Aethenylamidonaphtol,
$$C_{10}H_6$$
 C_{10} C . CH_3 .

Werden die vollkommen trockenen Blättchen der Sublimation im Tiegel unterworfen, so setzen sich farblose Oeltropfen am Tiegeldeckel ab, welche einen eigenthümlichen, anisartigen Geruch besitzen und, mit verdünnten Säuren in Berührung gebracht, zu einem weissen Krystallbrei erstarren, während ihre Lösung in Aether eine blaue Fluorescenz zeigt. Da ich zu wenig von dem Oel hatte, um es destilliren zu können, zog ich vor, die Verbindung als Platindoppelsalz zu analysiren. Dieses fällt nämlich als hellgelbes krystallinisches Pulver aus einer alkoholischen, salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchloridlösung aus, und seine Analyse bestätigte die Vermuthung, dass ich hier das Aethenyl-α-Amido-β-Naphtol,

$$C_{10}H_6\langle \stackrel{O}{\sim} \rangle C \cdot CH_3,$$

in Händen hatte.

Wird der vorhin erwähnte, ölige, in Alkalien unlösliche Theil des Reduktionsproduktes mit Aether ausgezogen, so hinterlässt dieser beim Verdunsten Oeltropfen mit dem charakteristischen Geruch der Base. Dieselben erstarren mit Säuren ebenfalls zu einem Krystallbrei und geben dasselbe Platindoppelsalz.

Die Versuche der Ueberführung des Aethenylamidonaphtols in die Acetylverbindung sind noch nicht abgeschlossen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

358. Rudolph Fittig: Ueber die sogenannte Tetrinsäure, Pentinsäure, Hexinsäure u. s. w.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Reihe von Abhandlungen, am ausführlichsten Ann. Chem. Phys. [5], 20, 433, hat Demarçay eine Klasse neuer Säuren beschrieben, die er durch successive Einwirkung von Brom und alkoholischem Kali auf Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutyl-Acetessigäther erhielt. Die Säuren sollen die merkwürdige Zusammensetzung:

Tetrinsāure = $3(C_4 H_4 O_2) H_3 O$, Pentinsāure = $3(C_5 H_6 O_2) H_2 O$, Hexinsāure = $3(C_6 H_8 O_2) H_2 O$, Heptinsāure = $3(C_7 H_{10} O_2) H_2 O$,

haben.

Noch merkwürdiger ist die Zusammensetzung der Salze dieser Säuren. Von der Tetrinsäure aus Methylacetessigäther z.B. werden die folgenden Salze beschrieben:

$$5(C_4H_4O_3) 2(NH_4)_2O$$
,
 $5(C_4H_4O_2) 2 Ag_2O$,
 $5(C_4H_4O_2) 2 K_2O$,
 $5(C_4H_4O_2) 2 Ba O + 2 H_2O$,
 $2(C_4H_4O_2) Ba O$, H_2O u. s. w.

Am merkwürdigsten aber sind die für diese Säuren aufgestellten Constitutionsformeln. Die Tetrinsäure soll

oder unter Berücksichtigung des Wassers

sein.

Da diese sämmtlich gut krystallisirenden Säuren möglicher Weise in das Forschungsgebiet gehören, auf dem ich seit längerer Zeit thätig bin, war es mein Wunsch, sie durch eigene Anschauung kennen zu lernen und ich veranlasste deshalb Herrn Ernst Schultz, die Versuche von Demarcay zu wiederholen und zunächst die sogenannte Tetrinsäure (acide tétrique) in etwas grösserer Menge darzustellen. Die Gewinnung dieser Verbindung nach den Angaben von Demarçay aus Methylacetessigäther bietet keine grossen Schwierigkeiten, leichter erhält man sie aber, wenn man das Kali ganz weglässt. Der gebromte Methylacetessigäther geht schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher, wie vor kurzem auch Pawlow (diese Berichte XVI, 486) fand, beim Erhitzen für sich, noch leichter beim Erwärmen mit Wasser in die Säure über. Die auf eine der letzteren Weisen dargestellte Verbindung ist durchaus identisch mit der von Herrn Schultz nach Demarçay's Verfahren bereiteten, und die Angaben von Demarçay über den Schmelzpunkt und die anderen physikalischen Eigenschaften sind vollständig richtig, allein die Zusammensetzung der Säure ist eine ganz andere. Sie ist wasserfrei, verflüchtigt sich aber bei 100° schon merklich und enthält nicht 4, sondern 5 Kohlenstoffatome. Mehrere Analysen ergaben Zahlen, die genau für die Formel C₅ H₆ O₃ passen. Sie ist eine starke einbasische Säure und ihre Salze sind nach der einfachen Formel C₅ H₅ O₃ M zusammengesetzt. Ihre Bildung aus dem gebromten Methylacetessigäther erfolgt durch Abspaltung von Bromwasserstoff und Verseifung:

$$C_4H_6BrO\cdots CO\cdots C_2H_5 + H_2O = C_4H_5O\cdots CO\cdots OH + BrH + C_2H_5\cdots OH.$$

Aus dem mir soeben zugegangenen Heft 1 von Liebig's Annalen Band 219 ersehe ich, dass Wedel in Geuther's Laboratorium in gleicher Weise aus Bromäthylacetessigäther die homologe Säure C₅H₈O₃ dargestellt hat. Wedel scheint aber die Arbeit von Demarçay nicht gekannt zu haben, sonst würde er wohl bemerkt haben, dass seine Säure die gleichen Eigenschaften besitzt, wie die sogenannte Pentinsäure von Demarçay.

Aus der einfachen glatten Bildungsweise dieser Säuren ist es leicht sich Ansichten über die Constitution derselben zu bilden. Es scheint mir aber wichtig, diese zunächst durch die Versuche, mit denen Hr. Schultz beschäftigt ist, zu prüfen. Bemerken möchte ich indess, dass für mich die Verdoppelung der obigen Formeln und die von Wedel und Geuther ausgesprochenen Ansichten über die Constitution der Säure C₆ H₈ O₃, die sie Aethylsuccinylobernsteinsäure nennen und als eine zweibasische Säure C₁₂ H₁₆ O₆ auffassen, keinen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit haben. Das physikalische Verhalten der Säuren, die schon bei 100° sich merklich verflüchtigen und bei höherer Temperatur unzersetzlich sublimiren, scheint mir sehr gegen die Annahme zu sprechen, dass es zweibasische Säuren mit so hohem Molekulargewicht und 6 Sauerstoffatomen im Molekül sind.

Strassburg i./E., den 14. Juli 1883.

Nachschrift.

Als ich die vorstehende, eigentlich noch für das vorige Heft bestimmte Notiz an die Redaktion der Berichte absandte, waren mir die erst in der Zwischenzeit (diese Berichte XVI, 1870; Compt. rend. 97, 99) publicirten Versuche von Pawlow über denselben Gegenstand noch unbekannt. Pawlow ist genau zu demselben Resultat wie Schultz gelangt und ich würde meine Notiz noch zurückgezogen haben, wenn ich nicht der Meinung wäre, dass der Wissenschaft nur damit gedient sein kann, wenn zwei Forscher unabhängig von einander zu dem gleichen Resultate gelangen.

Strassburg i./E., den 28. Juli 1883.