

suche, eine einigermaßen saubere Trennung des Basengemisches zu erzielen, blieben leider trotz eines recht großen Aufwandes von Zeit und Mühe ohne rechten Erfolg. Indessen lassen die in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Versuche keinen Zweifel darüber, welcher Reaktion dieses auffallende Ergebnis zuzuschreiben ist.

### 219. O. Hinsberg:

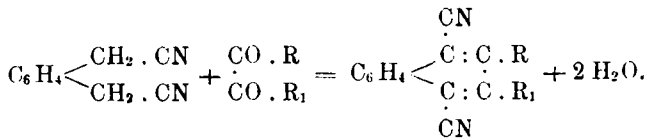
#### Synthetische Versuche mit *o*-Xylylencyanid.

(Eingeg. am 25. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.)

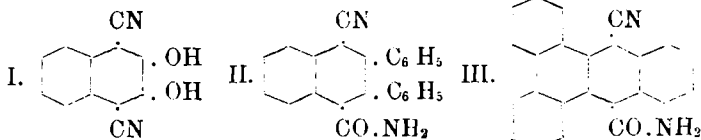
Die Methylengruppe des Benzylcyanids,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ , reagiert nach V. Meyer<sup>1)</sup> bei Gegenwart von Natriumäthylat resp. Ätznatron mit den aromatischen Aldehyden und mit Halogenalkylen<sup>2)</sup>. Die beiden Wasserstoffatome des Methylens haben demnach unter dem Einfluß der benachbarten Cyan- und Phenylgruppe reaktive Eigenschaften erlangt.

Im *o*-Xylylencyanid müssen dementsprechend zwei reaktionsfähige Methylengruppen vorhanden sein.

Von dieser Folgerung ausgehend, habe ich das *o*-Xylylencyanid zur Synthese von Naphthalinderivaten benutzt. Diese entstehen, wenn man es bei Gegenwart von Natriumalkoholat mit *o*-Diketonen, Ketonensäureestern, Oxalsäureester usw. zusammenbringt.



Eingehender untersucht wurde bisher die Reaktion mit Oxalsäureäthyläther und mit Benzil. Ersterer liefert ein Dicyan-dioxy-naphthalin von der Formel I, letzteres ein durch Aufnahme



von 1 Mol. Wasser aus dem primär gebildeten Dicyan-diphenyl-naphthalin entstandenes halbverseiftes Produkt (II).

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 250, 125.

<sup>2)</sup> Dabei wird nach V. Meyer nur ein Wasserstoffatom der  $CH_2$ -Gruppe durch  $CH_3$ ,  $CH_2 \cdot C_6H_5$  usw. ersetzt.

Kondensiert man *o*-Xylylencyanid unter Anwendung von Natriumalkoholat mit *o*-Chinonen, so erhält man ringförmige Gebilde, welche durch lineare Anellierung<sup>1)</sup> zweier Benzolringe an das Ringsystem des Chinons entstanden sind. So liefert das zunächst eingehender untersuchte Phenanthrenchinon ein Derivat von der Formel III, in welchem ebenfalls im Laufe der Reaktion eine der beiden Cyangruppen zur Carbonamidgruppe verseift worden ist.

Die Reaktion scheint mir von einiger Bedeutung zu sein, da Methoden zur Synthese komplizierterer, kohlenstoffhaltiger, tertiärer Ringsysteme nicht gerade zahlreich sind.

Die Verseifung der hier beschriebenen Verbindungen zu den entsprechenden Carbonsäuren — welche weiter unter Abspaltung von Kohlensäure in die carboxylfreien Stammsubstanzen übergehen müßten — macht Schwierigkeiten.

Ich habe die Untersuchung daher vorläufig abgebrochen, da ich hoffe, mein Ziel — die Herstellung der Dicarbonsäuren — durch Verwendung von *o*-Phenylendiessigsäureester an Stelle des Cyanids leichter erreichen zu können<sup>2)</sup>.

#### 1.4-Dicyan-2.3-dioxy-naphthalin (I).

1 g *o*-Xylylencyanid wird gemeinsam mit der gleichen Menge Oxal säureäthylester in wenig reinem (98—100-proz.) Methylalkohol gelöst und mit einer Auflösung von  $\frac{1}{2}$  g Natrium in 10—15 ccm Methylalkohol versetzt. Nach 8-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur gießt man die Flüssigkeit, in der sich zuweilen ein kleiner Niederschlag abgesetzt hat, in das mehrfache Volumen Wasser, verdampft bis zum Verschwinden des Alkohols und versetzt die wäßrige Lösung nach dem Filtrieren mit Salzsäure im Überschuß. Das ausfallende Cyanid wird zwei- bis dreimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Man erhält es so in Form eines sehr voluminösen, aus kleinen hellgelben Blättchen bestehenden Krystallbreies. Nach dem Trocknen bei 100° zeigt die Verbindung den Schmp. 291°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, mäßig löslich in heißem Wasser; auch von Äther wird sie aufgenommen. Mit Eisenchlorid entsteht, ähnlich wie beim 2.3-Dioxy-naphthalin<sup>3)</sup>, eine intensiv blaue Färbung.

<sup>1)</sup> Vergl. O. Hinsberg, Ann. d. Chem. **319**, 257.

<sup>2)</sup> Auch Dihydromukonsäureester wird sich wahrscheinlich zu derartigen Synthesen verwenden lassen.

<sup>3)</sup> Friedländer und Zakrzewski, diese Berichte **27**, 762 [1894].

