Ann. Chem. Pharm. 239, 92.

Proc. Roy. Soc. 47, 321.

Diese Berichte XX, 434.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 122.

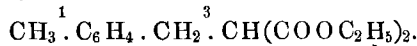
<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 204, 129.

durch Einwirkung von Xylylbromid auf Natriummalonsäureester ausgeführt.

Das *m*-Xylylbromid stellte ich nach den Angaben von Schramm<sup>1)</sup>, Radziszewski und Wispek<sup>2)</sup> her. Die Fractionirung desselben erfolgt besser unter vermindertem Druck in einer Kohlensäureatmosphäre. Durch Combinirung der letzteren beiden Hilfsmittel wurde die sonst erfolgende Zersetzung vermieden. Das Präparat war vollkommen wasserhell und siedete ohne Bromwasserstoffabspaltung bei 185° unter 340 mm Druck. Vor der Verwendung analysirt.

Die Einwirkung dieses Bromides auf Natriummalonsäureester wurde in der von Conrad beschriebenen Weise vorgenommen. Das Reactionsproduct wird in der üblichen Weise durch Ausschütteln mit Aether u. s. w. isolirt.

*m*-Xylylmalonsäurediäthylester,



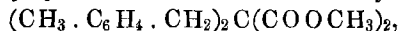
Siedepunkt: 320°. Unter 150 mm Druck: Sdp. 250°. Wasserhelles, dickflüssiges Oel. Hält leicht Brom zurück, von dem er nur durch wiederholtes Fractioniren zu trennen ist.

- I. 0.1915 g Substanz gaben 0.4789 g Kohlensäure und 0.1310 g Wasser.  
 II. 0.1649 g Substanz gaben 0.4103 g Kohlensäure und 0.1115 g Wasser.

	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	68.18	68.20	67.86 pCt.
H	7.57	7.60	7.51 »

Die Ausbeute wird beeinträchtigt dadurch, dass immer eine gewisse Quantität der dialkylirten Verbindung entsteht. Gleiche Beobachtung machten Bischoff und Siebert<sup>3)</sup> bei Herstellung des Benzylmalonsäureesters. Die Isolirung des Dixylylderivates gelingt leicht, wenn man den Rückstand von der Fractionirung des vorstehend beschriebenen Esters mit alkoholischem Kali verseift, das gebildete Kaliumsalz aus Alkohol umkrystallisirt und durch Kochen mit Jodmethyl in den

*m*-Dixylylmalonsäuredimethylester,



überführt. Fest. Krystallisirt aus Benzol. Schmp. 122°.

- 0.2012 g Substanz gaben 0.5436 g Kohlensäure und 0.1319 g Wasser.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	74.12	73.69 pCt.
H	7.06	7.28 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1278.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1745 und XVIII, 1282.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 239, 93.

*m*-Xylylmalonsäuredimethylester,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOCH}_3)_2$ .

Aus dem Aethylester durch Ueberführen in das Kaliumsalz und Kochen mit Jodmethyl. Wasserhelles Oel. Siedepunkt ca.  $300^\circ$  bei 760 mm Druck.

0.2102 g Substanz gaben 0.5059 g Kohlensäure und 0.1304 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$	Gefunden
C	66.10	65.64 pCt.
H	6.78	6.89 »

*m*-Xylylmalonsäure,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$ .

Wird das aus dem Aethylester dargestellte Kaliumsalz mit Säuren zersetzt, so scheidet sich die freie Xylylmalonsäure als schwach gelbliches Oel ab, das im Exsiccator erstarrt.

Aus der Lösung in Benzol wird der Körper durch Ligroin krystallinisch in Gestalt von Rhomboëdern abgeschieden. Schmelzpunkt  $133^\circ$  unter Gasentwicklung (Kohlensäureabspaltung). Leicht zersetzlich. Löslich in Benzol, Aether, Chloroform. Schwer löslich in Wasser und Ligroin.

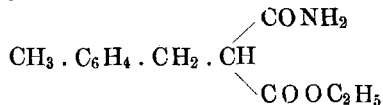
0.2251 g Substanz gaben 0.5235 g Kohlensäure und 0.1228 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$	Gefunden
C	63.46	63.43 pCt.
H	5.77	6.06 »

Salze der *m*-Xylylmalonsäure.

