

## 115. Ossian Aschan: Über die chemische Natur der Naphthensäuren.

(Eingegangen am 22. Februar 1924.)

Unter obigem Titel haben N. Zelinsky und Rokrowskaja<sup>1)</sup> vor kurzem zwei Mitteilungen veröffentlicht, in welchen einige meiner diesbezüglichen Arbeiten berührt werden. Das Referat über dieselben ist größtenteils richtig, da es aber nur die ältesten Untersuchungen aus den Jahren 1890—1892 berücksichtigt, als die allgemeine Kenntnis der Naphthene und ihrer cyclischen Begleiter noch unvollständig war, so möchte ich Folgendes hervorheben:

Die Heptanaphthen-carbonsäure, die als das wichtigste Rohmaterial für meine eingehenderen Arbeiten diente<sup>2)</sup>, hatte ich nach mühsamer 30-maliger Fraktionierung ihres Methylesters erhalten. Dieser, wie die daraus regenerierte Säure siedeten konstant innerhalb von 2°. Da ich mit dem damals angewandten Ausdruck »rein« hervorheben wollte, daß die Säure von ihren Homologen frei war, so enthält dieser Ausdruck, wie Zelinsky und Pokrowskaja andeuten<sup>3)</sup>, keine Übertreibung. Ich glaube im Gegenteil, daß mein damaliges Präparat reiner als das von ihnen zu ihrer Untersuchung verwendete Material war. Der Methyl ester ihrer Heptanaphthen-carbonsäure ging nämlich trotz »mehrfacher Fraktionierung« in weiten Grenzen über. Dasselbe gilt auch für die aus der zugehörigen Säure dargestellten Gemische von Naphthen-alkoholen bzw. Naphthen-kohlenwasserstoffen.

Den wichtigsten Einwand möchte ich aber gegen den folgenden Passus in der Darstellung der beiden Autoren<sup>4)</sup> aussprechen, der offenbar das hauptsächlichste Resultat ihrer Arbeit darstellt:

»Die früher von Aschan gezogene Schlußfolgerung, daß die Naphthensäuren  $C_7H_{12}O_2$  und  $C_8H_{14}O_2$  keine Homologen seien, sondern Glieder verschiedener Polymethylen-Systeme darstellen, kann nicht aufrecht erhalten werden.«

Diese Behauptung ist völlig irrig, insoweit sie die angebliche Schlußfolgerung betrifft, wie aus den folgenden Zitaten hervorgeht:

Schon in meiner von Zelinsky und Pokrowskaja angeführten Mitteilung von 1892<sup>5)</sup> spreche ich gerade das Gegenteil aus: ».... es ist der Schluß berechtigt, daß die niedrigen Naphthensäuren (ich meinte dabei eben die Säuren  $C_7H_{12}O_2$  und  $C_8H_{14}O_2$ ) mit den hexahydro-aromatischen nicht identisch sind und somit keine Hexamethylen-Derivate darstellen«. Dieselbe Ansicht habe ich ferner in meiner weiteren diesbezüglichen Publikationen vertreten, die von den beiden Autoren nicht erwähnt worden sind. Etwa 10 Jahre später<sup>6)</sup> sage ich Folgendes: »Die Naphthensäuren enthalten den Sechsring nicht; ... es liegt die Annahme am nächsten, daß sie Cyclopentan-carbonsäuren sind«, also gerade dasjenige, was Zelinsky und Pokrowskaja als ein neues Resultat ihrer jetzigen Arbeiten anführen. Dasselbe hebe ich 1905 in meinem Werk: »Chemie der alicyclischen Verbindungen«<sup>7)</sup> mit folgenden Worten hervor: »... die wahrscheinlichste Annahme wäre dann die, daß in ihnen der Fünfring vorhanden wäre«. Wie die genannten Autoren annehmen, nämlich, daß vielleicht auch der Cyclobutan-Ring in der Naphthensäure-Reihe vertreten sei, habe ich ebenfalls schon früher ausgesprochen.

