

Diese bisher noch unbekannte Säure bildet demnach das Analogon der mittels Salpetersäure aus Cochenillefarbstoff entstehenden Nitrococcussäure, welche van Dorp und der Eine von uns<sup>1)</sup> als Trinitrokresotinsäure erkannten.

#### Coccinsäure ( $C_9H_8O_5$ ?)

Die Säure ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Aus der Lösung in nicht zu viel heissem Alkohol fällt sie nach Zusatz heissen Wassers beim Abkühlen in feinen Nadeln, die bei 293° unter Zers. schmelzen. Nicht absolut reine Präparate schmelzen schon viel niedriger, von 270° ab.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_5$ .

Procente: C 55.10, H 4.08.

Gef. " " 54.58, " 4.29.

Das Calciumsalz ergab auch hier etwas schwankende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_5Ca$ .

Procente: Ca 17.09.

Gef. " " 17.21, 16.38,

so dass wir bei der Möglichkeit noch anderer Formeln denselben Vorbehalt wie oben machen, obgleich die Formel der Coccinsäure sich leicht als Kresoldicarbonensäure deuten liesse.

Organisches Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 125. C. Liebermann: Zur Tautomerie der Orthoaldehydsäuren. III.

(Eingegangen am 25. März.)

In meiner letzten Mittheilung<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand musste ich es dahingestellt sein lassen, ob die Methylnoropiansäure sich aromatischen Basen gegenüber von der Opiansäure abweichend verhält, und nicht wie diese in der Oxyptalid- sondern in der Aldehydsäure-Form reagirt. Diese Ungewissheit rührte daher, dass die Verbindungen der Methylnoropiansäure mit primären Basen nicht mehr wie die der Opiansäure in kalter Soda unlöslich waren, und dass die Verbindung von Methylnoropiansäure mit dem secundären Tetrahydrochinolin zwar sodaunlöslich war, aber lediglich als Folge der Bildung eines schwerlöslichen Natriumsalzes. Dieses Verhalten konnte aber, wie auch damals hervorgehoben wurde, ebenso gut wie von der Aldehydsäureform auch vom Phenolhydroxyl herrühren, das in der Methylnoropiansäure, abweichend von der Opiansäure, enthalten ist. Im Folgenden sind die Beweise beige-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3180.

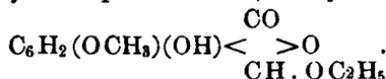
<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2033.

bracht, dass thatsächlich das Phenolhydroxyl die Ursache der Sodalöslichkeit ist, und also die Methylnoropiansäure sich der Opiansäure vollkommen analog verhält. Endlich ist die Arbeit noch etwas ergänzt und zum Abschluss gebracht worden.

Um zu zeigen, dass das Phenolhydroxyl der Methylnoropiansäure-derivate an sich zu ihrer Löslichmachung in Soda genüge, wurden die Ester der Methylnoropiansäure dargestellt. Dabei zeigte es sich, dass diese Säure ganz wie die Opiansäure, zwei isomere Esterreihen, die normalen und die  $\psi$ -Ester bildet, welche beide momentan in kalter verdünnter Soda löslich und daraus unverändert wieder fällbar sind, wobei nur das Phenolhydroxyl die Ursache der Löslichkeit sein kann<sup>1)</sup>.

Die beiden Esterreihen der Methylnoropiansäure entstehen unter denselben Bedingungen wie bei der Opiansäure, die  $n$ -Ester aus der Behandlung des Silbersalzes mit Jodalkyl, die  $\psi$ -Ester beim Kochen der Säure mit Alkoholen.

Methylnoropiansäure- $\psi$ -äthylester,



Die Säure wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde mit absolutem Alkohol gekocht, der überschüssige Alkohol verjagt, und der gepulverte Rückstand mit kaltem Benzol ausgezogen, worin sich der gebildete  $\psi$ -Ester löst, die Säure aber unlöslich ist. Aus der Benzollösung fällt man den  $\psi$ -Ester mit Ligroin als weisse Nadelchen, die bei  $101-102^\circ$ , nach mehrfachen Umkrystallisiren bei  $104-106^\circ$ , schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ .

Procente: C 58.93, H 5.35,

Gef. " " 58.75, " 5.41.

