

7. Der sehr günstige Einfluss feiner Vertheilung bei der Oxydation des Platins wurde am Platinmohr gegenüber Platinschwamm durch Versuche belegt und zum Theil durch die grössere Reactionsbeschleunigung in Folge geringer Leitfähigkeit der Reactionswärme durch die feinsten Theilchen gedeutet.

8. Es liess sich nachweisen, dass Platinoxydulhydrat erst bei 400° Sauerstoff abgibt, Platindioxyd dagegen schon bei 300° in Oxydul und Sauerstoff zerfällt.

9. Grauer Platinschwamm wurde nach dieser Feststellung bei 420—450° im Sauerstoff bis zu 44 pCt. zu schwarzem Pulver oxydirt, das sich als Platinoxydul erwies, ohne dass damit die Grenze der Oxydirbarkeit erreicht war.

10. Platinfolie, sogen. Platinschaum, wird unter gleichen Umständen, wenn auch viel langsamer, an der Oberfläche ebenfalls oxydirt, durch starke Färbung und Sauerstoffaufnahme erkennbar, und damit ist die Oxydirbarkeit auch des letzten, für unoxydirbar geltenden Metalls, des Platins, in jeder Form durch Sauerstoff bewiesen.

11. Eine erhöhte Löslichkeit von Mohr in Cyankalium bei Gegenwart von Sauerstoff oder gar Hydroperoxyd wurde gezeigt und daraus, sowie aus der Löslichkeit von Platinoxydulhydrat in Cyankalium geschlossen, dass die Autoxydation des Mohrs durch Wasserzersetzung erfolgt als »nasse Autoxydation«, während diejenige von Platin-Schwamm und -Folie bei 400° zum Typus der trocknen Autoxydation zählt.

Hr. Arnold von Dieterich hat mich bei Ausführung eines Theiles der Versuche in vorzüglicher Weise unterstützt, und sage ich ihm dafür besten Dank.

Karlsruhe, chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

585. Eduard Buchner und Stephan Hediger: Ueber Benzonorcaradiëncarbonsäure¹⁾.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]
(Eingeg. am 12. Octbr. 1903; vorgetr. in d. Stzg. v. 9. Febr. v. Hrn. E. Buchner.)

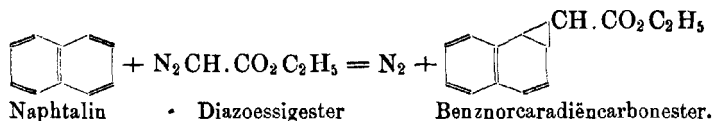
Durch Einwirkung von Diazoessigestern auf Benzol entsteht, wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit W. Braren²⁾ gezeigt hat, unter Stickstoffentwicklung Norcaradiëncarbonsäureester, das Derivat eines bicyclischen Systemes, zusammengesetzt aus einem Sechs- und einem Drei-Ring, welchen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam angehören. Charakteristischer Weise lassen sich aus dem Körper auch

¹⁾ Vergl. die Inaugural-Dissertation von St. Hediger, Zürich 1903.

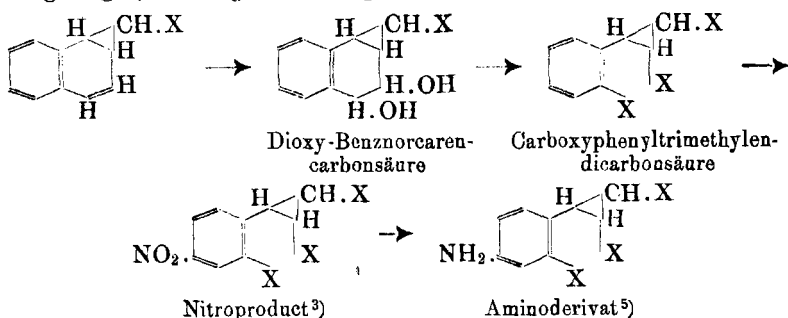
²⁾ Diese Berichte 34, 982 [1901].

