

**167. Richard Willstätter und Ernst Waldschmidt-Leitz:
Über hydrierte Phenyl-naphthyl-methan-carbonsäuren.
(V. Mitteilung¹⁾ über Hydrierung aromatischer Verbindungen
mit Hilfe von Platin.)**

[Aus d. Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April 1921.)

Der in Deutschland herrschenden Knappheit an Fettsäuren konnte man auf verschiedenen Wegen entgegenzuwirken suchen: durch Oxydation der Paraffine zu Monocarbonsäuren — das ist die von C. Harries²⁾ sowie von Fr. Fischer³⁾ und von L. Kelber⁴⁾ erfolgreich in Angriff genommene Methode — oder durch Umwandlung leicht zugänglicher aromatischer Stoffe des Steinkohlenteers in alicyclische Säuren. Es fehlt bis jetzt an Carbonsäuren von Cycloparaffinen mit hoher Zahl von Kohlenstoffatomen, die stearinsäure-ähnlich wären. Leicht zugängliche Ausgangsmaterialien für alicyclische Säuren mit 14 und 18 Kohlenstoffatomen sind die aus Phthalsäure-anhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach Friedel und Crafts entstehenden Ketonsäuren, besonders die *o*-Benzoyl-benzoesäure und Naphthoyl-benzoesäure. Durch Reduktion dieser Ketoverbindungen entstehen im Benzolkern carboxylierte Diarylmethane, die sich mit Hilfe von Platin hydrieren lassen. Da aber die Reduktion der Kétogruppe, wie auch viele Angaben der Literatur zeigen, schwierig ausführbar ist, so bedeutet es eine erhebliche Verbesserung des Verfahrens, daß es gelingt, diese Ketonsäuren, z. B. die Naphthoyl-*o*-benzoesäure mit Wasserstoff und Platin direkt in die perhydrierten Diarylmethan-carbonsäuren überzuführen. Dabei wird nicht zuerst die Kétogruppe angegriffen, sondern zuerst erfolgt Kernhydrierung, danach Ketonreduktion.

Der Verlauf der Hydrierung ist ein anderer als bei Benzol oder Naphthalin selbst. Bei diesen Kohlenwasserstoffen tritt unter den gleichen Verhältnissen keine Zwischenstufe der Wasserstoff-Addition auf; unterbricht man die Hydrierung zu einem beliebigen Zeitpunkt, so findet man nebeneinander Ausgangs- und Endprodukt. Daß sich in den Substitutionsprodukten der aromatische Kern anders verhalten kann, zeigt das Beispiel der Naphthalsäure, die eine Tetrahydrover-

¹⁾ Frühere Mitteilungen B. 45, 1471 [1912]; 46, 527 [1913]; 51, 767 [1918]; 54, 113 [1921].

²⁾ Ch. Z. 1917, 117; B. 52, 65 [1919].

³⁾ Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle, IV. Band, Berlin (Gebr. Bornträger) 1919/20, S. 8—130; Fr. Fischer und W. Schneider, B. 53, 922 [1920].

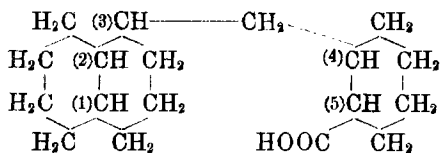
⁴⁾ B. 53, 66 [1920].

bindung gibt¹⁾. Auch beim Chinolin²⁾ tritt als Zwischenprodukt das Tetrahydro-, bei Indol³⁾ das Dihydroderivat auf. Es ist überraschend, daß sowohl die Naphthyl-methan-carbonsäure wie die Naphthoylbenzoesäure Zwischenprodukte der Hydrierung abscheiden, nicht unlösliche, nur mäßig schwer lösliche, die unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen gebildet sind. Das ist freilich nur für die Platin-Methode etwas Neues. Bei der Hydrierung mit Natrium-amalgam ist es oft (an Benzoesäure, Terephthalsäure) beobachtet, aber nicht genügend beachtet und erklärt worden, daß Dihydrosäuren entstehen, olefinische Verbindungen, deren Doppelbindungen geringeres Additionsvermögen gegenüber Wasserstoff zu zeigen scheinen als der Benzolkern.

