

Eisenchlorid-Lösung hinzu, so tritt zuerst eine bläuliche, dann aber eine feurigrote Färbung auf (Bildung von Methyleneblau). An der Luft geht das Mercaptan rasch in ein alkali-unlösliches, gelbes Öl über, in dem das entsprechende Disulfid vorliegt, denn durch Reduktion mit Natriumsulfid erhält man die ursprüngliche Verbindung wieder.

238. W. Borsche und H. Sauernheimer: Über $\beta\beta$ -Naphthoyl-propionsäure.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 11. Mai 1914.)

Im Verlauf unserer unlängst veröffentlichten Versuche über die Kondensation der γ -Ketonsäuren mit Aldehyden¹⁾ haben wir u. a. auch Bernsteinsäure-anhydrid bei Gegenwart von AlCl_3 mit Naphthalin reagieren lassen und sind so zu einer der bisher noch unbekanntenen beiden β -Naphthoyl-propionsäuren, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, gelangt, über die wir hiermit kurz berichten wollen. Bei ihrer Darstellung verfahren wir folgendermaßen:

270 g Naphthalin wurden in 300 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 40 g Bernsteinsäureanhydrid und 45 g AlCl_3 einen Tag lang auf dem Wasserbad bei 50–60° digeriert. Dann zersetzten wir mit verdünnter Salzsäure, destillierten Schwefelkohlenstoff und Naphthalin (letzteres im Dampfstrom) ab und zogen den Destillationsrückstand, ein rotbraunes, beim Erkalten erstarrendes Harz, mit warmer *n*-Natronlauge aus. Ein großer Teil davon blieb ungelöst²⁾. Wir filtrierten ihn ab, ließen abkühlen und säuerten an. Dabei fiel die rohe Naphthoyl-propionsäure als dunkles Öl aus, das erst nach einiger Zeit fest wurde. Da wir durch Krystallisation kein einheitliches Produkt daraus erhalten konnten, veresterten wir sie durch halbtägiges Kochen mit der dreifachen Menge fünfprozentiger äthylalkoholischer Salzsäure und unterwarfen das über Kaliumcarbonat getrocknete Estergemisch der Destillation unter vermindertem Druck. Es kochte unter 11 mm in der Hauptsache bei 235–240° und verdichtete sich in der Vorlage zu einem dunkelgelben Öl, aus dem sich beim Stehen farblose Krystalle abschieden. Als ihre Menge auch bei längerem

¹⁾ B. 47, 1108 [1914].

²⁾ Von charakterisierbaren Substanzen konnten wir daraus nur eine Kleinigkeit β,β -Dinaphthyl isolieren, dessen Auftreten bei der Einwirkung von AlCl_3 auf Naphthalin schon wiederholt beobachtet worden ist (Literatur darüber siehe B. 43, 2203 [1901]).

Verweilen in einer Kältemischung nicht mehr zunahm, filtrierten wir sie ab, entfernten den Rest des Öles durch Abpressen auf Tonplatten und krystallisierten sie schließlich wiederholt aus Alkohol um. Sie schmolzen danach bei 47—48° und erwiesen sich durch ihre Zusammensetzung als Naphthoyl-propionsäure-äthylester:

0.2209 g Sbst.: 0.6061 g CO₂, 0.1241 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₃. Ber. C 75.00, H 6.25.

Gef. » 74.83, » 6.28.

Die Ausbeute daran betrug in der Regel 7—8 g, etwa dieselbe Menge des Rohproduktes blieb flüssig. Wir vermuteten darin zunächst den Ester der isomeren β-Naphthoyl-propionsäure, haben aber den experimentellen Nachweis dafür, den wir auf dem weiter unten beschriebenen Weg zu führen versuchten, nicht erbringen können.

Aus dem mehrfach umkrystallisierten festen Ester erhielten wir reine β-Naphthoyl-propionsäure, indem wir 5 g davon durch mehrstündiges Erwärmen mit 25 ccm Alkohol und 25 ccm zehnpromentiger Kalilauge verseiften. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen farblosen Nadeln und schmilzt bei 172°.

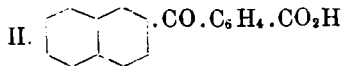
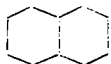
0.1568 g Sbst.: 0.4230 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 73.67, H 5.30.

Gef. » 73.74, » 5.33.

Kondensiert man Naphthalin unter ähnlichen Bedingungen, wie wir sie anwandten, mit Phthalsäureanhydrid, so bildet sich nach Graebe¹⁾ von den beiden möglichen Isomeren I und II nur α-Naph-

CO.C₆H₄.CO₂H



thoyl-benzol-*o*-carbonsäure (I). Wir glaubten deshalb in unserer Säure ebenfalls ein α-Derivat des Naphthalins in Händen zu haben, und waren sehr überrascht, aus ihr beim Verschmelzen mit der zehnfachen Menge Ätzkali nicht die bei 159—160° schmelzende α-Naphthoesäure, sondern Naphthalin-β-carbonsäure vom Schmp. 181—182° zu bekommen. Sie ist demnach als ββ-Naphthoyl-propionsäure zu betrachten und zu bezeichnen. Im übrigen gelang uns dieser Abbau erst nach verschiedenen vergeblichen Bemühungen. CrO₃ und MnO₄K, mit denen wir ihn zuerst versuchten, griffen immer nur einen Teil des Ausgangsmaterials an und zerstörten diesen vollständig, während sie den Rest unverändert zurückließen. Auch gegen schmelzendes Ätzkali erwies sich unsere Naphthoyl-propionsäure überraschend widerstands

