

beschriebenen *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin diese Reaction ausbleibt. Endlich konnte ich bei andauernder Behandlung des Tetramethyldiamidophenylmethans mit starker Salpetersäure einen in seinem sonstigen Verhalten den erst entstehenden Nitrirungsproducten gleichen Körper gewinnen, der nicht die Nitrosoreaction gab.

**587. E. Jünger und A. Klages: Zur Kenntniss der Lithofellinsäure.**

(Eingegangen am 23. November.)

Diese interessante Säure hat sich nur gelegentlich unter den Händen der Chemiker befunden. Goebel<sup>1)</sup>, welcher dieselbe aus einem sich in der zoologischen Sammlung zu Dorpat befindlichen, aus concentrisch strahligen Massen bestehenden Gallenstein isolirte, gab der Säure den Namen, beschrieb ihre Eigenschaften und folgerte aus der Analyse des Natriumsalzes den einbasischen Charakter derselben.

Wöhler<sup>2)</sup>, welcher die Säure ebenfalls erhielt, als er einen Gallenstein untersuchte, fand, dass der ganze Stein aus fast reiner Lithofellinsäure bestand. Ueber die Herkunft des Gallensteins, welchen er in der pathologischen Sammlung zu Göttingen vorfand, vermochte er keine Angaben zu machen, glaubte jedoch, dass der Stein als ein sogenannter Benzoar betrachtet und aufbewahrt wurde. Er wies nach, dass die Lithofellinsäure mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt und die Zusammensetzung  $C_{20}H_{36}O_4$  besitzt. Roster<sup>3)</sup> wies das Vorkommen der Säure neben einer Dicarbonsäure, der Lithobilinsäure, in einer Anzahl orientalischer Benzoare nach. Grattola<sup>4)</sup> bestätigte diese Angaben und führte genaue Löslichkeitsbestimmungen der Säure aus. Strecker<sup>5)</sup> beschrieb ihre Farbenreactionen und folgerte daraus die Zugehörigkeit der Lithofellinsäure zur Gruppe der Cholsäuren.

Unser Ausgangsmaterial fanden wir unter den noch von Bunsen herrührenden Präparaten der hiesigen Sammlung. Das Gefäss trug eine Signatur von Wöhler: »Gallenstein aus Lithofellinsäure«; es rührt wahrscheinlich noch aus der Zeit seiner damaligen Untersuchungen über die Säure her. Das Gewicht des Steins betrug 8 g; derselbe stellte eine wallnussgrosse, bräunlich-gelbe, innen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 39, 237.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 41, 150.

<sup>3)</sup> Jahresbericht Fortschritte der Thierchemie 1879, 211.

<sup>4)</sup> Jahresbericht Fortschritte der Chemie 1880, 831.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 67, 53.

hohle, concentrisch geschichtete Masse ohne jegliche krystallinische Structur dar. Eine Probe hinterliess beim Verbrennen fast keine Asche und schmolz ziemlich scharf bei  $195^{\circ}$ . In heissem Alkohol ist der Stein leicht löslich; er bestand in der That fast ganz aus Lithofellinsäure. Durch Versetzen der methylalkoholischen Lösung mit Petroläther und Stehenlassen gelang die Reindarstellung der Säure ohne erhebliche Verluste. Dieselbe scheidet sich allmählich in kleinen Krystallen ab, die gesammelt und mit Ligroin gewaschen werden. Um die Säure vollkommen rein zu erhalten, fällt man ihre Lösung in Alkali mit Baryumchlorid. Es scheidet sich das Baryumsalz der Lithobilinsäure aus, welches durch Filtration entfernt wird. Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure wird aus Alkohol umkrystallisirt, sie schmilzt in diesem Zustande bei  $199^{\circ}$  (uncorr.) und bildet farblose sehr feste Krystallkrusten. Die Analyse führt zu der schon von Wöhler aufgestellten Formel  $C_{20}H_{36}O_4$  berechnet für die wasserfreie bei  $150^{\circ}$  getrocknete Säure. Das Natriumsalz scheidet sich in concentrirtem Alkali zunächst als farbloses unlösliches Oel ab, welches durch Wasser in Lösung geht. Zu bemerken ist, dass bei der von uns erhaltenen Säure die von Roster<sup>1)</sup> beschriebene, intensiv rothviolette Färbung beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure nicht eintrat, dagegen zeigte sie mit concentrirter Schwefelsäure und Zucker die Pettenkofer'sche Gallenreaction.

Auf die Constitution der Säure werfen die folgenden Versuche einiges Licht.

#### Einwirkung von Baryumhydroxyd.

Die Lithofellinsäure bildet nach den Untersuchungen von Grattola<sup>2)</sup> ein Baryumsalz vom Schmp.  $185-186^{\circ}$ .