Die Erdalkali- und Schwermetallsalze der Perhydronaphthyl-methan-benzoesäuren zeichnen sich durch Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen aus, die Alkalisalze sind Seifen, freilich weniger gute Seifen als die fettsauren Salze von gleicher Kohlenstoffatomzahl. Wenn man als Maß für das Emulgiervermögen die Verminderung der Grenzflächenspannung zwischen verdünnter Alkalilauge und der Lösung der Carbonsäuren in Kohlenwasserstoffen nimmt, dann entsprechen sie nur einer aliphatischen Säure mit etwa 10 Kohlenstoffatomen.

Die räumlichen Verhältnisse.

Da die Perhydro- α -naphthyl-methan-*o*-benzoesäure von der neben-



stehenden Formel 5 asymmetrische C-Atome (mit 1—5 bezeichnet) enthält und das Molekül keine Symmetrie aufweist, so sind 32 isomere Formen möglich.

Ein Teil derselben kann aber nur unter starker Verzerrung des Moleküls konstruiert werden, so daß sich praktisch die Zahl der Isomeren auf die Hälfte vermindert.

Mit dem Perhydronaphthalin verhält es sich nämlich ähnlich wie mit Campher⁴⁾ und Tropan⁵⁾. Für die den beiden Ringen angehö-

¹⁾ R. Willstätter und D. Jaquet, B. 51, 767 [1918].

²⁾ A. Skita und W. A. Meyer, B. 45, 3593 [1913]; D. Jaquet, Promotionsarbeit, Zürich 1913, S. 32.

³⁾ R. Willstätter und D. Jaquet, B. 51, 767 und zwar 777 [1918].

⁴⁾ Vergl. dazu O. Aschan, A. 316, 196 [1901].

⁵⁾ Vergl. dazu A. Piccinini, G. 30, I 125 [1900]; J. Gadamer, Ar. 230, 294 und 663 [1901]; J. Gadamer und T. Amenomiya, Ar. 242, 1 [1904]; R. Willstätter und M. Bommer, A. 422, 15 und zwar 18 [1920]; V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, II. Bd., 3. Tl., 3. Abt., S. 1068 [1919].

renden asymmetrischen C-Atome, die »Brückenträger«, kommen allein die Kombinationen $d_1 l_2$ und $l_1 d_2$ mit konvergierenden Valenzen praktisch in Betracht, während $d_1 d_2$ und $l_1 l_2$ allzu bedeutende Ablenkung der Valenzen erfordern würden.

Im Perhydro-naphthalin ist das System innermolekular kompensiert. Der Eintritt eines Substituenten kann entweder in der Nachbarschaft zum d- oder l-Brückenträger erfolgen, so daß 2 optische Antipoden entstehen: zugleich bedeutet Eintritt eines Substituenten aber auch geometrische Isomerie in bezug auf die beiden Ringebenen des Perhydro-naphthalins; also sind für ein Monoalkylderivat des Kohlenwasserstoffes vier Isomere, zwei Paare von Antipoden, möglich. Dasselbe gilt für einen Alkohol des Perhydro-naphthalins und ist hier bereits bekannt. L. Mascarelli und G. Recusani¹⁾ haben nämlich die Existenz zweier Racemate des Dekahydro- β -naphthols nachgewiesen.

Dazu kommen bei der Perhydronaphthyl-methan-benzoesäure noch die beiden asymmetrischen C-Atome 4 und 5 des hydrierten Benzolringes: nun entstehen je nach der geometrischen Lage der Substituenten (am Kohlenstoff 4) $\cdot H$ und $\cdot CH_2 \cdot C_{10}H_{17}$ gegenüber den beiden Ebenen des Hydro-naphthalins zwei *cis-trans*-Isomere, die nicht Bild und Spiegelbild sind. Jedes der derart möglichen 8 isomeren Benzyl-perhydro-naphthaline liefert weiterhin bei der Substitution durch das Carboxyl am C-Atom 5 zwei *cis-trans*-Isomere, indem die H-Atome an 4 und 5 nach derselben oder nach verschiedenen Seiten der Cyclohexan-Ebene gerichtet sind.

Diese 16 einfachen Isomeren der Perhydrosäure vereinigen sich paarweise zu Racematen. Drei derselben sind im folgenden rein beschrieben, ein viertes wurde aus dem sirupösen Reste krystallisiert, aber nicht ganz rein erhalten.

Versuche.

