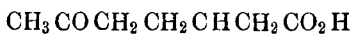
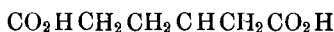


Um die Isopropyladipinsäure zu erhalten, habe ich schliesslich die Ketonsäure mit Bromnatron behandelt, und neben Bromoform eine ölige Säure erhalten, die beginnende Krystallisation zeigte. Es fehlte mir aber an Zeit, diese Säure genauer zu studiren.

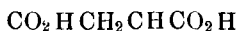
Die Beziehungen dieser Säuren zu einander ergeben sich aus folgenden Formeln:



Ketonsäure.



β -Isopropyladipinsäure.



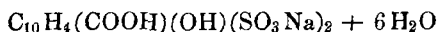
Isopropylbernsteinsäure.

3. P. Friedlaender und S. Zinberg: Ueber einige 1.7-Derivate der Naphtalinreihe.

(Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate II).

(Eingegangen am 14. August.)

Das Ausgangsmaterial für die nachstehend beschriebenen 1.7-Derivate bildete die schon von K. Koenig¹⁾ beschriebene Disulfo- α -naphtolcarbonsäure, welche sich beim Sulfuriren von α -Naphtolcarbonsäure mit 4 Th. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade bildet. Es entsteht hierbei zunächst 1.2.4-Naphtolcarbonsulfosäure, bei weiterem Sulfuriren tritt eine zweite Sulfogruppe in die Stellung 7; die gebildete Disulfosäure kann durch Versetzen mit conc. Kochsalzlösung von gleichzeitig in sehr geringer Menge entstandener 1.2.4.6-Verbindung getrennt und als saures Natronsalz abgeschieden werden. Die Säure wurde von Koenig bereits durch Darstellung des sauren Kalium- und des neutralen Baryumsalzes charakterisirt. Wir erwähnen noch das saure Natriumsalz, welches aus der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung in gut ausgebildeten compacten Tafeln auskrystallisirt und die Zusammensetzung

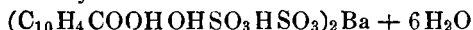


besitzt;

Analyse: Ber. Procente: H_2O 21.6, Na 9.2
Gef. » » 21.43, » 8.81

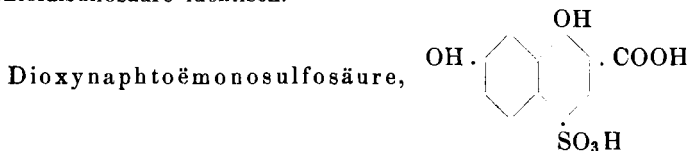
¹⁾ Diese Berichte 22, 783; 23, 506.

und das saure Baryumsalz von der Formel



in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadelchen (ber. Ba 25.51, gef. 25.64 pCt.).

Die schwach saure Lösung der Säure wird durch wenig Eisenchlorid violettblau gefärbt, die Färbung schlägt auf Zusatz von Soda in Braunroth um. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren (3 proc. Schwefelsäure) verliert sie glatt die Carboxylgruppe und geht in 1.4.7-Naphtoldisulfosäure über. Ihre Azoderivate sind mit denen der Naphtoldisulfosäure identisch.



Der Ersatz einer Sulfogruppe durch Hydroxyl erfolgt leicht und glatt beim Schmelzen der Disulfonaphtolcarbonsäure mit ca. 4 Theilen Aetznatron bei 220—240°. Der Verlauf der Reaction lässt sich an dem zunehmenden Dickwerden der Schmelze erkennen und an der fortschreitenden Bildung von Na_2SO_3 titrimetrisch mit Jodlösung bestimmen. Doch muss hierbei die schwefelige Säure aus einer stark angesäuerten Probe der Schmelze durch Uebertreiben isolirt werden, da die gebildete Dioxynaphtoëmonosulfosäure freies Jod absorbirt und die Endreaction stört.