Kocht man dagegen eine alkoholische Lösung der Lithofellinsäure mit Barytwasser mehrere Stunden unter Rückfluss und säuert nach dem Verdampfen des Alkohols mit Salzsäure an, so erhält man eine Säure ( $C_{18}H_{30}O_3$ ), Schmp.  $152^{\circ}$ . Dieselbe krystallisirt in mattsperlmutterglänzenden farblosen Schuppen und löst sich leicht in kohlen-saurem Alkali. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung tritt keine Färbung ein, bei der Pettenkofer'schen Gallenreaction dagegen deutlich eine fleischrothe Färbung.

Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Säure gab folgende Analysenwerthe:

Gef. Procente: C 73.3, H 10.2.

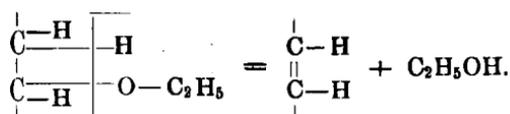
Die gefundenen Werthe stimmen sehr gut auf eine Säure  $C_{13}H_{30}O_3$ .

Ber. Procente: C 73.4, H 10.2.

<sup>1)</sup> Jahresbericht Fortschritte der Thierchemie 1879, 241.

<sup>2)</sup> Jahresbericht Fortschritte der Chemie 1880, 831.

Die neue Säure unterscheidet sich also von der Lithofellinsäure durch ein Minus von  $C_2H_6O$ . Da die Lithofellinsäure als Monocarbonsäure genau charakterisirt ist, dagegen noch zwei weitere Sauerstoffatome enthält, über deren Stellung und Charakter bis jetzt nichts bekannt ist, so lässt der obige Befund auf Vorhandensein einer Aethoxylgruppe im Kohlenstoffskelett schliessen, welche gemeinsam mit einem Wasserstoff-Atom als Alkohol abgespalten wird. Leider gestattete uns der Mangel an Material für's Erste nicht, den gebildeten Alkohol in Substanz nachzuweisen. Bei der Verseifung einer derartigen Gruppe würde demnach eine doppelte Bindung etwa in folgender Weise entstehen:



In der That trägt die erhaltene Säure im Gegensatz zur Lithofellinsäure den ausgesprochenen Charakter einer ungesättigten Verbindung. Sie entfärbt in verdünnter Eisessiglösung leicht Brom und zeigt das von Baeyer<sup>1)</sup> für ungesättigte Säuren als im hohen Grade charakteristisch bezeichnete Reduktionsvermögen gegen alkalische Permanganatlösung, während diese Reaction bei der Lithofellinsäure ausbleibt. Hier tritt vielmehr die Entfärbung erst nach Verlauf von 24 Stunden ein.

Als Vergleichsobjecte für gesättigte resp. ungesättigte Säuren dienten uns die Nonyl- und Oelsäure, welche die Unterschiede besonders deutlich hervortreten lassen.

Zur Feststellung der chemischen Natur und zur Ermittlung der Stellung des zweiten in der Kette befindlichen Sauerstoffatoms versuchten wir die Lactonbildung, welche uns bei der Lithofellinsäure wie der Säure  $C_{18}H_{30}O_3$  gut gelang.

#### Lithofellolacton, $(C_{20}H_{34}O_3)$ .

2 g Lithofellinsäure werden in 30 g absol. Alkohol gelöst und mit 3 Tropfen conc. Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht.

Nach dem Verjagen des Alkohols im Vacuum blieb ein zähflüssiges, hellgelb gefärbtes Oel zurück; dasselbe ist in Wasser und Alkali unlöslich, mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{34}O_3$ .

Procente: C 74.48, H 10.63.

Gef. " " 74.0, " 10.5.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 245, 146.

Die Reinigung des Rohlactons erreichen wir durch Destillation im luftverdünnten Raume. Dasselbe siedet fast unzersetzt bei 245 bis 248° bei 16 mm Druck. Es stellt so ein farbloses, ausserordentlich zähflüssiges Liquidum von schwachem Geruch dar.

Spec. Gew. . . . . 1.044 bei 17.5°.  
 $n_D$  . . . . . 1.50874 » 17.5°.

Hieraus ergibt sich die Molekularrefraction nach der Formel  
 $M = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2) \cdot s}$ :  $M = 91.99$ . Berechnet nach den Conradi'schen Zahlen für Natriumlicht auf  $C_{20}H_{34}O_3$ :  $M = 91.7$ .

Die Analyse des destillirten Lactons ergab folgende Werthe:

Gef. Procente: C 74.2, H 10.6.  
 Ber. » » 74.48, » 10.63.

