

Frisch erhaltene Krystalle des *N*-Pyrroyl-glycins sind vollständig farblos, nehmen aber beim Stehen eine hellrosa-violette Färbung an; sie bilden kurze Prismen, die sich zu Drusen gruppieren und einen säuerlich-salzigen Geschmack haben. Ihre Löslichkeit in kaltem Wasser ist sehr gering, beim Erwärmen wird sie jedoch beträchtlich größer. In Alkohol und Aceton lösen sich die Krystalle sehr leicht, schwerer in Äther, noch schwerer in Chloroform, Benzol und Benzin.

Die von uns gewonnene Säure gibt, im Gegensatz zum entsprechenden α -Pyrroyl-glycin, mit Eisenchlorid keine rote Färbung.

0.0927, 0.0794 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 752 mm), 11.8 ccm N (20°, 750 mm).
 $C_4H_4N.CO.NH.CH_2.COOH$. Ber. N 16.66. Gef. N 16.51, 16.69.

Schluß.

Aus den angeführten Versuchen kann man ersehen, daß die Pyrrol-*N*-carbonsäure nicht nur existenzfähig ist, sondern unter gewissen Verhältnissen auch ein Säurechlorid ergibt, aus welchem dann verschiedene andere, etwas beständigere Derivate zu erhalten sind. Die Salze der Säure, welche mit dem ebenfalls salzähnlichen System des Chlorophyllkerns mit Magnesium eine gewisse Analogie aufweisen, sind zwar darstellbar, jedoch leicht zersetzlich unter Abspaltung von CO_2 vom Stickstoff-Atom des Pyrrols.

Unserer Meinung nach beleuchten die angeführten Versuche mit der Pyrrol-*N*-carbonsäure die Einzelheiten der ersten Assimilationsstufen, ohne jedoch im voraus zu entscheiden, wie dieser Vorgang weiter verlaufen wird.

Frau N. N. Rauschenbach sprechen wir für ihre Beihilfe bei dieser Abhandlung unseren besten Dank aus

36. Franz Feist, Hans Janssen und Chou-Ay Chen: Über die Bildung eines Naphthalin-Derivates aus Abkömmlingen des Acetessigesters. (II. Abhandlung über Xanthophansäuren.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1926.)

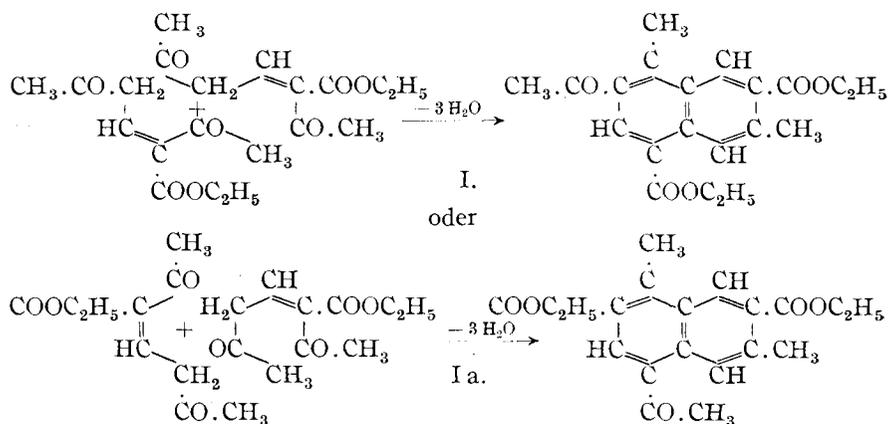
Wir wandten unsere Aufmerksamkeit bei unseren Untersuchungen zur Aufklärung der Konstitution der Xanthophansäuren von vornherein auf das von Liebermann aufgefundene „Nebenprodukt“ $C_{20}H_{22}O_5$, welches bei der Darstellung der (Diäthyl-)Xanthophansäure nach Claisen aus den alkoholischen und Chloroform-Mutterlaugen nach Abscheidung der Xanthophan- und Glaukophansäure krystallisiert, um eventuell aus seiner Konstitution und Bildungsweise Rückschlüsse auf die der Xanthophansäure selbst ziehen zu können. Unser Interesse wuchs, als wir fanden, daß diese Verbindung aus Diäthyl-xanthophansäure bei der Ozon-Spaltung, und ganz besonders leicht beim Kochen mit Alkohol, ja selbst bei mehrwöchigem Stehen einer alkoholischen Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht¹⁾.

¹⁾ I. Abhandlung (nebst Literatur-Nachweisen) siehe B. 59, 2958 [1926].

²⁾ Daß auch Glaukophansäure gegen Alkohol empfindlich ist, beobachtete schon Liebermann, ohne dies weiter zu verfolgen.