Perhydro-diphenyl-essigsäure, $(C_6H_{11})_2CH \cdot CO_2H$.

Die Diphenyl-essigsäure läßt sich mit Platin ohne Aktivierung hydrieren; die hydrierte Säure krystallisiert in perlmutterglänzenden rhombischen Täfelchen vom Schmp. 137°. Sie ist in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht, in Eisessig leicht, in Petroläther ziemlich schwer löslich.

0.2559 g Sbst.: 0.7042 g CO_2 , 0.2461 g H_2O .

$C_{14}H_{24}O_2$. Ber. C 74.94, H 10.79.

(cf. » 75.07, » 10.76.

¹⁾ R. A. L. [5] 20, II 223 [1911]; G. 42, II 35 [1912].

0.1832 g Subst. erford. zur Neutral. 8.20 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, ber. 8.17 ccm.

Das Natriumsalz ist in überschüssiger Soda leicht löslich, die Lösung ist gegen Permanganat beständig. Das Kaliumsalz bildet eine sich fettig anfühlende und verreibbare Masse; das Kupfersalz krystallisiert in hellblauen, das Ferrisalz in langen gelben, das Silbersalz in farblosen Nadeln. Letzteres ist in Äther unlöslich, das Bleisalz ist in Benzol löslich, in Äther schwer löslich.

Perhydro-*o*-benzyl-benzoesäure, $C_6H_{10}(CH_2.C_6H_{11}).CO_2H$.

Die Hydrierung der *o*-Benzyl-benzoesäure mit Hilfe von sauerstoff-beladenem Platin lieferte ohne Abscheidung eines Zwischenproduktes die sirupöse Perhydrosäure, die auch bei langem Stehen in der Kälte nicht krystallisierte; wahrscheinlich liegt ein Gemisch der beiden *cis-trans*-Isomeren vor. Die Säure ist in Eisessig und Äther sehr leicht löslich, sie löst sich auch leicht in Soda und ist darin gegen Permanganat beständig.

0.2448 g Subst.: 0.6744 g CO_2 , 0.2828 g H_2O .

$C_{14}H_{24}O_2$. Ber. C 74.94, H 10.79.

Gef. > 75.13, > 10.64.

0.1105 g Subst. erford. zur Neutral. 4.93 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, ber. 4.93 ccm.

Die Lösung des Kaliumsalzes schäumt fast nicht und scheidet beim Stehen nur wenig saures Salz ab. Das Ca-, Pb- und Cu-Salz sind in Äther und Benzol leicht löslich. Das Silbersalz ist in Äther unlöslich.

α -Naphthyl-methan-*o*-benzoesäure, $C_{10}H_7.CH_2.C_6H_4.COOH$.

Das Ausgangsmaterial, die *o*- α -Naphthoyl-benzoesäure, wird nach dem von G. Heller und R. Schülke¹⁾ verbesserten Verfahren von E. Ador und J. M. Crafts²⁾ aus Phthalsäure-anhydrid mit Naphthalin in benzolischer Lösung und zwar mit stöchiometrischen Mengen von Aluminiumchlorid gewonnen. Dabei entsteht aber nicht glatt die α -Säure, namentlich bei der Kondensation in der Wärme wird sie von beträchtlichen Mengen der noch nicht beschriebenen β -Naphthoyl-benzoesäure begleitet, die in Eisessig und anderen Lösungsmitteln leicht löslich ist. α -Naphthoyl-benzoesäure erreichte bei solchen Versuchen nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei sie 1 Mol. Krystallalkohol aufnahm, und dann aus Essigester den scharfen Schmp. 174°.

Ihre Krystalle (aus Essigester) sind nach der Messung, die Hr. Dr. H. Steinmetz so freundlich war auszuführen, monoklin-sphenoidisch; $a:b:c = 1.565:1:1.610$; $\beta = 97^\circ 54'$. Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}01\}$. Habitus: Tafeln von $\{100\}$, begrenzt von $\{011\}$.

Die Reduktion der Ketosäure erfolgt schwer; sie gelingt nach dem Verfahren von K. Elbs und L. Clever³⁾ mit Zinkstaub in

¹⁾ B. 41, 3627 [1908].

²⁾ C. r. 88, 1355 [1879].