Abkömmlinge der drei in ihm präformirten Kohlenstoffringe darstellen, als Derivat des Sechsringes Phenylessigsäure, als Derivat des Dreiringes Trimethylentricarbonsäure und endlich als Derivat des peripheren Siebenringes Cycloheptatriëncarbonsäure.

Wir haben diese Reaction nunmehr auf das Naphtalin übertragen und durch Einwirkung der Diazo-Verbindung unter Stickstoffentwicklung eine Substanz von der erwarteten Zusammensetzung und Molekulargrösse erhalten, deren Bildung voraussichtlich etwa nach dem Schema verlaufen sein musste:



Das Product ist, entsprechend dieser Formulirung, auch ungesättigt und liefert ein gesättigtes Dibromid¹⁾; es zeigt aber keine Neigung zu einer Umlagerung, während der Norcaradiëncarbonsäureester gerade durch die leichte Ueberführung in Siebenringderivate schon beim Verseifen mit siedendem Alkali oder beim Ueberhitzen ausgezeichnet ist; ebenso wenig giebt der Körper mit concentrirter Schwefelsäure eine Farbenreaction, während der Norcaradiëncarbonester sich mit diesem Reagens im ersten Augenblick kirschroth, bald aber indigoblau färbt. Trotzdem kann ein Zweifel an der Richtigkeit obiger Formelbilder nicht aufkommen, da es gelungen ist, aus dem Körper durch schrittweisen, oxydativen Abbau zu Trimethylentricarbonsäure zu gelangen, auf folgendem Wege²⁾:



1) Obwohl der Körper demnach ausser dem Benzolring nur eine anlagerungsfähige Doppelbindung enthält, soll er, einem in der Sitzung geäusserten Vorschlag von Hrn. Prof. Paul Jacobson folgend, wegen seiner analogen Entstehung mit Norcaradiëncarbonester, doch Benznorcaradiëncarbonsäureester genannt werden.

2) Mit X sei die Carboxyl-Gruppe bezeichnet.

3) Die Stellung der Nitro- bzw. Amino-Gruppe ist experimentell nicht bestimmt.

Die verhältnissmässig grosse Beständigkeit des combinirten Ring-systemes im Benznorcaradiëncarbonsäureester und geringe Neigung zum Uebergang in Cycloheptanderivate wird vermuthlich auf die Gegenwart des zweiten Benzolkernes aus dem Naphtalin zurückzuführen sein.

Die Einwirkung von Diazoessigester auf Naphtalin erfolgt erst bei hoher Temperatur, nicht leichter als die auf Benzol, während das Naphtalin sonst doch leichter addirt. Die Addition tritt ferner nicht, wie gewöhnlich¹⁾ an den α -Stellen²⁾, sondern in α, β -Stellung ein. Man kann diese Thatsachen vielleicht durch die Annahme verständlich machen, dass geringe Neigung zur Addition der intacten Diazo-Verbindung besteht, wobei wie bei aliphatischen, ungesättigten Säureestern Pyrazolinderivate gebildet werden müssten, dass vielmehr die Einwirkung erst erfolgt, sobald aus dem Diazoessigester unter Stickstoffentwicklung direct additionsfähige Reste $:\text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ entstanden sind, also bei hoher Temperatur. Es wäre denkbar, dass jedoch die beiden α -Kohlenstoffatome des Naphtalins zu weit von einander entfernt sind, um einen Brückenschlag durch ein Kohlenstoffatom leicht erfolgen zu lassen.

Das Naphtalin verhält sich im vorliegenden Falle ganz so, wie wenn es nach der Formel von Erlenmeyer-Graebe fünf gewöhnliche Doppelbindungen enthielte, und von den nach Thiele³⁾ vorhandenen, gewissermaassen halben Partialvalenzen ist nichts zu verspüren. Sobald die Anlagerung des Restes der Diazo-Verbindung eingetreten ist, nimmt das zweite Ringsystem des Naphtalins auch hier wahren Benzolcharakter an, wie dies Bamberger⁴⁾ in so vielen Fällen gezeigt hat.