Zu unserer Überraschung stellte sich alsbald heraus, daß diese Verbindung ein Naphthalin-Derivat ist, denn die durch Verseifung daraus entstehende zweibasische Säure $C_{16}H_{14}O_5$ (Schmp. 273°) lieferte bei der Destillation mit Kalk einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$, welcher identisch mit dem von R. Weißgerber und O. Kruber³⁾ beschriebenen 1.6-Dimethylnaphthalin ist. Da vier Sauerstoffatome der Säure auf zwei Carboxyle entfallen und das fünfte einer Acetylgruppe angehört, welche den bei der Xanthophansäure-Synthese angewandten Acetessigester-Derivaten entstammt, so ergibt sich für das „Nebenprodukt“ die Konstitution eines Aceto-1.6-dimethyl-naphthalin-dicarbonsäure-diäthylesters, worin die Stellung der Aceto- und der beiden Carboxylgruppen aus der Bildungsweise der Verbindung und ihrem Verhalten zu ergründen war. Daß eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ (5 O-Atome!) aus Xanthophansäure $C_{18}H_{20}O_8$ mit Alkohol entsteht, war zunächst schwer verständlich; auch ließ sich ihre Bruttoformel aus denen der zur Xanthophansäure-Synthese angewandten Komponenten Acetessigester, $C_6H_{10}O_3$, und Äthoxymethylen-acetessigester, $C_9H_{14}O_4$, oder deren Kombination nicht in einfacher Weise ableiten. Bedenkt man indessen, daß zunächst Methenyl-bis-acetessigester als primäres Zwischenprodukt der Xanthophansäure-Bildung entsteht, wie in der I. Abhandlung gezeigt ist, und daß diese empfindliche Substanz leicht durch das anwesende Alkali (des Natracetessigesters) decarboxyliert werden kann zu Diacetyl-crotonsäure-ester, $CH_3.CO.C(COOR):CH.CH_2.CO.CH_3$, so brauchen sich bloß zwei Mol. dieses letzteren unter Austritt von drei Mol. Wasser zu kondensieren, um eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ zu ergeben: $2 C_{10}H_{14}O_4 = C_{20}H_{22}O_5 + 3 H_2O$.

Die Richtigkeit dieses Gedankens ergab sich sofort, indem durch Erwärmen von Methenyl-bis-acetessigester mit Natracetessigester das „Nebenprodukt“ in guter Ausbeute dargestellt werden konnte. Hierbei wirkt der Natracetessigester nur als alkalisches Decarboxylierungsmittel, denn auch ohne diesen ließ sich die Verbindung synthetisieren durch kurzes Erwärmen des Methenyl-bis-acetessigesters mit seinem Natriumsalz unter bestimmten Bedingungen.



³⁾ B. 52, 346 [1919]; Deutsch. Reichs-Pat. 301079. — Der Gesellschaft für Teerverarbeitung in Duisburg-Meiderich sprechen wir für Übersendung eines Vergleichspräparates auch an dieser Stelle unsern Dank aus.

jener Dimethyl-naphthalin-tricarbonsäure verseift werden, und zwar die letzten beiden unter Entwicklung von Ammoniak und Blausäure.

Die einbasische Säure ist aus dem „Nebenprodukt“ durch Oxydation der Acetogruppe zu Carboxyl entstanden, sie ist also der Diäthylester der Tricarbonsäure (III). Die bei diesem Oxydationsvorgang gebildete salpetrige Säure wirkt dann auf die Acetogruppe unveränderten Nebenprodukts in der — aus Claisens Arbeiten bekannten Weise — sukzessive im Sinne: $\text{CH}_3\text{.CO.} \rightarrow \text{HO.N:CH.CO.} \rightarrow \text{NC.CO.} \rightarrow \text{NH}_2\text{.CO.} \rightarrow \text{COOH.CO.} \rightarrow \text{COOH}$. Die beiden stickstoff-haltigen Verbindungen entsprechen den Formeln IV und V.

Beschreibung der Versuche.

Die „Nebenprodukte“ der Claisenschen Xanthophansäure-Synthese.

Die durch (13 Min. langes) Erwärmen (Wasserbad) von 2 Mol. Äthoxy-methylen-acetessigester und 1 Mol. gepulvertem Natracetessigester erzeugte Masse, in Wasser gelöst, gibt auf Essigsäure-Zusatz Fällung eines Gemenges von Diäthyl-xanthophansäure, glaukophansaurem Natrium und Nebenprodukten. Dieses läßt beim Behandeln mit Chloroform das glaukophansaure Natrium ungelöst. Man filtriert, dunstet die Chloroform-Lösung rasch ein und trennt im Rückstand die Xanthophansäure von den Nebenprodukten durch kalten (!) Alkohol, worin erstere kaum löslich ist. Die alkohol. Lösung gibt beim Einengen keine Xanthophansäure mehr, sondern es krystallisieren weiße Nadeln des Liebermannschen „Nebenprodukts“ aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 98–99° schmelzen.