³⁾ J. pr. [2] 41, 1, 121, 145 [1890].

kupferhaltiger ammoniakalischer Lösung, so wie R. Scholl und Chr. Seer¹⁾ die *o*-Benzyl-benzoesäure dargestellt haben.

31 g α -Naphthoyl-benzoesäure lösten wir in 1 l 25-proz. Ammoniaks in der Wärme und fügten 15 g Kupfervitriol hinzu; dann wurden unter kräftigem Rühren langsam 200 g Zinkstaub eingetragen und die Flüssigkeit unter Einleiten eines langsamen Ammoniak-Stromes 18 Std. am Rückflußkühler gekocht. Aus der Lösung fällt dann beim Ansäuern die Naphthyl-methanbenzoesäure aus, aber viel von dieser ist in dem abzutrennenden, erhärteten Schlamm von Zinksalz enthalten, der zerstoßen und oftmals mit verd. Ammoniak ausgekocht wird, um beim Ansäuern weitere Mengen der Säure zu liefern. Die Ausbeute betrug 19 g, d. i. 63% der Theorie.

Die Säure bildet, aus Alkohol und aus Benzol umkrystallisiert, langegezogene, rhombenähnliche und spießförmige Blättchen, die nach Hrn. Dr. Steinmetz triklin asymmetrisch sind. Schmp. 146°. Leicht löslich in Äther, Essigester, Chloroform, mäßig in der Kälte in Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in der Wärme, sehr schwer in Petroläther. In Soda ist die Säure schon kalt leicht löslich, die Lösung ist gegen Permanganat zwar beständig, wird aber allmählich oxydiert. Das Alkalisalz gibt flockige Niederschläge mit Calcium-, Barium-, Zink-, Kupfer-, Ferri- u. a. Salzen; das Blei und das Kupfersalz sind in Äther und Benzol leicht löslich, das Calcium- und das Silbersalz sind darin unlöslich.

0.1840 g Subst.: 0.5541 g CO₂, 0.0936 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₂. Ber. C 82.41, H 5.38.

Gef. » 82.16, » 5.69.

0.2026 g Subst. erford. zur Neutral. 7.77 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, statt ber. 7.73 ccm.

Zwischenprodukte der Hydrierung.

Die Lösung der Naphthyl-methan-benzoesäure in warmem Eisessig scheidet, wenn ungefähr 1½ Mole Wasserstoff aufgenommen sind, einen Brei von feinen, flimmernden Krystallblättchen ab, der bei weiterer Hydrierung noch dichter wird und erst beim Verbrauch von mehr als 5 Molen Wasserstoff in Lösung geht. Aus 7.7 g Ausgangsmaterial, die in 50 ccm Eisessig gelöst waren, schieden sich 5 g, bei einem weiteren Versuch aus 8.8 g in 47 ccm Eisessig 6.3 g des Zwischenproduktes ab; die Mutterlauge enthielt noch von derselben Substanz neben weiter hydrierter Säure. Das Zwischenprodukt, dessen Schmp. bei 162—162.5° lag, wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildete lange, dünnprismatische Krystalle vom scharfen Schmp. 163°, der sich beim darauffolgenden Umkrystallisieren aus Essigester, sodann aus Benzol nicht änderte. Die Säure ist in der Kälte in Alkohol,

¹⁾ B. 44, 1030 Fußnote [1911].

Benzol und Essigester ziemlich leicht, in der Wärme leicht löslich, in Chloroform schon kalt leicht, in Petroläther sehr schwer löslich. Sie erfordert bei 20° 36 Tle. Eisessig, während das Ausgangsmaterial in 18 Tln. löslich ist. In Soda löst sich das Zwischenprodukt schwer bei Zimmertemperatur, leicht bei Handwärme, die Naphthyl-methanbenzoessäure schon in der Kälte sehr leicht. Das Blei- und Kupfersalz lösen sich in Äther und Benzol und krystallisieren daraus in Nadeln, das Calcium- und Silbersalz sind in diesen Lösungsmitteln unlöslich.

Die Sodalösung entfärbt Permanganat merkwürdig langsam, man könnte sie permanganat-beständig im Sinne der von Baeyerschen Reaktion nennen; immerhin erfolgt die Entfärbung rascher als bei der Naphthyl-phenyl-methan-carbonsäure. Wir beobachteten mit 0.1 g Sbst. in 20 ccm 5-proz. Natriumcarbonat-Lösung

bei Naphthyl-methanbenzoessäure Entfärbung

von 1 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ in 40 Min., von 4 ccm in 240 Min.

bei Dihydrosäure Entfärbung

von 1 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ in 10 Min., von 7 ccm in 240 Min.

bei Perhydrosäure keine Entfärbung in 24 Std.