Benznorcaradiën-carbonsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_8:\text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

Nachdem Erhitzen molekularer Mengen von Diazoessigäthylester und Naphtalin mit und ohne Lösungsmittel nur zu sehr geringen Mengen eines Einwirkungsproductes und hauptsächlich zu einer Condensation des Diazoessigesters für sich geführt hatte, wurden genügende Ausbeuten durch Zutropfen der Diazoverbindung zu einem bedeutenden Ueberschuss hoch erhitzten Naphtalins erhalten, sodass jeder Tropfen des Esters der Massenwirkung des Kohlenwasserstoffs ausgesetzt war. In 60 g zwei Mal über Natrium destillirtes Naphtalin, das im Oelbade auf 140—145° erhitzt ist, lässt man durch einen Rück-

¹⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte 26, 1833 [1893].

²⁾ Im Falle der Addition an den α -Stellen müssten beim oxydativen Abbau schliesslich Cyclopentanderivate resultiren.

³⁾ Ann. d. Chem. 306, 138 [1899].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 257, 1 [1890].

flusssäure hindurch innerhalb 8 Stunden 20 g Diazoessigester ein-
tropfen. Der Stickstoff entweicht in regelmässigem Strom, und das
Ende der Reaction wird an dem Aufhören der Gasentwicklung er-
kannt. Drei derartige Portionen wurden sodann vereint und unter
vermindertem Druck destillirt. Die erste Fraction von 90—150°
(16 mm Druck) übergehend, enthält die Hauptmenge des überschüssigen
Naphthalins. Die 2. Fraction, von 150—200° (16 mm Druck) siedend,
besteht aus 30—35 g rohem Benznorcaradiëncarbonsäure-Ester, der
noch mit Naphthalin verunreinigt ist, zur Verseifung aber ohne Weiteres
verwendet werden kann. Für die Analyse wurde das Product mehr-
mals fractionirt und schliesslich ein bei 163—164° (11 mm Druck) über-
gehendes dickes Oel von der erwarteten Zusammensetzung erhalten.
Der Ester ist farblos, wird an der Luft aber allmählich gelb, reducirt,
in wässriger Sodalösung suspendirt, Permanganat augenblicklich und
giebt mit concentrirter Schwefelsäure nur eine geringe gelbbraune
Färbung.

0.1717 g Sbst.: 0.4935 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 0.1401 g Sbst.: 0.4023 g
CO₂, 0.0832 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.47, H 6.59.
Gef. » 78.39, 78.31, » 6.59, 6.65.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. Mol.-Gew. 214.
Gef. (in Benzol gelöst) 208, 208, (in Aethyläther) 192, 211.

Dibromid. Der Benznorcaradiëncarbonsäureester (1 Mol.) nimmt
in Chloroformlösung begierig Brom unter Entfärbung und Wärmeent-
wicklung auf; es wurde die berechnete Menge (2 Atom.-Gew.) einge-
tragen; erst gegen Ende war geringe Bromwasserstoffentwicklung zu
bemerken. Das Product schied sich beim Einengen im Vacuum in
Krusten aus und wurde aus Alkohol in farblosen Nadeln erhalten,
die bei 95—96° ohne Zersetzung schmolzen.

0.1545 g Sbst.: 0.2541 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.1475 g Sbst.: 0.2440 g
CO₂, 0.0476 g H₂O. — 0.1997 g Sbst.: 0.2023 g AgBr. — 0.2025 g Sbst.:
0.2040 g AgBr.

C₁₄H₁₄O₂Br₂. Ber. C 44.91, H 3.74, Br 42.78.
Gef. » 44.86, 45.05, » 3.85, 3.62, » 43.11, 42.85.

Benznorcaradiën-carbonsäure, C₁₁H₉.CO₂H.