Nach beendigem Schmelzen wird mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Beim Erkalten scheidet sich das saure Natronsalz in weissen Nadeln fast vollständig ab und kann durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollständig rein erhalten werden. (Ausbeute 50—60 pCt. der angewandten Disulfosäure.) Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser in derben Nadeln, welche in Wasser bedeutend schwerer löslich sind als das Ausgangsproduct;

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_2\text{COOHOSO}_3\text{Na}$.

Procente: Na 7.52.

Gef. » » 7.76.

Das Baryumsalz ist einmal abgeschieden auch in heissem Wasser sehr schwer löslich. Silbersalze werden beim Kochen reducirt. Die neutralen Alkalisalze sind leicht löslich und bräunen sich langsam beim Stehen ihrer wässrigen Lösung an der Luft durch Oxydation. Charakteristisch für die Säure ist ihr saures Anilinsalz, welches von verdünnten Mineralsäuren sehr schwer, von Alkalien sehr leicht zersetzt wird und in schwer löslichen silberglänzenden Blättchen krystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_2\text{COOHOSO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$.

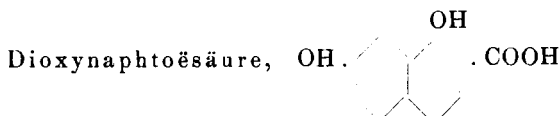
Procente: N 3.71.

Gef. » » 3.44.

Eisenchlorid färbt die schwach saure Lösung der Säure grünlich-blau (indigblau). Die Azoderivate sind blauröth gefärbt und verändern ihre Nuance auf Zusatz von Säuren oder Aetzkalkalien. Die Combination mit Diazobenzol ist in Alkalien leicht, in verdünnten Säuren ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in dunkel braunvioletten Nadelchen. Ihre durch Zinkstaub in der Hitze entfärbte ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft auf Filtrirpapier vorübergehend rosaröth, dann bräunlich. (Die Reductionsproducte der Disulfonaphtolcarbonazofarbstoffe geben unter denselben Bedingungen — wie alle Naphtolorthoazofarbstoffe — eine bleibende, intensiv blaue Färbung).

Die oben angenommene Constitution der Säure war a priori wahrscheinlich aus der Erwägung, dass nach den bisherigen Erfahrungen über die Festigkeit der Bindung von Sulfogruppen im Naphtalinkern¹⁾ die Sulfogruppe 7 sehr leicht, die Sulfogruppe 4 (z. B. in 1.4-Naphtolsulfosäure) dagegen sehr schwer gegen Hydroxyl beim Schmelzen mit Aetznatron ausgetauscht wird. Umgekehrt spalten verdünnte Mineralsäuren in der Hitze und Natriumamalgam die Sulfogruppe 4 sehr leicht, die Sulfogruppe 7 dagegen sehr schwer ab.

Es war ferner zu erwarten, dass sich die Carboxylgruppe der Säure verhältnissmässig leicht würde eliminiren lassen. Es gelang uns in der That, durch geeignete Versuchsbedingungen aus der Säure sowohl einerseits die Sulfogruppe wie andererseits die Carboxylgruppe durch Wasserstoff zu ersetzen und die Constitution durch Ueberführung in bekannte Substitutionsproducte mit aller Schärfe festzustellen.



Die Elimination der Sulfogruppe 4 der Oxynaphtolcarbonmonosulfosäure erfolgt glatt und quantitativ bei kurzem Erhitzen derselben mit 50 pCt. Schwefelsäure auf 140°. Die Carboxylgruppe bleibt unter diesen Bedingungen vollständig erhalten, offenbar weil sich die entstandene Dioxynaphtoësäure durch Abscheidung der weiteren Zersetzung entzieht. Die anfangs klare Lösung erstarrt nach wenigen Minuten zu einem Brei fast farbloser Kryställchen, die zur völligen Reinigung nur einmal aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt zu werden brauchen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})_2\text{COOH}$.

Procente: C 64.47, H 3.92.

Gef. » » 64.78, » 4.27.

¹⁾ P. Friedlaender und Ph. Lucht.