$C_{12}H_6O_2N_2$  (bei  $110^\circ$  getrocknet). Ber. C 68.57, H 2.86.  
Gef. » 68.55, » 3.26.

### 1-Cyan-2,3-diphenyl-naphthalin-4-carbonsäureamid (II).

Eine gemeinsame Auflösung von 1 g *o*-Xylylencyanid und 1.5 g Benzil in wenig Methylalkohol wird unter Umschütteln mit der Lösung von  $\frac{1}{2}$  g Natrium in 10 ccm Methylalkohol gemischt. Man läßt 8—10 Tage lang bei Zimmertemperatur ruhen, fügt dann etwas verdünnten Alkohol zu der Flüssigkeit und filtriert den in ihr suspendierten Niederschlag ab. Durch Auswaschen des Filtrerrückstandes mit verdünntem Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Reaktionsprodukt in farblosen Kryställchen, welche über  $290^\circ$  schmelzen. Sie sind in Wasser kaum, in Alkohol schwer löslich; auch von Chloroform werden sie aufgenommen. Verarbeitet man die Reaktionsmasse schon nach zweitägigem Stehen in der angegebenen Weise, so bekommt man ein leichter lösliches Produkt, welches bei ca.  $285^\circ$  schmilzt und wohl im wesentlichen aus dem Dicyanid besteht. Da es aber keinen einheitlichen Eindruck machte, wurde es nicht näher untersucht.

$C_{24}H_{16}N_2O$  (bei  $110^\circ$  getrocknet). Ber. C 82.80, H 4.60, N 8.04.  
Gef. » 82.93, » 4.82, » 7.95.

### Cyan-naphthophenanthren-carbonsäureamid (III).

Man suspendiert in einer Auflösung von 1 g *o*-Xylylenbromid in 5 ccm Methylalkohol 1.5 g sehr fein zerriebenes Phenanthrenchinon und fügt dann unter heftigem Umschwenken eine Auflösung von  $\frac{1}{2}$  g Natrium in 10 ccm Methylalkohol hinzu. Das sich grün färbende Gemisch läßt man unter öfterem Umschütteln 8 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird filtriert, der Filtrerrückstand zuerst mit verdünntem, dann mit 96-prozentigem Alkohol ausgewaschen und schließlich aus Eisessig krystallisiert. Man bekommt so gelb gefärbte haarfeine Nadelchen vom Schmp.  $306^\circ$ . Sie sind schwer löslich in Alkohol, etwas besser löslich in Eisessig, kaum löslich in Chloroform. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung mit gelber, beim Erwärmen in gelbrot übergehender Farbe aufgenommen. Erwärmt man sie im geschlossenen Rohr mit alkoholischer Natronlauge (1 g Natrium in 15 ccm Alkohol gelöst + 15 ccm Wasser), während 2 Stdn. auf  $150^\circ$ , so geht sie in ganz schwach gelb gefärbte, in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Krystalle über. Wahrscheinlich liegt das durch Aufnahme eines zweiten Moleküls Wasser entstandene Dicarbonsäurediamid vor; die Verbindung ist noch nicht näher untersucht.

$C_{24}H_{14}N_2O$  (bei  $110^\circ$  getrocknet). Ber. C 83.24, H 4.06.  
Gef. » 83.88, » 4.23.

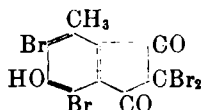
Hr. Dr. G. Schöler hat mich bei diesen Versuchen aufs beste unterstützt.

Freiburg i. B.

## 220. G. Rohde und G. Dorf Müller: Über die Konstitution des $\beta$ -Bromcarmins.

[Aus dem Organisch-chemisch. Laborat. der K. Techn. Hochschule zu München.]  
(Eingeg. am 25. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. H. Voswinkel.)

Unter den älteren Spaltungsprodukten der Carminsäure sind die beiden Bromcarmine von besonderem Interesse. Will und Leymann, welche sie zum ersten Mal erhielten<sup>1)</sup>, ermittelten ihre empirische Zusammensetzung und stellten eine Reihe von Derivaten derselben dar, unter welchen die Methyl-dibrom-oxy-phthalsäure von besonderer Bedeutung ist<sup>2)</sup>. Unter Berücksichtigung der Konstitution dieser Säure und der empirischen Zusammensetzung des  $\alpha$ -Bromcarmins vermuteten W. v. Miller und Rohde in letzterem ein bromiertes Diketohydrinden von der Konstitution



und stützten diese Ansicht durch den Nachweis, daß das  $\alpha$ -Bromcarmin beim Kochen mit Sodalösung (neben anderweitigen Veränderungen) eine partielle Spaltung in Bromoform und Methyl-dibrom-oxy-phthalsäure erfährt<sup>3)</sup>. Das  $\beta$ -Bromcarmin hingegen fassen sie als substituiertes Brom-oxy- $\alpha$ -naphthochinon auf. Es gelang ihnen nämlich, dasselbe in einer der Überführung von Brom-oxy- $\alpha$ -naphthochinon in Dibrom-diketohydrinden<sup>4)</sup> vergleichbaren Weise zum  $\alpha$ -Bromcarmin abzubauen<sup>5)</sup>; ferner lieferte es bei der Reduktion mit Zinkstaub in

<sup>1)</sup> Diese Berichte **18**, 3182 [1885].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 3187 und 3191 [1885].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **26**, 2663 [1893].

<sup>4)</sup> Zincke, diese Berichte **21**, 2381 [1888].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **26**, 2653, 2667 [1893].