Zur Darstellung der Säure wird der rohe, noch Naphthalin ent-
haltende Ester mit einer Auflösung der berechneten Menge Natrium
in Sprit versetzt, dann, ohne das auskrystallisirte Natriumsalz zu iso-
liren, der Alkohol abdestillirt, mit Wasser aufgenommen und neutra-
lisirt. Nach dem Erkalten trägt man das Filtrat von dem ausgeschiedenen
Naphthalin in überschüssige Salzsäure ein, wobei sich die Benznorcar-

diäncarbonsäure in zunächst noch etwas gelblichen Flocken abscheidet. Zur vollständigen Reinigung wird entweder die Lösung in heissem Eisessig mit Wasser bis zur Trübung versetzt, worauf sich beim Erkalten farblose Krystalle ausscheiden, oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Benzol. Schmp. 165—166°. Entfärbt in soda-alkalischer Lösung Permanganat sofort.

0.1692 g Sbst.: 0.4789 g CO₂, 0.0818 g H₂O. — 0.2280 g Sbst.: 0.6461 g CO₂, 0.1118 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. Ber. C 77.39, H 5.42.
Gef. » 77.20, 77.28, » 5.42, 5.49.

Silbersalz. Die neutrale Ammoniumsalszlösung giebt mit Silbernitrat einen farblosen, in Wasser nahezu unlöslichen Niederschlag von dem berechneten Metallgehalt.

0.1858 g Sbst.: 0.0684 g Ag. — 0.1852 g Sbst.: 0.0681 g Ag.

C₁₂H₉O₂Ag. Ber. Ag 36.83. Gef. Ag 36.81, 36.77.

Amid. Wird sowohl aus dem Ester durch Behandlung mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak in der Kälte, wie aus der Säure mittels Phosphorpentachlorid und Ammoniak erhalten, wodurch bewiesen ist, dass die Verseifung des Esters durch Natriumalkoholat ohne innere Umlagerung erfolgt, die Säure also noch das ursprüngliche Ringsystem enthält. Aus Alkohol umkrystallisirt. Farblos. Schmp. 217°.

0.1857 g Sbst.: 0.5294 g CO₂, 0.1006 g H₂O. — 0.1654 g Sbst.: 0.4713 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.2083 g Sbst.: 13 ccm N (14°, 768 mm). — 0.2103 g Sbst.: 13.6 ccm N (16.5°, 756 mm).

C₁₂H₁₁ON. Ber. C 77.79, H 5.99, N 7.58.
Gef. » 77.76, 77.72, » 6.06, 6.10, » 7.43, 7.51.

Dibrom-Benznorcaren-carbonsäure, C₁₁H₉Br₂.CO₂H.

Zur Lösung der Säure (1 Mol.) in Eisessig wird die berechnete Menge Brom (2 Atom-Gew.) gegeben. Anfangs verschwindet die Bromfarbe augenblicklich; die eintretende Erwärmung wird durch Kühlen gemässigt; schliesslich macht sich Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Bei zweckmässiger Concentration scheidet sich das Dibromid direct aus und wird dann aus Eisessig umkrystallisirt. Farblos. Schmilzt unter völliger Zersetzung unscharf bei 168°. Ist in soda-alkalischer Lösung gegen Permanganat beständig.

0.2576 g Sbst.: 0.3919 g CO₂, 0.0722 g H₂O. — 0.1843 g Sbst.: 0.2814 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1477 g Sbst.: 0.1603 g AgBr. — 0.1579 g Sbst.: 0.1725 g AgBr.

C₁₂H₁₀O₂Br₂. Ber. C 41.62, H 2.89, Br 46.21.
Gef. » 41.50, 41.64, » 3.14, 2.69, » 46.19, 46.43.

Brom-oxy-Benznorcarencarbonsäure, $C_{11}H_9Br(OH).CO_2H$.

Trägt man fein gepulverte Dibrombenznorcarencarbonsäure unter Umschütteln in die 25-fache Menge kochendes Wasser ein und lässt nach der Auflösung sofort erkalten, so scheiden sich auf der Oberfläche farblose Nadeln aus, in welchen ein Bromatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist. Aus Aether umkrystallisirt, schmilzt der Körper unter völliger Zersetzung je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 170—173°.