Brom wird z. B. in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung vom Zwischenprodukt augenblicklich entfärbt; die Reaktion wird etwa in der Mitte zwischen 1 und 2 Mol. Brom langsam.

Die Analyse des Zwischenproduktes der Hydrierung stimmt hinlänglich für Dihydroverbindung, ergibt aber etwas zu hohe Wasserstoffwerte. Man könnte ein Gemisch von Ausgangsmaterial und Tetra- oder Perhydrosäure vermuten, aber das Verhalten beim Umkrystallisieren und bei weiterer Hydrierung spricht für eine einheitliche Verbindung.

0.2116 g Sbst.: 0.6342 g CO₂, 0.1220 g H₂O. — 0.2537 g Sbst.: 0.7622 g CO₂, 0.1451 g H₂O. — 0.2062 g Sbst. (anderes Präp.): 0.6173 g CO₂, 0.1161 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 81.78,

H 6.11.

Gef. » 81.74, 81.94, 81.65, » 6.45, 6.40, 6.30.

0.2000 g Sbst. erford. 7.65 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, ber. 7.57 ccm.

Den weiteren Verlauf der Hydrierung untersuchten wir mit 1.3 g Dihydrosäure in 10 ccm Eisessig unter Erwärmen; nach Absorption von 1 Mol. Wasserstoff gewannen wir 1.0 g Zwischenprodukt vom Schmp. 163° zurück und isolierten 0.2 g nicht ganz reiner, sirupöser Perhydrosäure (gef. C 78.05, H 10.20).

Auch die α -Naphthoyl-*o*-benzoessäure liefert bei der Hydrierung ein ähnliches Zwischenprodukt unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff; es enthält noch die Ketogruppe, die erst nach der Kernhydrierung reduziert wird. Die Dihydronaphthyl phenyl-methan-carbonsäure tritt hier nicht auf, auch nicht beim Verarbeiten konzentrierter $\frac{1}{2}$ -Lösungen. Wenn man z. B. nach Absorption von

2 Molen Wasserstoff abkühlt, so krystallisiert ebenfalls die Dihydroketonsäure aus. Aus Alkohol, dann aus Ameisensäure, endlich aus Toluol umkrystallisiert, bildet sie rechteckige Tafeln vom Schmp. 201°. In Soda leicht löslich, Permanganat nur langsam entfärbend. Das Bleisalz ist in Äther und Benzol löslich.

0.1991 g Sbst.: 0.5652 g CO₂, 0.0970 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.67, H 5.07.

Gef. > 77.42, > 5.45.

Perhydro- α -naphthyl-methan-*o*-benzoesäuren,



Die Naphthyl-methan-benzoesäure konnte nur mit Hilfe von sauerstoff-beladenem Platin hydriert werden. Dasselbe war bei der Naphthoyl-benzoesäure der Fall, durch deren direkte Reduktion mit Wasserstoff und Platin sich die perhydrierten Säuren am besten gewinnen lassen. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgt bei der Ketonsäure rascher.

Die Hydrierung von 6.569 g Naphthyl-methan-benzoesäure in 30 ccm Eisessig dauerte mit 2 g Platin bei 60–70° etwa 3 Tage; nach jeder Aktivierung übertrug 1 g Platin etwa 600 ccm Wasserstoff. Absorbiert wurden 5360 ccm bei 21.7° und 710 mm (berechn. ebensoviel). Bei der Hydrierung von 2.364 g Naphthoyl-benzoesäure in 20 ccm Eisessig mit 1.1 g Platin war die Absorption von 10 Molen Wasserstoff (gef. 2270 ccm bei 19.5° und 710 mm, ber. 2260 ccm) in 2 Tagen erreicht.