0.1206 g Sbst.: 0.3100 g CO_2 , 0.0744 g H_2O . — 0.1535 g Sbst. in 18.63 g Benzol (Kryoskop.): $\Delta = 0.121^\circ$. — 0.2806 g Sbst. in 18.03 g Benzol: $\Delta = 0.221^\circ$. — 0.1250 g Sbst. in 3.315 g Benzol: $\Delta = 0.055^\circ$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Ber. C 70.17, H 6.43, M.-G. 342.

Gef. „ 70.13, „ 6.69, „ 340.5, 340.8, 342.8.

Die alkohol. Mutterlauge hinterläßt beim Eindunsten ein dickes Öl, welches in saure und neutrale Anteile zerlegt wurde. Die Menge der ersteren war gering; sie gab mit Eisenchlorid blaugrüne Färbung. Die neutralen Öle destillierten bei 140–160° (12 mm). Das Destillat erstarrte innerhalb eines Tages zu warzenförmig geordneten Nadeln desselben Nebenprodukts.

Um festzustellen, ob in den öligen Mutterlauge, welche nach Isolierung vorstehenden Nebenprodukts bei der Darstellung der Xanthophansäure entfallen, noch andere Verbindungen aufzufinden sind, die etwa in Beziehung zur Xanthophansäure oder dem „Nebenprodukt“ stehen, wurden diese Öle bei 12 mm fraktioniert. Die Hauptmenge ging zwischen 160° und 179° (besonders 177°) über, der Rest zwischen 179–210°. Nochmalige Destillation zerlegte erstere in eine zum kleinen Teil erstarrende Fraktion 165–177° und eine gänzlich erstarrende, bei 177° übergehende. Die hochsiedende Fraktion wurde zerlegt in die größtenteils erstarrende Fraktion 179–189° und die flüssig bleibenden 190–193°, 193–205°, über 205°. Sämtliche Fraktionen gaben mit Eisenchlorid Rotfärbung.

Die erstarnte Verbindung aus der Fraktion vom Sdp.₁₂ 177° krystallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln, Schmp. 66–68°, unlöslich in Soda und Alkali.

0.1804 g Sbst.: 0.4045 g CO₂, 0.0954 g H₂O. — 0.0894 g Sbst.: 0.2007 g CO₂, 0.0479 g H₂O. — 0.1635 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2539 g AgJ. — 0.1127 g Sbst.: 0.1511 g AgJ. — 0.1456 g Sbst. in 11.91 g Benzol (Kryoskop.): Δ = 0.303°. — 0.1456 g Sbst. in 22.82 g Benzol: Δ = 0.156°.

C₁₀H₁₂O₄ (?). Ber. C 61.22, H 6.12, OC₂H₅ 22.96, M.-G. 196.
Gef. „ 61.17, 61.25, „ 5.92, 5.99, „ 29.83, 25.76, „ 202, 205.

Die Verbindung ist demnach ein Äthyläther oder Ester, dessen Verseifungsprodukt aus Wasser in farblosen Nadelbüscheln krystallisiert, sich bei 245° bräunt und bei 250° erweicht und, wie die Äthylverbindung, mit Eisenchlorid Rotfärbung zeigt. Keine Fluorescenz der Schwefelsäure-Lösung.

3.716 mg Sbst.: 7.720 mg CO₂, 1.32 mg H₂O.

C₈H₈O₄ (?). Ber. C 57.14, H 4.76. Gef. C 56.68, H 4.0.

Die Bruttoformeln der beiden Verbindungen geben wir unter Vorbehalt, die Säure ist in jeden Fall nicht identisch mit Dehydracet-, Iso-dehydracetsäure oder Dimethylpyron-carbonsäure.

Wir analysierten auch die obengenannten Fraktionen 190–193° (A) und 205° (B) und bestimmten ihr Mol.-Gew., doch konnten, da das Kriterium der Reinheit fehlt, keine sicheren Schlüsse auf Formeln gezogen werden. Schon Liebermann sagt, daß solche in diesem Gebiet nur mit Vorbehalt zu geben sind.

A. 0.1694 g Sbst.: 0.3996 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1796 g Sbst.: 0.4216 g CO₂, 0.1032 g H₂O. — 0.2062 g Sbst. in 13.35 g Benzol: Δ = 0.325°. — 0.2062 g Sbst. in 26.065 g Benzol: Δ = 0.165°.

C₁₂H₁₄O₄. Ber. C 64.89, H 6.35, M.-G. 222.
Gef. „ 64.35, 64.04, „ 6.41, 6.43, „ 238, 240.

B. 0.1396 g Sbst.: 0.3357 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.1050 g Sbst.: 0.2529 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.2045 g Sbst. in 12.025 g Benzol: Δ = 0.332°. — 0.2045 g Sbst. in 18.842 g Benzol: Δ = 0.208°.