¹⁾ A. 340, 249 [1905].

fähig. Bei halbstündigem Erhitzen auf 150° wurde sie nur wenig davon angegriffen. Erst als wir die Temperatur bis auf 250° steigerten, trat eine lebhaftere Reaktion ein. Dabei entwich reichlich Naphthalin, das sich an dem kühleren Teil des metallischen Rührers als weißer, reifartiger Beschlag absetzte. Nach 20 Minuten ließen wir erkalten, lösten die hellbraune Schmelze in Wasser und filtrierten nach dem Neutralisieren von gelblichbraunen Flocken einer neutralen Substanz ab, die sich in Eisessig mit prächtig blauer Fluorescenz löste. Aus dem Filtrat fällte Salzsäure einen weißen, feinflockigen Niederschlag, den wir wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisierten. Er setzte sich daraus in mikroskopischen Nadelchen ab, sein Schmelzpunkt wurde konstant bei 181°, dem Schmelzpunkt der β -Naphthoesäure.

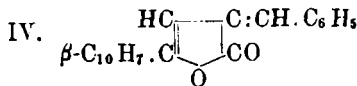
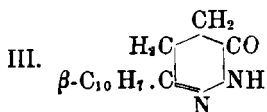
Erwärmt man β^{β} -Naphthoyl-propionsäure in überschüssiger Natronlauge gelöst einige Zeit mit Hydroxylammoniumchlorid, so verwandelt sie sich in γ^{β} -Naphthyl- γ -oximino-buttersäure, β -C₁₀H₇.C(:N.OH).CH₂.CH₂.CO₂H, die beim Ansäuern des Gemisches als gelblicher Niederschlag ausfällt und nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ein weißes, bei 135—136° schmelzendes Krystallpulver bildet.

0.2799 g Subst.: 0.7118 g CO₂, 0.1396 g H₂O.

C₁₄H₁₃O₂N. Ber. C 69.11, H 5.39.

Gef. » 69.36, » 5.58.

Mit Hydrazinsulfat entsteht unter denselben Bedingungen 3- β -Naphthoyl-pyridazinon (III).



Es löst sich leicht in Alkohol, scheidet sich daraus beim Verdünnen in farblosen Kryställchen wieder ab und schmilzt bei 148°.

0.1294 g Subst.: 0.3546 g CO₂, 0.0630 g H₂O.

C₁₄H₁₃ON₂. Ber. C 74.93, H 5.40.

Gef. » 74.74, » 5.45.

Endlich haben wir die neue γ -Ketonsäure noch nach dem unlängst beschriebenen Verfahren¹⁾ mit Benzaldehyd zu 1-Benzal-3- β -naphthyl-crotonlacton (IV) kondensiert. Wir erhitzen 5 g β^{β} -naphthoyl-propionsaures Natrium mit 2.2 g Benzaldehyd und 5 g Acetanhydrid vier Stunden auf dem Wasserbad, kochten den resultierenden rotbraunen Krystallkuchen einige Male mit Alkohol aus und nahmen das darin Unlösliche mit siedendem Chloroform auf. Alkohol fällte daraus das

¹⁾ l. c.

Lacton in flimmernden, goldgelben Blättchen; sie lösen sich leicht auch in heißem Tetrachlorkohlenstoff, Aceton oder Eisessig und schmelzen bei 185—186°.

0.1438 g Subst.: 0.4448 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₂₁H₁₄O₂. Ber. C 84.54, H 4.73.

Gef. » 84.36, » 4.84.

Dieselbe Verbindung erhielten wir, wenn auch zunächst in sehr viel weniger reiner Form, als wir die Säure aus dem flüssig gebliebenen Anteil des rohen Naphthoyl-propionsäureesters mit Natriumcarbonat neutralisierten und 10 g des Salzgemisches, das beim Eintrocknen der Lösung zurückblieb, einen halben Tag lang mit 4.5 g Benzaldehyd und 10 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad digerierten. Irgendwelche Anzeichen für die Anwesenheit von β²-Naphthoyl-propionsäure im Ausgangsmaterial konnten wir daneben nicht entdecken.

239. Al. Faworsky und W. Batalin: Über das Vinyl-trimethylen und Äthyliden-trimethylen von Gustavson.

[Chemisches Laboratorium der Universität St. Petersburg.]

(Eingegangen am 1. Mai 1914.)

In den vielen Arbeiten, welche der Untersuchung des von G. Gustavson¹⁾ durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine alkoholisch-wäßrige Lösung des Pentaerythrit-tetrabromids dargestellten Kohlenwasserstoffs gewidmet sind, findet man zwei besonders wertvolle Beobachtungen von N. J. Demjanoff. Letzterer fand²⁾, daß das kristallinische Nitrosit, welches durch Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf das »Vinyl-trimethylen« Gustavsons entsteht, bei der Reduktion sich in ein Keton verwandelt, dessen Semicarbazon mit dem Schmp. 200—201° dem Cyclobutanon entspricht. Außerdem ist von Demjanoff³⁾ dasselbe Cyclobutanon bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit 1-prozentiger Permanganat-Lösung beobachtet worden.

Diese beiden Beobachtungen geben Veranlassung zur Folgerung, daß der Kohlenwasserstoff Gustavsons ein Derivat des Tetramethylens und nicht des Trimethylens darstelle.

¹⁾ C. r. 123, 242 [1896]; J. pr. [2] 54, 97 [1896].

²⁾ B. 41, 915 [1908]; Ж. 37, 619 [1905].

³⁾ Ж. 43, 507 [1911].