Das bestkrystallisirende Salz ist das Kaliumsalz, welches sich aus dem Aethylester beim Stehen mit alkoholischem Kali bildet. Aus etwa 80procentigem Alkohol wird es in Gestalt feiner seidenartiger, stark hygroskopischer Nadelchen erhalten. Analysirt. Von den übrigen Salzen wurde noch das Kalksalz analysirt. Das Silber-salz fällt als weisser, das Kupfersalz als grüner, das Bleisalz als weisser Niederschlag.

*m*-Xylylmalonaminsäureäthylester,



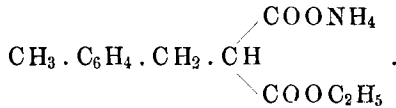
Entsteht bei zweistündigem Erhitzen des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak auf  $150^\circ$  im Rohr. Mikroskopische Nadeln aus Alkohol oder Benzol. Schmelzpunkt  $184-186^\circ$ .

I. 0.2206 g Substanz gaben 11.7 ccm Stickstoff bei  $10^\circ$  und 741 mm Barometerstand.

II. 0.2732 g Substanz gaben 14 ccm Stickstoff bei  $15^\circ$  und 755 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{13}H_{17}O_3N$	Gefunden	
N 5.95	I.	II.
	6.18	5.95 pCt

Ammoniumsalz der *m*-Xylylmalonäthylestersäure,

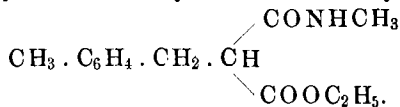


Der vorstehend beschriebene Aminsäureester nimmt beim Erwärmen mit Wasser, dem zur Lösung des Körpers etwas Alkohol zugesetzt ist, Wasser auf und geht dadurch in das Ammoniumsalz über. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich dieser Körper in Gestalt feiner, sternförmig gruppirter Nadeln aus. Schmelzpunkt  $77^\circ$ .

0.2667 g Substanz gaben 12.1 ccm Stickstoff bei  $10^\circ$  und 774 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{13}H_{19}O_4N$	Gefunden	
N 5.53	5.53 pCt.	

*m*-Xylylmalonmethyaminsäureäthylester,



Entsteht beim Erhitzen des Aethylesters mit 33 procentiger, wässriger Methylaminlösung unter Zusatz von Alkohol auf  $150^\circ$  im Rohr. Nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen. Aus Alkohol mikroskopische Nadelchen. Schmelzpunkt  $118-120^\circ$ .

Analyse:

0.4316 g Substanz gaben 20.1 ccm Stickstoff bei  $19^\circ$  und 768 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{14}H_{19}O_3N$	Gefunden	
N 5.62	5.40 pCt.	

*m*-Xylylmalonanilid,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CONHC_6H_5)_2$ .

Erhalten durch zweistündiges Kochen von 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Aethylester. Das nach dem Erkalten krystallinische Product wurde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und aus Benzol oder Alkohol krystallisirt. Nadeln, Schmelzpunkt  $188^\circ$ .

0.1434 g Substanz gaben 9.8 ccm Stickstoff bei  $16^\circ$  und 765 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{23}H_{23}O_2N_2$	Gefunden	
N 7.82	8.00 pCt.	

*m*-Xylylessigsäure,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Die *m*-Xylylmalonsäure spaltet leicht, vollständig bei längerem Erhitzen auf  $133^\circ$ , Kohlensäure ab und geht dadurch in die einbasische Xylylessigsäure über.

Die durch Reduction der *m*-Methylzimmtsäure von Müller<sup>1)</sup> erhaltene *m*-Methylhydrozimmtsäure müsste mit der von mir erhaltenen Xylylessigsäure identisch sein. Die aus Xylylmalonsäure hergestellte Säure habe ich indessen aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten können. Zur Analyse wurde sie in das Silbersalz übergeführt.

0.2854 g Silbersalz gaben 0.1131 g Silber.

Ber. für $C_{10}H_{11}O_2Ag$	Gefunden
Ag 39.85	39.63 pCt.