C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 66.10, H 6.78, M.-G. 236.
Gef. „ 65.06, 65.56, „ 6.71, 6.65, „ 261, 261.

Bildung des „Nebenprodukts“ aus Diäthyl-xanthophansäure und Alkohol.

Während Xanthophansäure bei 6-stdg. Kochen mit Benzol nicht verändert wird, ändert sich ihre Farbe beim Kochen mit absolutem oder gewöhnlichem Alkohol bereits nach 1 Stde., und beim Abkühlen scheidet sich keine (in kaltem Alkohol so schwer lösliche) Xanthophansäure mehr aus, vielmehr hinterbleibt beim Abdunsten des Alkohols ein dickflüssiges Öl, welches direkt zu der in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln — außer Alkohol — schwerlöslichen zweibasischen Säure C₁₆H₁₄O₅ vom Schmp. 273° verseifbar war, welche Liebermann schon durch Verseifen des „Nebenprodukts“ erhalten hatte (Misch-Schmp. 273°). Sie färbt sich nicht mit Ferri-chlorid. Auch beim Stehen einer alkohol. Xanthophansäure-Lösung wurden 0.3 g der Säure in 14 Tagen völlig verändert.

Bildung des „Nebenprodukts“ bei Ozon-Spaltung der Diäthyl-xanthophansäure.

Die Lösung von 10 g Xanthophansäure in 100 g Chloroform wurde unter Eiskühlung mit schwachem Ozon behandelt; allmählich hellte sie sich bis zu hellem Gelb auf und entfärbte nach 10 Stdn. Brom-Eisessig nicht mehr. Beim Abdampfen des Chloroforms im Vakuum unter 40° blieben 11 g Ozonid

als hellgelbes, nicht explosives Öl zurück, das im Vakuum langsam flüchtig ist. Nach mehrmonatlichem Stehen analysiert, hat es annähernd die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_{14}$, welche der Aufnahme von 2 Mol. Ozon entspricht.

0.0623 g Sbst.: 0.1078 g CO_2 , 0.0369 g H_2O .

$C_{18}H_{20}O_{14}$. Ber. C 46.98, H 4.38. Gef. C 47.21, H 6.63.

Das Ozonid wurde mit der 50-fachen Menge Wasser 2 Stdn. geschüttelt und die erzielte gelbe, trübe, Fehlingsches Reagens und ammoniakalisches Silbernitrat reduzierende Lösung zur Trennung der Spaltprodukte mit Bicarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Der Äther-Auszug der neutralen Produkte hinterließ ein Öl, aus dem sich bald (1.5 g) Krystallnadeln abschieden. 3-mal aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Verbindung bei 98—99°. Misch-Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften ergaben die Identität mit dem Liebermannschen „Nebenprodukt“.

0.1297 g Sbst.: 0.3312 g CO_2 , 0.0786 g H_2O . — 0.0947 g Sbst.: 0.2417 g CO_2 , 0.0554 g H_2O .

$C_{20}H_{22}O_5$. Ber. C 70.17, H 6.43. Gef. C 69.66, 69.63, H 6.78, 6.55.

Die wäßrige Natriumsalz-Lösung der sauren Ozonid-Spaltprodukte, mit Schwefelsäure angesäuert, gab an Äther ein zähes, braunes Öl ab. Hieraus trieb Wasserdampf eine geringe Menge einer Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung reduzierenden Säure über, die, mit 4.87 ccm $n/10$ -NaOH neutralisiert, 0.0484 g trocknes Natriumsalz lieferte. Daraus berechnet sich per Äquivalent das Mol.-Gew. zu 77 (Glyoxylsäure = 74). Die freie Säure gibt ein rotes *p*-Nitrophenyl-hydrason, aus Eisessig-Lösung mit Wasser fällbar, vom Schmp. 176°.

Die nicht mit Wasserdampf flüchtigen Säuren wurden wieder in Äther gesammelt und im Vakuum destilliert. Das Destillat erstarrt sofort zu weißen Krystallnadeln vom Schmp. 103°. Die Substanz löst sich gelb in Natronlauge, reduziert Permanganat sofort, gibt Rotfärbung mit Eisenchlorid und liefert mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in der Kälte ein rotbraunes Derivat, das sich in konz. Schwefelsäure und in Natronlauge braun löst. Die alkalische Lösung wird auf Alkohol-Zusatz violett. Wegen Materialmangels konnte die Säure nicht näher studiert werden.

Die mit Äther erschöpfte, wäßrige, schwefelsaure Lösung wurde im Vakuum eingedampft, wobei noch etwas jener flüchtigen Säure überging. Aus dem Eindampf-Rückstand war Oxalsäure isolierbar, die durch Schmp. 189°, Titration, Calciumsalz und Diphenylaminblau-Reaktion identifiziert wurde.