Die Eisessig-Lösung des Reduktionsproduktes scheidet beim Stehen büschelartige Aggregate von Prismen ab, die ersten Krystallisationen rasch, die späteren außerordentlich langsam. Die letzte Mutterlauge hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum einen sehr zähen, harzartigen Sirup, der bei monatelangem Stehen keine Krystalle mehr liefert. In einem Versuche schied sich aus 10 g hydrierter Säure 3.4 g Krystalle vom Schmp. 96–103°, 2.1 g vom Schmp. 92–97°, 1.3 g vom Schmp. 88–96° ab. Die erste Fraktion änderte beim Umkrystallisieren aus Eisessig ihren Schmelzpunkt nicht und konnte auf diese Weise nicht zerlegt werden, beim Behandeln mit Petroläther erwies sie sich aber als Gemenge der α -, β - und γ -Säure. Dieses Gemisch der drei Säuren lieferte bei der Krystallisation aus Petroläther die reine α -Säure (1.5 g), Prismen, deren Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel sowie aus Essigester konstant 129° war. Beim Eindampfen der petrolätherischen Mutterlauge hinterblieb das Gemisch der β - und γ -Säure (1.7 g), das wir durch wiederholte Krystallisation aus Essigester in seine zwei Komponenten auflösen konnten: rhombenförmige Ta-

feln vom scharfen Schmelzpunkt 114° (β) und Nadeln vom scharfen Schmelzpunkt 94° (γ).

In einem anderen Versuche, in dem die Hydrosäuren in zahlreichen Fraktionen auskrystallisierten, schieden sich aus verdünnterer Lösung zuerst reine Krystalle der α -, dann der β Säure in kleiner Menge aus, dann traten nach einigen Gemischfraktionen auch Krystalle der γ -Säure auf, und bei sehr langem Stehen der Eisessig-Mutterlauge über Natronkalk entstanden Krystalle (warzenförmige Aggregate) der δ -Säure, die mit Sirup stark durchsetzt waren und durch wiederholtes Waschen mit Eisessig und scharfes Abpressen zwischen Filtrierpapier davon befreit wurden. Ihr Schmelzpunkt war nicht ganz scharf $82 - 84^{\circ}$; bei vorsichtigem Umkrystallisieren bildete sich wieder ein sehr träge krystallisierender, zäher Sirup. Die Beschreibung dieser vierten Säure kann daher nur mit Vorbehalt gegeben werden; sie wurde auch nur in der Form des von den ersten drei Säuren befreiten Sirups analysiert.

Der nach allen Krystallisationen hinterbleibende Sirup enthält nichts mehr von den α -, β - und γ -Isomeren, aber gewiß noch weitere Anteile der δ -Säure. Es ist wohl möglich, daß sich noch andere Isomere darin befinden.

I. α -Säure. 0.1446 g Sbst.: 0.4110 g CO_2 , 0.1398 g H_2O . — II. β -Säure. 0.1953 g Sbst.: 0.5578 g CO_2 , 0.1851 g H_2O . — III. γ -Säure. 0.1666 g Sbst.: 0.4730 g CO_2 , 0.1580 g H_2O . — IV. Sirupöse Säure (enthält δ). 0.1726 g Sbst.: 0.4926 g CO_2 , 0.1686 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Ber. C 77.63,
Gef. » I. 77.54, II. 77.90, III. 77.41, IV. 77.84,
Ber. H 10.87.
Gef. » I. 10.82, II. 10.61, III. 10.61, IV. 10.93.

0.1513 g, 0.2017 g α -Säure erforderten zur Neutralisation 5.52, 7.30 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH; ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ 5.44, 7.25 ccm.

0.2004 g β -Säure erforderten 7.21 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH; ber. 7.20 ccm.

0.1609 g sirup. δ -Säure erforderten 5.79 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH; ber. 5.78 ccm.

Die isomeren Perhydroxäuren sind in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Kälte leicht, beim Kochen sehr leicht löslich; unterscheidend sind die Löslichkeitsverhältnisse in Petroläther (Sdp. $30-45^{\circ}$) und Essigester, zum Teil auch in Eisessig, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Löslichkeit bei 20° in 100 Teilen

	Petroläther	Essigester	Eisessig
α -Säure (129°)	2.4	4.4	zieml. schwer
β -Säure (114°)	10.6	9.8	zieml. schwer
γ -Säure (94°)	32	28	3.3
δ -Säure ($82-84^{\circ}$)	sehr leicht	sehr leicht	14.3