Ich verzichte auf die Wiedergabe weiterer Zitate aus meinen Publikationen. Was die endgültige Feststellung der wirklichen Natur der Naphthensäuren betrifft, so stehen wir noch heute auf demselben Punkt

<sup>1)</sup> B. 57, 42, 51 [1924].

<sup>2)</sup> B. 23, 867 [1890].

<sup>3)</sup> B. 57, 51 [1924].

<sup>4)</sup> B. 57, 51 [1924].

<sup>5)</sup> B. 25, 3665 [1892].

<sup>6)</sup> A. 324, 1 [1902].

<sup>7)</sup> S. 509.

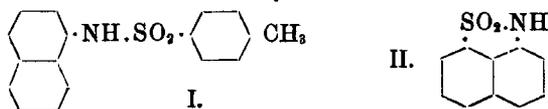
wie beim Abschluß meiner Arbeiten darüber. Meiner Ansicht nach wird die positive Entscheidung über diese sehr interessante Frage wegen der großen Anzahl der möglichen, sowohl struktur- wie konfigurationsverschiedenen Formen der Naphthensäuren auch in dem Falle, daß lauter Cyclopentan-Verbindungen vorhanden wären, nur auf einem anderen Wege als den bereits beschrittenen gelingen. Die Sachlage wird außerdem dadurch kompliziert, daß wahrscheinlich verschiedene Naphthen-Vorkommen in Kaukasien wenigstens quantitative, wohl aber auch qualitative Verschiedenheiten bei den vorhandenen Naphthensäuren aufweisen könnten — ein Umstand, mit welchem übrigens Zelinsky und Pokrowskaja gar nicht gerechnet haben. Erst durch den Vergleich von synthetisch gewonnenen Säuren mit festgestellter Formel, bzw. ihrer Ester, mit den mühsam herausdestillierten gleichsiedenden Fraktionen der Naphthensäuren des Erdöls wird man zu in dieser Hinsicht sicheren Schlußfolgerungen gelangen können. Aus diesem Grunde aber dürfte die Entwirrung des komplizierten Gemengen der Naphthensäuren noch lange auf ihren Meister warten müssen.

### 116. P. Friedländer † und L. Sander: Über indigoide Farbstoffe<sup>1)</sup>.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 8. Februar 1924.)

Der größte Teil der bisher dargestellten indigoiden Farbstoffe wurde erhalten durch Einwirkung von Isatin, Isatin-chlorid, Isatin-anilid oder der entsprechenden Thionaphthen-Verbindungen auf Phenole. Nun ist schon vor längerer Zeit darauf hingewiesen worden, daß sich aromatische Amine, in welchen ein H-Atom der Aminogruppe durch einen stark sauren Rest ersetzt ist, den Phenolen in vieler Beziehung analog verhalten. So lösen sich die *p*-Toluolsulfonylverbindungen der Amine, z. B. das *N*-*p*-Toluolsulfonyl- $\alpha$ -naphthylamin (I) aus



*p*-Toluolsulfochlorid und  $\alpha$ -Naphthylamin wie Naphthol in Alkalien, und in alkalischer Lösung vereinigen sie sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, welche mit den Naphthol-Azofarbstoffen große Ähnlichkeit besitzen. Es schien nicht ausgeschlossen, daß man durch Einwirkung von Isatin-anilid usw. auf diese Verbindungen indigoide Farbstoffe erhalten würde, welche sich von den aus Phenolen gewonnenen dadurch unterscheiden mußten, daß sie an Stelle der CO-Gruppe die Gruppe C:N.SO<sub>2</sub>.Ar enthielten. Derartige Verbindungen liegen vor in den schon genannten Sulfamiden, ferner im Naphthsultam (II), in welchem die NH-Gruppe gleichfalls infolge Substitution durch SO<sub>2</sub> den Charakter einer Hydroxylgruppe erhält.

<sup>1)</sup> Prof. Paul Friedländer, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit noch experimentell beendet werden konnte, würde uns vor der Herausgabe derselben durch den Tod entrissen.