Synthese des „Nebenprodukts“ aus Methenyl-bis-acetessigester (α, γ -Diacet-glutaconsäure-diäthylester) mit Natracetessigester.

7 g Methenyl-bis-acetessigester (2 Mol.) und 3.91 g Natracetessigester (1 Mol.) wurden auf dem Wasserbade 15 Min. zusammengeschmolzen. Die Masse wird sofort dunkelrot und wirft lebhaft Blasen, Alkohol destilliert über (Sdp., Geruch), und nach 10 Min. ist alles fest. Das Produkt wurde mittels 20 ccm, dann nochmal 8 ccm heißen Wassers herausgelöst. Beim Abkühlen auf 0° schieden sich farblose Nadeln (2.9 g) ab. Die überstehende Lösung wurde abgegossen und gab auf Essigsäure-Zusatz unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung eine Fällung von (0.35 g) Xanthophansäure (durch Schmelzpunkt und Schwefelsäure-Reaktion identifiziert). Jene Nadeln wurden mit verd. Soda-Lösung und Wasser gewaschen und 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 98—99° (Misch-Schmp. ebenso). Ausbeute 56.4%.

0,3344 g Sbst.: 0,8572 g CO_2 , 0,2045 g H_2O . — 0,3058 g Sbst.: 0,7820 g CO_2 , 0,1856 g H_2O . — 0,0835 g Sbst. in 14,90 g Benzol (Kryoskop): $\Delta = 0,088^\circ$. — 0,4029 g Sbst. in 25,33 g Benzol: $\Delta = 0,238^\circ$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$, Ber. C 70,17, H 6,43, M.-G. 342.
Gef. „ 69,93, 69,76, „ 6,84, 6,79, „ 318, 334.

Durch alkalische Verseifung entstand die Säure Schmp. 273° (Misch-Schmelzpunkt mit verseiftem Nebenprodukt 272°). Um festzustellen, ob bei der Kondensation von Methenyl-bis-acetessigester und Natrium-acetessigester Essigsäure austritt, wurde das Filtrat vom „Nebenprodukt“ und Xanthophansäure mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat reagierte sauer, wurde mit Natron neutralisiert und eingedampft. Der Salzurückstand gab die Kakodylreaktion.

Synthese des „Nebenprodukts“ aus Methenyl-bis-acetessigester und dessen Natriumsalz.

Um zu zeigen, daß der Natracetessigester zur Bildung des „Nebenprodukts“ nicht als integrierender Komponent, sondern nur als Decarboxylierungsmittel wirkt, wurde die Synthese auch ohne diesen durchgeführt; dabei hängt der Erfolg jedoch sehr von den Bedingungen ab, weil sonst leicht einfach innere Kondensation des Methenyl-bis-acetessigesters zum *m*-Oxyvitinsäure-monoäthylester eintritt bzw. dessen Abbauprodukt *p*-Oxy-*o*-toluylsäure entsteht. Dies ist der Fall, wenn z. B. 10 g Methenyl-bis-acetessigester mit 1,26 g Natrium in Form von festem Natriumäthylat für sich oder unter Benzol 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt werden. Die konz. Lösung in warmem Wasser scheidet dann beim Abkühlen bzw. beim Gefrieren und langsamem Wiederauftauen kein Nebenprodukt ab, sondern beim Ansäuern fällt eine Säure aus, die, aus Alkohol krystallisiert, bei 177° schmilzt und mit *p*-Oxy-*o*-toluylsäure identisch ist.

Man bekommt dagegen das Nebenprodukt in einer Ausbeute von über 52% , wenn man (6 g) Methenyl-bis-acetessigester mit einer Lösung von 0,3 g Natrium in 15 ccm absol. Alkohol bei gelinder Wärme löst, dann den Alkohol im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Gemenge von Natriumsalz und freiem Ester rasch unter Umschütteln auf 100° (siedendes Wasserbad) bringt und 10–12 Min. auf dieser Temperatur läßt. Die Lösung in wenig warmem Wasser scheidet dann beim Abkühlen das „Nebenprodukt“ aus, welches durch Waschen mit Soda-Lösung von geringen Mengen gebildeter Xanthophansäure befreit und dann aus Alkohol krystallisiert wird. Schmp. 99° . Ausbeute 2 g.

Abbau des „Nebenprodukts“ zu 1,6-Dimethyl-naphthalin.

Die Verseifung des Nebenprodukts zur entsprechenden zweibasischen Säure wurde von Liebermann durch 7-stdg. Kochen mit 20-proz. wäßriger Natronlauge bewirkt, geht aber schon in 10 Min. beim Kochen mit 20-proz. alkohol. Kalilauge. Schmp. 273° .