Um das Lacton in Lithofellinsäure zurückzuführen, kochten wir dasselbe in verdünnter, alkoholischer Lösung mehrere Stunden mit überschüssigem Barytwasser am Rückflusskühler. Nach dem Verdampfen des Alkohols erhielten wir beim Uebersättigen mit Salzsäure eine Säure vom Schmp. 152°. Die Verseifung geht glatt vor sich, das Barymsalz der Säure scheidet sich beim Verdampfen des Alkohols aus der concentrirten Salzlösung als Oel ab, aus verdünnter Lösung dagegen in glänzenden Blättchen. Die Säure ist mit der direct aus Lithofellinsäure durch Kochen mit Barythydrat erhaltenen Säure  $C_{18}H_{30}O_3$  identisch. Unter den gewählten Versuchsbedingungen war es nicht möglich, aus dem Lacton die ursprüngliche Säure zurückzuerhalten. Die jedenfalls in normaler Weise durch Aufspaltung des Lactonringes zunächst gebildete Lithofellinsäure wird unter Abspaltung von Alkohol in die schon oben beschriebene Säure vom Schmp. 152° übergeführt.

Die Säure  $C_{18}H_{30}O_3$  versuchten wir in ähnlicher Weise, wie die Lithofellinsäure, in das Lacton überzuführen. Wir erhielten dabei ein farbloses, öliges Liquidum, welches bei 60 mm Druck zwischen 275 und 280° unter geringer Zersetzung siedete. Bei der erhaltenen geringen Menge war es nicht möglich, die quantitative Zusammensetzung des Körpers in einwandfreier Weise festzustellen. Er ging jedoch beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser am Rückflusskühler und Uebersättigen mit Salzsäure in eine Säure über, welche ihrem Schmelzpunkte nach nichts anderes sein kann als die Säure  $C_{18}H_{30}O_3$ .

Ziehen wir aus unseren Versuchen einen Schluss auf die Constitution der Lithofellinsäure, so dürfte dieselbe wahrscheinlich eine gesättigte Monocarbonsäure mit zwei weiteren Sauerstoffatomen sein, deren eines als Aether-, deren anderes als Keto- oder Hydroxylsauerstoffatom vorhanden ist. Die erste Annahme glauben wir aus der leichten Abspaltung von  $C_2H_6O$  von der Lithofellinsäure folgern zu

müssen, die zweite aus der überraschend leichten Bildung des Lithofellolactons, wobei wir dahingestellt lassen, ob dasselbe als ein  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Lacton aufzufassen ist.

Die Säure  $C_{18}H_{30}O_3$  verhält sich wie eine ungesättigte hydroxylierte Monocarbonsäure, einem Keto- resp. Hydroxylsauerstoffatom, wie aus ihrem Verhalten gegen Permanganat und Brom, sowie aus der Ueberführbarkeit in ein Lacton hervorgeht.

Sollte es uns gelingen, etwas grössere Mengen des schwierig zu beschaffenden Materials zu erhalten, so hoffen wir, Weiteres über die Zusammensetzung der Säure mittheilen zu können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

**588. Frédéric Reverdin und Hugo Kauffmann: Ueber einige Substitutionsproducte der Carbonate und Phosphate von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, sowie Darstellung von Chlornaphthol-1.4 und Bromnaphthol-1:4.**

(Eingegangen am 25. November.)

In einer früheren Mittheilung des Einen von uns über die Darstellung der Naphtholsulfosäure<sup>1)</sup> ( $OH, SO_3H$  1:4) aus  $\alpha$ -Naphthylcarbonat haben wir uns vorbehalten, auf einige Reactionen dieses letzteren Körpers zurückzukommen.

Die bei der Untersuchung erhaltenen Resultate veranlassten uns, das  $\beta$ -Naphthylcarbonat sowie das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylphosphat einem analogen Studium zu unterwerfen.

Die Carbonate von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol wurden uns in zuvorkommender Weise von den »Farbenfabriken vormals Meister, Lucius & Brüning« geliefert, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

Für die nun folgenden Versuche wurden diese technischen Producte nochmals gereinigt.

$\alpha$ -Naphthylcarbonat  $(C_{10}H_7O)_2CO$ .

Bezüglich der Reinigung des technischen Productes verweisen wir auf unsere oben angeführte Arbeit, bezüglich der Eigenschaften auf die Dissertation von E. Burkard<sup>2)</sup>.

Wir haben festgestellt, dass bei der Sulfonirung des  $\alpha$ -Naphthylcarbonates in der Kälte sich ein Disulfocarbonat bildet, worin die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3460.

<sup>2)</sup> E. Burkard, Inaugural-Dissertation. Basel 1889.