Dioxynaphtoësäure löst sich kaum in Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, und krystallisirt aus Alkohol oder Essigsäure in langen farblosen Nadeln, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen.

Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung blau.

Die Alkalisalze der Säure lösen sich in Wasser sehr leicht mit schwach blauer Fluorescenz. Das Baryumsalz (durch Erwärmen mit Baryumcarbonat erhalten) ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in langen glänzenden Nadeln von der Zusammensetzung $(C_{10}H_5(OH)_2COO)_2Ba + 4H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: Ba 22.24.

Gef. » » 22.00, 22.15.

Die Esterificirung erfolgt langsam und unvollständig beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol.

Bemerkenswerth ist die — im Vergleich zur α -Naphtolcarbonsäure grosse — Festigkeit der Carboxylgruppe. Beim Kochen mit Wasser findet keine Veränderung statt, erst beim Erhitzen im Rohr auf 160° wird Kohlensäure abgespalten. Dieselbe Reaction erfolgt beim Erhitzen der Säure auf ihren Schmelzpunkt, ferner beim Kochen mit *o*-Nitrotoluol, am glattesten merkwürdiger Weise beim Kochen mit Anilin. Nach beendigter Kohlensäureentwicklung bleibt nach dem Abtreiben des Anilins mit Wasserdampf eine in heissem Wasser leicht lösliche Verbindung zurück, die beim Abkühlen in langen Nadeln krystallisirt und mit dem von A. Emmert¹⁾ aus 2.8-Naphtol-sulfosäure (Croceïnsäure) dargestellten

1.7-Dioxynaphtalin

identisch ist. Wir fanden den Schmelzpunkt desselben 3° niedriger als angegeben (175° statt 178°) und die Reaction gegen Eisenchlorid insofern abweichend, als bei vorsichtigem Zusatz zur wässrigen Lösung sich zunächst eine weissliche Trübung bildet (wie bei α -Naphtol), die erst durch mehr Eisenchlorid blau gefärbt wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(OH)_2$.

Procente: C 75.0, H 5.00.

Gef. » » 75.4, » 5.33.

7-Amido-1-naphtol.

Conc. wässriges Ammoniak spaltet bei höherer Temperatur gleichfalls Kohlensäure aus Dioxynaphtoësäure ab. Gleichzeitig werden hierbei aber je nach den Versuchsbedingungen eine oder beide Hydroxylgruppen durch Amid ersetzt. Bei 170—180° entsteht ausschliesslich Amidonaphtol, bei 200—210° bereits 1.7-Naphtylen-diamin, das sich durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge leicht

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 371.

von ersterem trennen lässt. Es zeigte sämtliche Eigenschaften der von Friedlaender und Szymanski¹⁾ dargestellten Verbindung. Amidonaphtol löst sich sowohl in Säuren wie in Aetzkalkalien, fällt aus salzsaurer Lösung auf Zusatz von Natriumbicarbonat als leicht zersetzlicher, sich schnell bräunender krystallinischer Niederschlag aus und wird am besten durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. Eine Stickstoffbestimmung gab keine ganz scharfen Zahlen (ber. N 8.8, gef. 7.9).

Die (alkalilösliche) Monoacetylverbindung bildet sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und krystallisiert aus Essigsäure in weissen Nadeln vom Schmp. 210—211°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6OH.NHCOCO_3$.

Procente: C 71.69, H 5.47, N 6.96.

Gef. » » 71.08, » 5.26, » 6.80.

Eisenchlorid färbt die Lösung des Amidonaphtols schmutzigg-violett.

Eine isomere Verbindung von derselben Stellung, welche die Amido- und Hydroxylgruppe vertauscht enthält, das

1-Amido-7-naphtol,

wurde von Friedlaender und Szymanski (l. c.) in kleiner Menge bei der Reduction von 1.7-Nitronaphtol erhalten, jedoch nicht näher beschrieben. Bequemer erhält man sie nach einer Angabe von L. Cassella & Co.²⁾ durch Erhitzen von 1.7-Naphtylaminsulfosäure (δ-Säure von Clève) mit Aetznatron auf 250—260°. Wir verdanken Hrn. Dr. Kielbasinski darüber folgende Angaben.