Die Bibasizität wurde durch Titration mit Soda nochmals festgestellt: 0,2499 g verbrauchten 16,7 ccm $n/_{10}$ -Soda; ber. zweibasisch 17,4 ccm.

Daß diese Säure — in bemerkenswerter Weise auch selbst der Ester — sehr beständig ist, zeigte sich darin, daß der Ester in der Kalischmelze lediglich zur Säure verseift wird. Auch bei der Destillation mit Zinkstaub geht das Nebenprodukt unverändert über (sein Siedepunkt ist 225°) und erstarrt zu Nadeln, Schmp. $98-99^\circ$. Auch saure Oxydationsmittel haben dem

„Nebenprodukt“ wenig an. So wurde es $3\frac{1}{2}$ Stdn. mit (5-proz.) Salzsäure und Kaliumchlorat auf dem Wasserbade erwärmt, schmolz dabei zu Öltröpfchen, wurde beim Kühlen zähflüssig und erstarrte auf Ton in einigen Tagen unverändert. Ebenso trat beim Erwärmen mit Natriumbichromat und Schwefelsäure (15 Min. Wasserbad) oder hiermit in Eisessig-Lösung keine wesentliche Veränderung ein. Über die Einwirkung von Salpetersäure s. unt.

Erst die Destillation des Calciumsalzes der Säure gab Aufschluß über ihre Konstitution: 35 g zweibasische Säure, mit der doppelten Gewichtsmenge Calciumoxyd (mit Wasser gelöscht) neutralisiert und bei 140° getrocknet, wurden aus einer Retorte unter Luft-Durchleiten destilliert und das ölige Destillat⁴⁾ bei gewöhnlichem Druck destilliert. Zwischen $200-240^{\circ}$ geht eine farblose Flüssigkeit, bei $240-260^{\circ}$, $260-265^{\circ}$, $270-285^{\circ}$ je eine gelbliche Fraktion über. Die Anteile $260-265^{\circ}$ und $265-270^{\circ}$ sind fast reines 1.6-Dimethyl-naphthalin, und wurden nochmals destilliert⁵⁾.

0.1273 g Stbst. ($260-265^{\circ}$): 0.4291 g CO_2 , 0.0912 g H_2O . — 0.1052 g Stbst. (265° bis 270°): 0.3540 g CO_2 , 0.0736 g H_2O . — 0.2384 g Stbst. in 18.9 g Eisessig (kryoskop.): $\Delta = 0.31^{\circ}$. — 0.2054 g Stbst. in 12.01 g Benzol: $\Delta = 0.527^{\circ}$. — 0.1430 g Stbst. in 12.367 g Benzol: $\Delta = 0.381^{\circ}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$. Ber. C 92.3, H 7.7, M. G. 156.

Gef. „ 91.9, 91.8, „ 8.01, 7.9, „ 158.9, 162.1, 151.8.

Das Pikrat, durch Mischen der alkoholischen Lösungen bereitet, schied sich in langen, gelben Nadeln ab. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Vergleichspräparat 113° .

0.1314 g Stbst.: 0.2700 g CO_2 , 0.0570 g H_2O . — 0.0897 g Stbst.: 8.60 ccm N (18° , 757 mm). — 0.0740 g Stbst.: 6.9 ccm N (10° , 749.7 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. C 56.11, H 3.92, N 10.90. Gef. C 56.0, H 4.34, N 11.1, 11.0.

Auch bei der Nitrierung verhält sich die Verbindung genau wie das 1.6-Dimethyl-naphthalin: Zu einem abgekühlten Nitriergemisch von 3 g konz. Schwefelsäure und 2 g konz. Salpetersäure fügt man einige Tropfen (ca. 0.5 g) Dimethyl-naphthalin und saugt nach 1—2 Tagen das feste Produkt ab. Aus Chloroform oder Eisessig krystallisiert ein Trinitroderivat in langen, weißen Nadeln; Schmp. 189° .

0.1020 g Stbst.: 0.1866 g CO_2 , 0.0318 g H_2O . — 0.0810 g Stbst.: 9.9 ccm N (19.5° , 756 mm). — 0.0949 g Stbst.: 11.2 ccm N (18.5° , 760 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3$. Ber. C 49.48, H 3.16, N 14.4. Gef. C 49.9, H 3.4, N 13.96, 13.8.