In verdünnter kalter Soda löst sich der  $\psi$ -Ester glatt auf, mit concentrirter bildet er ein schwerlösliches Natriumsalz, das sich in reinem Wasser wieder löst. Aus der Sodalösung wird er durch Salzsäure grösstentheils unverändert wieder abgeschieden, ein kleiner Theil geht indess dabei wieder in die Säure zurück. Wie der entsprechende  $\psi$ -Ester der Opiansäure geht er beim Abdampfen mit Wasser glatt in die Säure (Schmp.  $155^\circ$ ) über. 100 Th. Ester gaben 88 Th. Methylnoropiansäure (Ber. 87.5 Th.). Durch ihren  $\psi$ -Ester als Zwischenglied lässt sich daher die Methylnoropiansäure gut reinigen. Auf diese Weise können die bei der bisherigen Darstellung der

<sup>1)</sup> Vanillin, das abgesehen von der vertauschten Stellung von Hydroxyl und Methoxyl als entcarboxylirte Methylnoropiansäure betrachtet werden kann, löst sich bekanntlich auch in einem Tropfen Soda viel leichter, als in Wasser, aus dieser Lösung durch Säure ausfallend. Hier genügt also das gleiche Hydroxyl auch zur Sodalöslichkeit.

Methylnoropiansäure (diese Berichte 29, 2033) nicht mehr ergiebigen Mutterlaugen noch weiter aufgearbeitet werden, indem man sie mit absolutem Alkohol einige Zeit kocht, zur Trockne dampft, mit kaltem Benzol auszieht, fractionirt — zur Beseitigung zuerst ausfallender Schmierer — mit Ligroin fällt und den so gewonnenen  $\psi$ -Ester mit Wasser zerlegt.

Methylnoropiansäure- $\psi$ -methylester schmolz von 67—71°.

Methylnoropiansäure- $n$ -äthylester  $C_6H_2(OCH_3)(OH)(CHO)(CO_2C_2H_5)$ . Das Silbersalz der Methylnoropiansäure fällt schleimig und ist weder ganz lichtbeständig noch ganz unlöslich in Wasser. Der durch 4—5 stündiges Kochen des trockenen Silbersalzes mit Jodäthyl gebildete Aether ist zuerst bräunlich und harzig. In Benzol ist er sehr löslich. Aus dieser Lösung gewinnt man ihn, nach Ausfällung der Verunreinigungen durch Ligroin, beim Eindampfen als bei 102—103° schmelzende Krystallmasse. Viel kochendes Wasser löst den Aether unverändert auf, aus der Lösung krystallisirt er beim Abkühlen. Dies Verhalten kann sogar zur Reinigung benutzt werden. Hierdurch unterscheidet sich der  $n$ -Ester durchaus vom  $\psi$ -Ester.

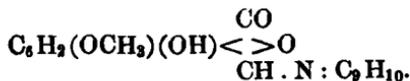
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}O_5$ .

Procente: C 58.93, H 5.35.

Gef. » » 58.41, » 5.32.

In wenig kalter Soda löst sich der  $n$ -Ester sofort vollkommen mit gelblicher Farbe. Bei sehr vorsichtiger Neutralisation dieser Lösung scheidet er sich unverändert in feinen Nadeln aus.

Methylnoropiansäuretetrahydrochinolid ist ebenso wie sein Natriumsalz, bereits in der vorigen Abhandlung beschrieben worden. In letzterem wurde jetzt eine Na-Bestimmung vorgenommen um die Zahl der eingetretenen Natriumatome zu erfahren. Leider lässt das Natriumsalz, das mit Ueberschuss von Soda dargestellt werden muss, sich nicht ohne theilweise Zersetzung umlösen. Man musste sich daher damit begnügen, es auf Porzellanthon scharf abzusaugen und zu trocknen. Es enthält nur 1 At. Natrium, und da dieses, wie gezeigt, vom Phenolhydroxyl gebunden wird, so ist eine freie Carboxylgruppe in der Verbindung nicht vorhanden, in Folge dessen derselben die Oxyptalidform:



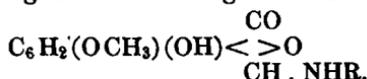
zukommt.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}NO_4Na$ .

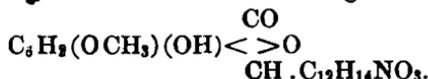
Procente: Na 6.91,

Gef. » » 7.25.

Die Verbindungen der Methylnoropiansäure mit primären Basen besitzen demgemäss gleichfalls die allgemeine Formel:

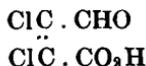


und auch dem Methylnorisonarkotin kommt von den beiden noch offen gelassenen Formeln, die dem Isonarkotin analoge:

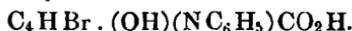


zu. Dass es sich in dem Methylnorisonarkotinnatrium um ein am Phenolsauerstoff befindliches Natrium handelt, geht auch aus folgendem Versuch hervor, welcher zeigt, dass Methylnorisonarkotin mit Calciumcarbonat kein Salz bildet. Methylnorisonarkotin in wenig Salzsäure gelöst, wurde mit überschüssigem Calciumcarbonat digerirt. Beim Calciumcarbonat bleibt nach dem Abfiltriren das Methylnorisonarkotin frei zurück und ist daraus durch Auskochen mit Alkohol kalkfrei (Gef. 0.14 pCt. Ca) ausziehbar.