Krystallographische Beschreibung. Hr. Dr. H. Steinmetz im mineralog. Institut des Hrn. Geh. Rates v. Groth hatte die Freundlichkeit, die Krystalle der isomeren Säuren zu messen und uns die nachstehenden Angaben zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm zu Dank verpflichtet sind. Die α -, β - und γ -Säuren krystallisieren triklin asymmetrisch; dasselbe ist der Fall bei der Naphthyl-methan-benzoesäure, deren mangelhafte Flächenausbildung ebenso wie die der γ -Säure keine Messung erlaubte, und bei ihrer Dihydroverbindung. Eine eigentliche Ähnlichkeit zwischen der α -, β - und γ -Verbindung war nicht zu erkennen, nur scheint sich in der Zugehörigkeit aller dieser Säuren zu demselben System eine gewisse Verwandtschaft ihrer Krystallstruktur anzudeuten.

α -Perhydro- α -naphthyl-methan-*o*-benzoesäure.

Triklin asymmetrisch; $a : b : c = 0.9641 : 1 : 1.0141$.

$$\alpha = 106^{\circ} 49\frac{1}{2}', \beta = 110^{\circ} 19\frac{1}{2}', \gamma = 83^{\circ} 51'.$$

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{\bar{2}12\}$, $\{210\}$, $\{2\bar{1}0\}$.

Habitus: kurzprismatisch nach der Zone $\{001\}$, in welcher die Formen $\{100\}$ und $\{010\}$ vorherrschen. Spaltbarkeit deutlich nach $\{010\}$.

β -Perhydro- α -naphthyl-methan-*o*-benzoesäure.

Triklin asymmetrisch; $a : b : c = 0.6102 : 1 : 0.5519$.

$$\alpha = 101^{\circ} 24\frac{1}{2}', \beta = 101^{\circ} 52', \gamma = 90^{\circ} 37'.$$

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$.

Habitus: tafelig bis dünntafelig nach $\{010\}$; die Flächen der Zone $\{001\}$ sind mit Ausnahme von $\{010\}$ stark gestreift. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $\{010\}$, eben noch erkennbar nach $\{100\}$.

Dihydro- α -naphthyl-methan-*o*-benzoesäure.

Triklin asymmetrisch; $a : b : c = 0.7311 : 1 : 0.5161$.

$$\alpha = 108^{\circ} 54', \beta = 105^{\circ} 44', \gamma = 93^{\circ} 19'.$$

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{2}12\}$, $\{0\bar{1}2\}$.

Habitus: tafelig bis dünntafelig nach $\{010\}$ und stark nach der Vertikalachse verlängert. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $\{010\}$, deutlich nach $\{100\}$.

Eigenschaften der Salze. In 7.5-proz. Natriumcarbonat sind die Perhydrosäuren in der Kälte schwer löslich; beim Erwärmen bilden sie Öltropfen von Natriumsalz, die beim Abkühlen erstarren. Beim Verdünnen erfolgt Lösung. Zusatz von Soda bewirkt leicht wieder Ausscheidung.

Die oben angeführten Titrationen sind in alkoholischer Lösung ausgeführt. Die wäßrigen Lösungen der Alkalisalze verhalten sich ähnlich wie die der Salze hoher Fettsäuren, sie erleiden nämlich hy-

hydrolytische Spaltung unter Abscheidung von sauren Salzen und sie schäumen stark, wenn auch der Schaum nicht so lang bestehen bleibt wie bei guten Seifen. Die hydrolytische Zerlegung tritt bei dem Natriumsalz erst bei stärkerer Verdünnung ein wie beim Kaliumsalz. — Die Salze fühlen sich seifig-harzig an.

Von Calciumchlorid und Schwermetallsalzen werden die Alkalisalzlösungen gefällt. Die Metallsalze der Perhydrosäuren zeigen große Löslichkeit in organischen Solvenzien. Es fehlt dabei an bemerkenswerten Unterschieden zwischen den Salzen der Isomeren, die Angaben gelten also für die kristallisierten Säuren wie für den sirupösen Anteil des Hydrierungsproduktes.

Das Calciumsalz ist in Äther und Benzol leicht löslich, während das Calciumsalz der Naphthyl-methan-benzoesäure in beiden Lösungsmitteln unlöslich ist. Das Blei- und Kupfersalz ist in Äther, Benzol und Petroläther leicht löslich, das letztere mit blauer Farbe, das Quecksilbersalz sogar sehr leicht in Äther und Benzol. Das Silbersalz löst sich zwar auch beträchtlich in Benzol, aber nur wenig in Äther. Aus diesen Lösungen kristallisieren die Salze beim Verdunsten.