0.1735 g Sbst.: 0.3209 g CO_2 , 0.0626 g H_2O . — 0.2261 g Sbst.: 0.1521 g AgBr. — 0.2031 g Sbst.: 0.1362 g AgBr.

$C_{11}H_9Br(OH).CO_2H$. Ber. C 50.88, H 3.92, Br 28.24.

Gef. » 50.44, » 4.04, » 28.63, 28.53.

Dioxy-Benznorcarencarbonsäure, $C_{11}H_9(OH)_2.CO_2H$.

Die wässrige Mutterlange der Bromoxybenznorcarencarbonsäure wird eingengt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen über entwässertem Natriumsulfat destillirt man das Lösungsmittel grösstentheils ab. Es scheiden sich dann farblose Drusen aus, die aus Nadelchen bestehen und aus wenig Wasser umkrystallisirt werden. Der Körper ist durch Ersatz der beiden Bromatome der Dibrombenznorcarencarbonsäure durch Hydroxylgruppen entstanden; er schmilzt bei 203° unter geringer Zersetzung.

0.1070 g Sbst.: 0.2557 g CO_2 , 0.0524 g H_2O . — 0.2128 g Sbst.: 0.5094 g CO_2 , 0.1057 g H_2O .

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber. C 65.43, H 5.49.

Gef. » 65.17, 65.28, » 5.49, 5.57.

Diacetylderivat. In der Dioxybenznorcarencarbonsäure lassen sich durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid die beiden Hydroxylgruppen acetylire; das Einwirkungsproduct wird in Wasser gegossen und die erhaltenen, schwach gelblichen Nadeln aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 216°, nachdem die Substanz schon einige Grade vorher weich geworden ist. Durch Kochen mit Natronlauge, Ansäuern und Ausäthern wird die ursprüngliche Dioxysäure wieder zurückerhalten.

0.1762 g Sbst.: 0.4071 g CO_2 , 0.0847 g H_2O .

$C_{16}H_{16}O_6$. Ber. C 63.14, H 5.30.

Gef. » 63.01, » 5.39.

Carboxyphenyl-trimethylen-*trans*-1.2-dicarbonsäure,
 $COOH.C_6H_4.C_3H_3(CO_2H)_2$.

Eine Lösung der Benznorcaradiëncarbonsäure in wässriger Soda wurde unter Turbiniren zunächst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganat versetzt, bis die Farbe

stehen blieb. Nachdem mit wenig Alkohol entfärbt und vom Brauestein abfiltrirt war, schieden sich beim Ansäuern schwer lösliche Krystalle ab (12 g aus 20 g Ausgangsmaterial), die eine dreibasische Säure, entstanden durch Aufspaltung des einen Benzolringes des ursprünglichen Naphtalinkernes, repräsentirten. Als Zwischenproduct der Oxydation konnte Dioxybenznorcaren-carbonsäure (s. o.) nachgewiesen werden. Die gelblich-weissen Krystalle wurden aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt ist unscharf bei 273—275°, wobei geringe Zersetzung eintritt. Die Tricarbonsäure liefert, mit Acetylchlorid gekocht, kein Anhydrid, was auf *trans*-Stellung der beiden Carboxylgruppen des Trimethylenringes schliessen lässt; damit stimmt auch die Bildung von *trans*-Trimethylen-1.2.3-tricarbon-säure bei dem völligen Abbau (s. u.) bestens überein.

0.2028 g Sbst.: 0.4269 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.2152 g Sbst.: 0.4537 g CO₂, 0.0797 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₆. Ber. C 57.61, H 4.00.

Gef. » 57.41, 57.50, » 4.04, 4.15.

Silbersalz. Wird aus der neutralen Lösung der Säure in Ammoniakwasser durch Silbernitrat als farbloser Niederschlag gefällt.

0.1992 g Sbst.: 0.1129 g Ag. — 0.2042 g Sbst.: 0.1156 g Ag.

C₁₂H₇O₆Ag₃. Ber. Ag 56.72. Gef. Ag 56.67, 56.61.