Die merkwürdige Umsetzung der aromatischen Basen mit Phthalaldehydsäuren legte die Frage nahe, ob sich 1.4-Aldehydsäuren der offenen Kette ähnlich verhalten möchten. Mucochlor- und Mucobromsäure zeigen einen solchen Bau:



Zuerst wurde die leichter darstellbare Mucobromsäure untersucht. In so viel warmem Wasser aufgenommen, dass sie beim Erkalten eben gelöst bleibt, giebt sie mit Anilinwasser eine schön eigelbe Fällung, die aber durch 1 Mol. Anilin nicht vollständig wird, da ein 2. Mol. Anilin im Filtrat einen neuen, und im Filtrat hiervon selbst ein 3. Mol., allerdings erst nach einiger Zeit und einen weniger bedeutenden, Niederschlag hervorruft. Die einzelnen Niederschläge haben verschiedene Schmelzpunkte und erwiesen sich verschieden zusammengesetzt. Der bei Zusatz von nur circa  $\frac{1}{4}$  Mol. Anilin auf 1 Mol. Mucobromsäure entstehende ist wesentlich noch das Anilid der Mucobromsäure. Bei 2 Mol. Anilin tritt zugleich Bromwasserstoff aus, und es entstehen die schon von Hill und Palmer<sup>1)</sup> beschriebenen Anilide der Mucoxybromsäure.



Diese sämmtlichen Verbindungen sind aber in kalter Soda momentan löslich, wodurch sie sich jedenfalls als den fraglichen Opiansäurederivaten nicht analog kennzeichnen.

<sup>1)</sup> Jahresber. der Chem. 1887, 1673.

Auch bei der Mucochlorsäure wurden die analogen z. Th. bereits bekannten <sup>1)</sup> Verbindungen dargestellt und untersucht, aber auch hier dasselbe Verhalten festgestellt.

Als aromatische *o*-Aldehydsäure bot sich noch die von Graebe und Bossel <sup>2)</sup> vom Acenaphten aus dargestellte Benzaldehyddicarbonsäure  $C_6H_3(CO_2H)(CHO)(CO_2H)$  dar. Leider ist sie sehr schwer zugänglich, da sie, wie mir eine Privatmittheilung Graebe's bestätigt, nur in sehr geringer Menge entsteht und von der begleitenden Hemimellithsäure schwer trennbar ist. 75 g Acenaphten gaben indess schliesslich noch 1.4 g dieser Säure in nicht ganz reinem Zustande.

Die alkoholische Lösung der Benzaldehyddicarbonsäure giebt mit einer kalt conc. Lösung von  $\alpha$ -Naphtylamin (1 oder mehrere Mol.) versetzt, nach wenigen Minuten einen fast quantitativ ausfallenden gelblichen Niederschlag einer Naphtylaminverbindung. Darin unterscheidet sich diese Säure vollständig von der begleitenden Phenylglyoxyldicarbon- und Hemimellith-Säure, welche unter denselben Bedingungen erst nach vielen Stunden bezw. Tagen, Ausscheidungen geben. Die aus den beiden letzteren Säuren entstehenden sind ihrem Verhalten nach Naphtylaminsalze. Für die gleiche Reaction mit Anilin wurde die Salzform auch durch die Analyse bestätigt.

#### Monoanilinsalz der Hemimellithsäure



Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}NO_6$ .

Proc.: C 59.41, H 4.27, N 4.62.

Gef. » » 59.90, » 4.37, » 5.28.

#### Dianilinsalz der Phenylglyoxyldicarbonsäure<sup>3)</sup>,



Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2O_8$ .

Procente: C 59.73, H 4.98, N 6.33.

Gef. » » 60.04, » 5.21, » 6.08.

Dagegen ist die Verbindung der Benzaldehyddicarbonsäure mit  $\alpha$ -Naphtylamin, wie die Analysen zeigen, unter Austritt eines Moleküls Wasser zu Stande gekommen.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{13}NO_4$ .

Procente C 71.47, H 4.08, N 4.39.

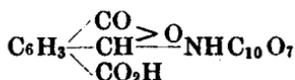
Gef. » » 72.51, » 4.52, » 4.66.

<sup>1)</sup> Jahresber. der Chem. 1887, 1673.

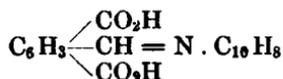
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 290, 215.

<sup>3)</sup> Salze mit organischen Basen, namentlich Anilin, haben mir in den letzten Jahren zur Trennung und Reindarstellung schwer trennbarer Säuren so häufig gute Dienste geleistet, dass ich dieselben für diese Zwecke nur dringend empfehlen kann.