Als Maß für das Emulgiervermögen von Seifen bestimmte F. G. Donnan¹⁾ die Verminderung der Grenzflächenspannung zwischen verdünnter Alkalilauge und öligen Kohlenwasserstoffen, die in diesen nach dem Auflösen von Fettsäuren eintrat.

Wir nahmen den Vergleich so vor, daß wir je 0.1 g der Säuren in 25 ccm eines Gemisches aus 4 Vol. flüssigem Paraffin und 1 Vol. Toluol lösten und aus einer nach oben umgebogenen Capillarpipette gleiche Volumina (20 ccm) der Lösungen gegen eine 1—2 cm hohe Schicht von $\frac{1}{1000}$ -Natronlauge ausfließen ließen, um die Zahl der Tropfen zu bestimmen.

Substanz	Tropfen- zahl	Quotient
Kohlenwasserstoff-Gemisch	276	1
Perhydro-diphenyl-essigsäure (C ₁₆ H ₂₄ O ₂)	282	0.98
α -Perhydro-naphthyl-methan- <i>o</i> -benzoesäure (C ₁₈ H ₃₀ O ₂)	356	0.78
β -Säure	370	0.75
δ -Säure (sirupös)	324	0.85
Stearinsäure	1206	0.23

Aus den von Donnan beobachteten Tropfenzahlen berechnen sich die Quotienten 0.22 für Stearinsäure, 0.54 für Laurinsäure (C₁₂), 0.94 für Caprylsäure (C₈).

¹⁾ F. G. Donnan, Ph. Ch. 31, 42 [1899].

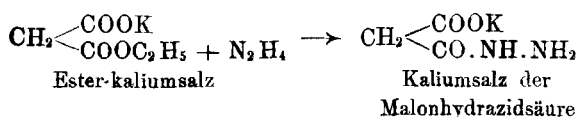
Die hydrierte Diphenyl-essigsäure vermehrt also die Tropfenzahl nur unmerklich, die Säuren $C_{18}H_{30}O_2$ erreichen die Wirkung der Stearinsäure bei weitem nicht, sondern entsprechen im Emulgiervermögen nach diesem Maße von Donnan ungefähr einer Fettsäure $C_{10}H_{20}O_2$.

168. Theodor Curtius und Wilhelm Sieber: Umwandlung von Malonsäure in Glykokoll und von Methyl-malonsäure in α -Alanin¹⁾.

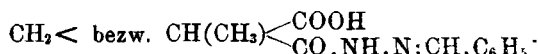
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 1. April 1921.)

Bei der Einwirkung von Hydrazin-hydrat auf das Esterkaliumsalz der Malonsäure²⁾ und der Methyl-malonsäure³⁾ wird die Oxyäthylgruppe durch den Hydrazinrest ersetzt, das Metallatom dagegen nicht angegriffen. Es entstehen in quantitativer Ausbeute die entsprechenden Hydrazidkaliumsalze:



Diese krystallinen, scharf schmelzenden Salze geben mit Benzaldehyd beim Ansäuern die wasserlöslichen, schön krystallisierenden Benzalverbindungen der freien Hydrazidsäuren,



Die Hydrazidkaliumsalze der Malonsäuren lassen sich unmittelbar diazotieren. Beim Ansäuern werden die Malonazidsäuren zugleich in Freiheit gesetzt. Man läßt die berechneten Mengen Salzsäure in eine konzentrierte, gekühlte, wäßrige Lösung des Salzes und der berechneten Menge Natriumnitrit einfließen.

Man pflegte bisher die entstandenen Azidkörper aus den wäßrigen, sauren Lösungen durch Ausschütteln mit Äther zu isolieren; weiter sie in Urethane bzw. Harnstoffe oder Isocyanate zu überführen und erst letztere zu hydrolysieren, um zu den betreffenden Amino-derivaten zu gelangen. Die durch Diazotierung der Kaliumsalze der

¹⁾ Z. Ang. 27, 613 [1914]. Ch. Z. 21, 1121 [1914].

²⁾ M. Freund, B. 17, 780 [1884].

³⁾ F. Marguery, Bl. [3] 33, 541.