Die Bildung des 1.6-Dimethyl-naphthalins zeigt also, daß die Säure, welche durch Verseifen des Nebenprodukts entsteht, eine Dicarbonsäure jenes Kohlenwasserstoffs ist, welche daneben in der Seitenkette eine CO- resp. CH_3CO -Gruppe enthalten muß, welche bei der Kalk-Destillation gleichzeitig mit den beiden Carboxylgruppen als Calciumacetat bzw. daraus als Aceton abgespalten wird. Aus der somit als Aceto-1.6-dimethyl-naphthalin-dicarbonsäure erkannten Säure ließ sich durch Erhitzen über den Schmelzpunkt eine Carboxylgruppe als Kohlendioxyd abspalten; es entsteht Aceto-1.6-dimethyl-naphthalin-monocarbonsäure. Man erhitzt die zweibasische Säure 5 Stdn. bis auf 350° , löst in Soda, entfernt etwas Harz durch Äther, säuert an, kocht die getrocknete Fällung mit Chloroform oder Aceton aus, wobei kohlige Substanz zurückbleibt, und löst den weißen Verdunstungs-Rückstand des Chloroforms aus verd. Alkohol um.

⁴⁾ Bei einer Destillation ohne Luft-Strom enthielt das Destillat einen gelben, festen Körper, Schmp. $230-235^{\circ}$, der bisher nicht weiter untersucht wurde.

⁵⁾ Weißgerber und Kruber geben für 1.6-Dimethyl-naphthalin den Sdp. $260-265^{\circ}$ an.

Schmp. 184°. Die Säure ist leichtlöslich in Eisessig, Aceton, Äther, Alkohol, Chloroform, schwerlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin.

0.1092 g Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1046 g Sbst. in 15.3 g Aceton (nach Landsberger): Δ = 0.05°. — 0.0640 g Sbst. verbrauchten 2.97 ccm n/10-NaOH (ber. 2.64 ccm).

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.38, H 5.79, M.-G. 242. Gef. C 74.33, H 5.96, M.-G. 233.8.

1.6-Dimethyl-naphthalin-2.4.7-tricarbonsäure.

5 g der zweibasischen Aceto-1.6-dimethyl-naphthalin-dicarbon-säure, in Soda gelöst, wurden bei etwa 80° mit 10 g Permanganat (4-proz. Lösung) oxydiert. Die alkalische Lösung gab an Äther nichts ab. Salzsäure fällte eine Säure, die aus Methylalkohol mit Tierkohle gereinigt, weiße Nadeln, Schmp. 360°, in 2½ g Ausbeute (= ca. 50% d. Th.) darstellte.

Die Tricarbonsäure hält Wasser sehr fest, wird erst bei der Temperatur siedenden Xylols im Vakuum wasser-frei und zieht dann leicht wieder Feuchtigkeit aus der Luft an. Bei 57° (Aceton) im Vakuum getrocknet, enthält sie 1 Mol., bei 100° vakuum-trocken noch ½ Mol. Wasser.

0.1344 g wasser-freie Sbst.: 0.3064 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.0892 g Sbst.: 0.2033 g CO₂, 0.0329 g H₂O. — 0.1294 g Sbst.: 0.2944 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1628 g Sbst. verbrauchten 17.12 ccm n/10-NaOH (ber. 3-bas. 16.96 ccm).

C₁₃H₁₂O₆. Ber. C 62.5, H 4.2. Gef. C 62.2, 62.1, 62.2, H 4.5, 4.5, 4.2.

Das Silbersalz, aus Natriumsalz-Lösung mit Silbernitrat gefällt, ist weiß, verfärbt sich aber rasch.

0.2275 g Salz: 0.2440 g CO₂, 0.0370 g H₂O, 0.1204 g Ag.

C₁₃H₉O₆Ag₃. Ber. C 29.58, H 1.48, Ag 53.16. Gef. C 29.3, H 1.7, Ag 52.9.

Der Triäthylester wurde sowohl aus dem Silbersalz mit Jodäthyl (Analyse I), als aus der Säure mit konz. Schwefelsäure und Alkohol, oder besser mit alkohol. Salzsäure (7-n.) (Analysen II und III) bereitet. Weiße Nadeln. Schmp. 75–76°.

I. 3.602 mg Sbst.: 8.870 mg CO₂, 2.10 mg H₂O. — II. 3.650 mg Sbst.: 8.995 mg CO₂, 2.14 mg H₂O. — III. 3.495 mg Sbst.: 8.630 mg CO₂, 2.10 mg H₂O. — 0.1143 g Sbst. in 10.955 g Benzol (kryoskop.): Δ = 0.150°. — 0.1143 g Sbst. in 17.993 g Benzol: Δ = 0.083°. — 0.1088 g Sbst. in 10.340 g Benzol: Δ = 0.143°.

C₂₁H₂₄O₆. Ber. C 67.74, H 6.45, M.-G. 372.

Gef. „ 67.18, 67.20, 67.36, „ 6.52, 6.56, 6.72, „ 34.8, 38.3, 368.

Sowohl durch kurzes Kochen mit Natronlauge als nach Zeisels Methode wird der Ester wieder zur Tricarbonsäure, Schmp. 360°, verseift.

0.2408 g Ester: 0.1456 g AgJ. — 0.1708 g Sbst.: 0.3166 g AgJ.