Sie konnte demnach die dem Phtalaldehydnaphthylamid analoge Formel:



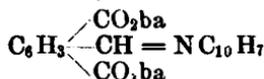
besitzen. Wenn sie sich nun auch in kalter Soda löslich erweist, so müsste sie dies auch bei vorstehender Formel in Folge des überschüssigen Carboxyls thun. Die Frage lässt sich hier aber durch Untersuchung der Salze bezüglich ihres Metallgehalts lösen, da die obige Formel 1 Atom, die Formel:



dagegen 2 durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome aufweist.

Die Analysen des Baryum- und des Silber-Salzes haben für die letztere Formel entschieden. Zur Darstellung dieser Salze muss man die wässrige Lösung der Säure mit der nur eben genügenden Menge Ammoniak (1—2 Mol.) versetzen, da sie gegen einen Ueberschuss desselben auch schon in der Kälte höchst empfindlich ist, und dadurch nach wenigen Minuten unter Abscheidung von Oeltröpfchen von Naphtylamin, die später erstarren, zerfällt. Auch muss die Salzfällung dann sogleich vorgenommen werden. Chlorbaryum fällt aus der richtig vorbereiteten Lösung ein schwach gelbliches Baryum-, Silbernitrat ein weisses Silber-Salz.

Baryumsalz des Benzaldehyddicarbonsäure- $\alpha$ -naphthylamids.



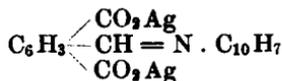
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{Ba}$ .

Procente Ba 30.17.

Gef. » » 29.42.

Beim Trocknen riecht das Salz etwas nach  $\alpha$ -Naphthylamin.

Das Silbersalz hat die Formel:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{Ag}_2$ .

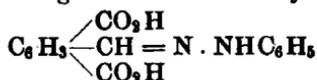
Procente: Ag 40.52.

Gef. » » 38.14.

Die wenig scharfen Zahlen für Ba und Ag rühren z. Th. von den kleinen Mengen Ausgangsmaterials her, mit denen die Versuche durchgeführt werden mussten, die eine absolute Reinigung erschwerten.

Benzaldehyddicarbonsäure verhält sich also den Aminbasen gegenüber nicht mehr ganz analog der Opian- und Phtalaldehyd-Säure.

Dieser Unterschied, der nur der neu in Orthostellung hinzugekommenen Carboxylgruppe zugeschrieben werden kann, findet sich in gleicher Weise beim Phenylhydrazinderivat der Benzaldehyddicarbonbonsäure, welchem Graebe und Bossel allerdings nur auf Grund einer Stickstoffbestimmung die Formel des Hydrazons



zuschreiben, während bei der Opian- und Phtalaldehyd-Säure bekanntlich Ringschliessung unter Austritt eines zweiten Wassermoleküls stattfindet.

Die leichte Bildung, Abscheidung und Spaltung des Benzaldehyddicarbonbonsäure- $\alpha$ -naphtylamids macht es zu einem geeigneten Mittel für die Reindarstellung der Benzaldehyddicarbonbonsäure. Direct aus der Schmelze der Phenyglyoxyldicarbonbonsäure (Graebe und Bossel, l. c.) vermochte ich, wegen ihres geringen Gehalts an Benzaldehyddicarbonbonsäure, letztere zwar noch nicht als Naphtylamid abzuscheiden, wohl aber aus den bei der weiteren Aufarbeitung abfallenden, an Benzaldehyddicarbonbonsäure reicheren Mutterlaugen. Das Naphtylamid schmilzt bei 202—207°, und lässt sich, falls nicht rein, leicht aus Alkohol umkrystallisiren. Man zersetzt dann mit Ammoniak, filtrirt vom  $\alpha$ -Naphtylamin, bezw. äthert aus, und schüttelt nach dem Ansäuern von Neuem mit Aether die Benzaldehyddicarbonbonsäure aus. Für diese Säure fand ich den Schmelzpunkt etwas niedriger als Graebe und Bossel angeben, nämlich bei 162—165° statt 175—178°. Die ausgeätherte Säure wurde durch die Analyse ihres Silbersalzes identificirt, welches in krystallinischen Flocken ausfiel:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_5\text{Ag}_3$

Procente: Ag 52.94.

Gef. » » 52.94.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. G. Cybulski, sage ich für seine Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

## 126. O. Bleier: Ueber gasanalytische Apparate.

[4. Abhandlung. <sup>1)</sup>

(Eingegangen am 23. März.)

### I. Ein Universalapparat für die technische Gasanalyse.

Ein gasanalytischer Universalapparat muss nicht alle für die Gasanalyse in Betracht kommenden Gaspipetten, Verbrennungsvorrichtungen etc. in einem einzigen Apparat vereinigen; es genügt, dass die am häufigsten in Verwendung kommenden Gaspipetten mit der Messröhre

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 28, 2423; 29, 260, 1761.