Baryum- und Calciumsalz fallen nur aus concentrirten Lösungen als Niederschläge aus.

*m*-Xylylchlormalonsäurediäthylester,  
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CCl(COOC_2H_5)_2$ .

Aus dem von Conrad<sup>2)</sup> beschriebenen Natriumchlormalonsäureester durch Einwirkung von Xylylbromid. Die Einführung von Chlor gelingt auch nach der zuerst von Gutzeit<sup>3)</sup> angegebenen Methode durch Einwirkung von Chlor auf den bereits alkylosubstituirt Malonsäureester. Während für den nicht substituirt Malonsäureester zur Aufnahme von Chlor eine Temperatur von 70—80° genügt<sup>4)</sup>, wird von Gutzeit<sup>4)</sup> für den Aethylmalonsäureester bereits eine Temperatur von 100° angegeben. Der Xylylmalonsäureester nimmt erst bei etwa 200° Chlor auf. Die Aufnahme-Temperatur scheint also mit Erhöhung des Molekulargewichts zu steigen. Deshalb ist die Darstellung des Xylylchlormalonsäureesters aus dem bereits gechlorten Malonsäureester vortheilhafter. Siedepunkt unter 150 mm Druck: 260°. Farblose Flüssigkeit.

0.2203 g Substanz gaben 0.1015 g Silber.

Ber. für $C_{15}H_{19}O_4Cl$	Gefunden
Cl 11.89	11.26 pCt.

*m*-Xylyltartronsäure,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(COOH)_2$ .

Durch Kochen mit alkoholischem Kali geht der Chlorxylylmalonsäureester in xylyltartronsaures Kalium über. Die freie Xylyltartronsäure ist nicht existenzfähig; aus einem ihrer Salze durch Säuren abgeschieden, zerfällt sie sofort unter Kohlensäureabspaltung. Um sie analytisch nachzuweisen, habe ich das Kalisalz analysirt. Das letztere erhält man durch Umsetzen des Kalisalzes mit Chlorcalciumlösung.

0.1942 g Substanz gaben 0.0417 g Aetzkalk.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_5Ca$	Gefunden
Ca 15.27	15.34 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1215.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 241.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 232.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 231.

*m*-Xylylglycolsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ .

Aus der Xylyltartronsäure durch Kohlensäureabspaltung. Syrup.  
Wurde zur Analyse in das Kalisalz übergeführt.

0.2250 g Substanz gaben 0 0577 g kohlen saures Kali.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Ca}$	Gefunden
Ca     10.05	10.27 pCt.

Hrn. Dr. Kühn, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, statue ich hierdurch meinen Dank ab, für die lebenswürdige Unterstützung mit Rath.

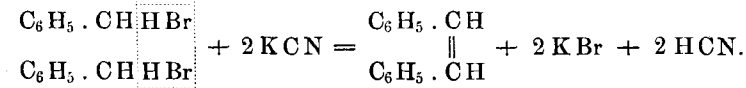
Berlin, im Januar 1890.

### 18. O. Poppe: Zur Bildung der Dibenzyl-derivate durch Condensation.

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In letzter Zeit sind mehrfach Veröffentlichungen verschiedener Autoren<sup>1)</sup> erschienen, denen die zuerst von Bamberger<sup>2)</sup> ausgesprochene Thatsache zu Grunde liegt, dass die von Toluol durch Substitution innerhalb der Seitenkette sich ableitenden Körper die Neigung haben, sich unter Bildung eines Dibenzyl-derivates zu condensiren.

In den Fällen, in denen das Dibenzyl-derivat durch Einwirkung von Cyankalium auf Halogenderivate des Toluols erhalten wurde, sollte man eigentlich nicht die Bildung eines Dibenzyl-, sondern eines Stilbenderivates erwarten:



Die Erklärung der Bildung des Dibenzyl-derivates in diesem Falle stösst somit auf Schwierigkeiten; denn die Abspaltung von Brom ist unwahrscheinlich, und ausserdem wird diese Annahme durch den

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte XIX, 2635 und XXI, 51.

Reimer, diese Berichte XIV, 1799.

Lodter, diese Berichte XXI, 51.

Roser, Ann. Chem. Pharm. 238, 363.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2635.