Nitro-carboxy-phenyl-Trimethylen-dicarbon-säure. Die eben beschriebene Tricarbonsäure wird fein gepulvert in die 20-fache Menge rauchender Salpetersäure eingetragen, hierauf bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und sodann auf Eis gegossen. Man erhält schwach grünlich-gelbe Krystalle, die aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt ist unscharf. Bei etwa 285° tritt Bräunung, über 290° völlige Zersetzung ein.

0.1852 g Sbst.: 0.3305 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.2624 g Sbst.: 11.2 ccm N (24.5°, 768 mm).

C₁₂H₉O₈N. Ber. C 48.80, H 3.07, N 4.76.

Gef. » 48.67, » 3.21, » 4.81.

Amino-carboxy-phenyl-Trimethylen-dicarbon-säure.

Die Nitrosäure (1 Mol.) wird in überschüssigem Ammoniak gelöst und portionenweise zu frisch gefälltem Ferrohydroxyd gegossen, das durch Zusatz von Ammoniak zur berechneten Menge Eisenvitriol (6 Mol.) erhalten wurde. Schliesslich setzt man noch einen kleinen Ueberschuss des Reductionsmittels zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Die abfiltrirte und eingeengte Lösung des Ammoniumsalses der Aminosäure wird sodann mit Kupferacetat versetzt und das sehr schwer lösliche Kupfersalz nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Eindampfen scheidet sich die Aminosäure

aus. Wird aus kochendem Wasser in schwach gelblichen Nadeln erhalten. Zersetzt sich stürmisch bei 259°.

0.1945 g Sbst.: 0.3857 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.1983 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 761 mm).

C₁₂H₁₁O₆N. Ber. C 54.32, H 4.18, N 5.29.

Gef. » 54.08, » 4.09, » 5.28.

Trimethylen-*trans*-1.2.3-tricarbonsäure.

Die Oxydation der Aminosäure mit Kaliumpermanganat wurde in sodaalkalischer Lösung begonnen, dann in schwach schwefelsaurer Lösung fortgesetzt, bis schliesslich auch auf dem Wasserbade kein Farbenumschlag mehr eintrat. Die mit Bisulfit entfärbte, vom Mangan-superoxyd abfiltrirte und stark eingeeengte Lösung wurde hierauf angesäuert und vielfach ausgeäthert. Beim Abdampfen des Aethers hinterblieben drusige Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 218—219° schmolzen, ein Schmelzpunkt, der sich auf Zumischen reiner Trimethylentricarbonsäure (Schmp. 220°)¹⁾ nicht änderte. Die Identität ist dadurch erwiesen.

0.1196 g Sbst.: 0.1801 g CO₂, 0.0382 g H₂O.

C₆H₆O₆. Ber. C 41.38, H 3.45.

Gef. » 41.07, » 3.58.

586. Eduard Buchner und Leon Feldmann: Diazoessigester und Toluol²⁾.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 12. October 1903; vorgetragen in der Sitzung vom
9. Februar von Hrn. E. Buchner.)

Durch Kochen von Diazoessigester und Toluol haben Th. Curtius und E. Buchner³⁾ einen stickstofffreien, öligen Ester erhalten, der als isomer mit Tolylessigester erkannt, aber seiner ungünstigen Eigenschaften halber nicht näher untersucht wurde. Später konnten dann Buchner und W. Kurtz⁴⁾ aus dem Einwirkungsproduct, dem sogenannten Pseudotolylessigester, zwar ein krystallinisches Natriumsalz und ein festes Tribromproduct darstellen, die sich aber beide weder umkrystallisiren, noch in krystallisirte Derivate überführen liessen — ein

¹⁾ Buchner u. Witter, Ann. d. Chem. 284, 220 [1895].

²⁾ Vergl. die Inaugural-Dissertation von L. Feldmann, Berlin 1903.

³⁾ Diese Berichte 18, 2378 [1885].

⁴⁾ Diese Berichte 29, 106 [1896]; vergl. ferner F. Lingg, Inaugural-Dissertation, Tübingen 1898, 14.