C₁₃H₉O₃(OC₂H₅)₃. Ber. 3(OC₂H₅) 36.3. Gef. 3(OC₂H₅) 35.46, 35.75.

Dieselbe Tricarbonsäure war von uns zuvor aus einer Anzahl ihrer Derivate erhalten worden, welche bei der Behandlung des „Nebenprodukts“ mit verd. Salpetersäure entstehen.

5 g „Nebenprodukt“, in wenig Chloroform gelöst, wurden mit 150 ccm Salpetersäure (31%) 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach 20 Min. setzt die Reaktion unter Entwicklung brauner Dämpfe ein. Das Produkt schwamm als gelber, in der Kälte fester Kuchen (5.4 g) auf der Säure. Durch Behandeln mit Essigester ließ sich ein darin sehr schwerlöslicher, stickstoffhaltiger, neutraler Körper (0.8 g) vom Schmp. 231–232° abtrennen, während in der Lösung eine stickstoff-freie Säure (2 g), Schmp. 131–132°, und eine sehr leicht lösliche, amorphe, neutrale Stickstoff-Verbindung (2 g) enthalten

waren. Alle drei Substanzen liefern bei alkalischer Verseifung die Tricarbonsäure des Dimethyl-naphthalins. Die beiden Stickstoff-Verbindungen sind in kalter Soda und Natronlauge nicht löslich; beim Kochen mit Lauge wird Ammoniak, nachgewiesen durch Geruch, Lackmus und Salzsäure-Nebel, entwickelt, und beim Ansäuern der verseiften amorphen Stickstoff-Verbindung (Schmp. 70–85°) wurde Blausäure frei (Geruch, Berlinerblau, Guajakharz).

Die stickstoff-freie Säure ist der Diäthylester der 1.6-Dimethyl-naphthalin-2.4.7-tricarbonsäure (III), dessen freie Carboxylgruppe durch Oxydation der Acetyl-Seitenkette des Nebenprodukts entstanden ist. Schmp. 231–232°. Unlöslich in Alkohol und Methanol, löslich in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff. Aus alkalischer Lösung mit Säure fällbar.

0.0089 g Sbst.: 0.2383 g CO₂, 0.0511 g H₂O. — 3.369 mg Sbst.: 8.148 mg CO₂, 1.683 mg H₂O. — 4.043 mg Sbst.: 9.775 mg CO₂, 2.043 mg H₂O. — 0.0216 g Sbst. in 0.2543 g Campher: Δ = 11.0°. — 0.0141 g Sbst. in 0.1044 g Campher: Δ = 16.9°.

C₁₉H₂₀O₆. Ber. C 66.27, H 5.81, M. G. 344.

Gef. „ 65.71, 65.98, 65.96, „ 5.74, 5.59, 5.66, „ 308, 320.

Die Stickstoff-Verbindung Schmp. 131–132° ist farblos, gibt keine Eisenchlorid-Reaktion, ebensowenig Reaktion auf Nitrokörper mit salpetriger Säure, noch die Liebermannsche Reaktion mit Phenol und Schwefelsäure.

0.1721 g Sbst.: 0.1006 g CO₂, 0.0924 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 0.3352 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.1266 g Sbst.: 3.9 ccm N (19°, 759.5 mm). — 0.1706 g Sbst.: 5.08 ccm N (18°, 751 mm).

C₂₀H₂₁O₆N. Ber. C 64.72, H 5.71, N 3.78. Gef. C 63.50, 63.86, H 6.00, 6.06, N 3.54, 3.40.

Nach Zusammensetzung und Eigenschaften ist diese Verbindung als das Oxamid der Dimethyl-naphthalin-dicarbonsäure (IV) anzusprechen, ebenso die nicht analysierte, amorphe Stickstoff-Verbindung mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als das Carbonsäure-cyanid derselben (V).

Andere Produkte entstehen bei Behandlung des „Nebenprodukts“ mit rauchender Salpetersäure, worüber später berichtet werden soll.

37. R. Anschütz:

Nachtrag zu: „Wilhelm Körner: Ein Gedenkblatt“.

(Eingegangen am 2. Dezember 1926.)

In dem Verzeichnis der Abhandlungen Körners fehlt B. 59, Abt. A S. 111 zwischen Nr. (52) und Nr. (53) eine ausgezeichnete, 44 Quartseiten umfassende Abhandlung:

„1911 Ricerche sopra l'olivile; Memoria del Socio G. Körner e del dott. B. L. Vanzetti; R. Accad. Lincei [5] 8, 749–792.“

die nur zu meinem großen Bedauern entgangen ist, da das chemische Zentralblatt nicht über sie berichtet hat.

Hr. Prof. Dott. Vanzetti hatte die Güte, mich auf dieses Versehen aufmerksam zu machen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank abstatte möchte.

Darmstadt, 29. November 1926.