Die Verbindung löst sich, wie bereits angegeben, leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwerer in Aether, sehr schwer in Benzol und Ligroin. Zur Reinigung wird sie zweckmässig aus Xylol, dann aus Wasser umkrystallisiert. Glänzende, schwach bräunlich gefärbte Nadeln, die sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens etwas über 200° (ohne zu schmelzen) zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6NH_2OH$.

Procente: C 75.65, H 5.66, N 8.81.

Gef. » » 75.47, » 5.82, » 8.56.

Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid grünblau, die salzsäure grün unter Bildung eines Niederschlages derselben Farbe. Bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine alkalilösliche Monoacetylverbindung, die aus verdünnter Essigsäure in dicken Tafeln vom Schmelzpunkt 165° krystallisiert.

Amidonaphtol vereinigt sich sowohl mit Alkalien wie mit Mineralsäuren zu Salzen, deren Lösungen violettblau fluoresciren. Das

¹⁾ Diese Berichte 25, 2082.

²⁾ D. R.-P. 69485.

Sulfat ist ziemlich schwer löslich. Mit Diazoverbindungen vereinigt es sich zu Azofarbstoffen, die je nach den Versuchsbedingungen völlig verschiedene Eigenschaften zeigen. So liefert es in schwach essigsaurer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure einen Farbstoff, dessen Alkalisalze rothviolett gefärbt sind, während die in Wasser fast unlösliche freie Farbstoffsäure blauviolett gefärbt ist. Unter diesen Bedingungen wirkt offenbar die Amidogruppe orientirend, sodass der Eintritt der Diazogruppe in der Parastellung zum Amid erfolgt.

In alkalischer Lösung dagegen entsteht mit Diazobenzolsulfosäure ein blauvioletter Farbstoff, dessen Nuance beim Ansäuern in Gelbbraun umschlägt.

Aehnliche Verschiedenheiten zeigen auch die sauren resp. alkalischen Combinationen des 7.1-Amidonaphtols.

4. W. Marckwald: Ueber ein bequemes Verfahren zur Gewinnung der Linksweinsäure.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. November vom Verfasser.)

Das bei weitem bequemste Verfahren zur Gewinnung der Linksweinsäure aus Traubensäure ist von Bremer angegeben worden. Dieser fand, dass aus einer heissen wässrigen Lösung von Traubensäure auf Zusatz der äquimolekularen Menge von Cinchonin vorwiegend das saure Cinchoninsalz der *l*-Weinsäure auskrystallisirt. Wird dieses Salz aus Alkohol umkrystallisirt, in welchem es sehr viel schwerer löslich ist, als das entsprechende Salz der *d*-Weinsäure, so wird es vollkommen rein erhalten. Diese letztere Operation ist wegen der Schwerlöslichkeit des *l*-Tartrats in siedendem Alkohol beschwerlich, wenn es sich um die Verarbeitung grösserer Mengen handelt. Dieser Schwierigkeit kann man durch eine kleine Abänderung des Bremer'schen Verfahrens begegnen, die es gestattet, die *l*-Weinsäure leicht und nahezu quantitativ aus der Traubensäure zu gewinnen.

Zu dem Zweck trägt man in eine siedende, wässrige Lösung von Traubensäure die Hälfte des zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Cinchonins (es wurde Rohbase angewandt) portionsweise ein und fügt soviel Wasser zu, als zur Bildung einer klaren Lösung erforderlich ist. Beim Erkalten krystallisirt reines *l*-weinsaures Cinchonin aus, das nach eintägigem Stehen abfiltrirt wird. Die Ausbeute beträgt etwa zwei Drittel der Theorie.

Im Filtrat beginnt nach einiger Zeit eine Krystallisation von saurem *d*-weinsaurem Cinchonin, die nach 2 Tagen abgesaugt wird.