

von *m*-Amino-benzoesäure. Nachdem die Salpetersäure auf dem Wasserbade vertrieben war, wurde der fast weiße Rückstand nochmals mit Salpetersäure abgeraucht, in Wasser gelöst und zur Trockne eingedampft. Die zurückbleibende Masse wurde dreimal mit heißem Benzol extrahiert. Eine weitere Reinigung des Produktes war nicht nötig. Der Körper erwies sich als 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoesäure. Schmp. 180°. Ausbeute quantitativ.

0.1839 g (lufttr.) Sbst. verloren im Warmvakuumtrockenapparat über Phosphorsäureanhydrid 0.0127 g H₂O.

C₇H₃N₃O₉ + H₂O. Ber. H₂O 6.19. Gef. H₂O 6.90.

0.1792 g (wasserfr.) Sbst.: 0.2010 g CO₂, 0.0265 g H₂O. — 0.1513 g Sbst.: 20.2 ccm N (20°, 780 mm).

C₇H₃N₃O₉. Ber. C 30.77, H 1.10, N 15.38.

Gef. » 30.59, » 1.64, » 15.61.

Zum Nachweis der Identität der vorliegenden Säure mit der 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure diente wiederum der Übergang in Pikrinsäure. Schmp. 122°.

0.1900 g Sbst.: 30.1 ccm N (16°, 766 mm).

C₆H₃N₃O₇. Ber. N 18.34. Gef. N 18.52.

Organisches Laborat. der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

75. F. W. Semmler und Felix Risse:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.

(Abbau des Diketons C₁₃H₂₀O₂ aus dem Selinen.)

(Eingegangen am 11. Februar 1913.)

In mehreren Abhandlungen¹⁾ konnten wir nachweisen, daß das Selinen zu denjenigen Sesquiterpenen gehört, die sich vom hydrierten Naphthalin ableiten, deren Volumgewicht ungefähr bei 0.915—0.925 liegt. Es konnte ferner festgestellt werden, daß das natürlich vorkommende Selinen hauptsächlich zu den Pseudo-(β)-Sesquiterpenen gehört, die eine Methylenbindung an den Ring gebunden enthalten, ferner, daß sich wahrscheinlich in der *para*-Stellung zu dieser Methylengruppe eine Isopropenylgruppe befindet. Hiernach sind 14 Kohlenstoffatome des Moleküls C₁₅H₂₄ fest-

¹⁾ B. 45, 3301, 3725 [1912].

gelegt; das 15. Kohlenstoffatom ist wahrscheinlich in Form einer Methylgruppe vorhanden, und zwar in dem zweiten Ringe des Naphthalin-Skeletts, der also die Methyl- und Isopropenyl-Gruppe nicht trägt. Es war zunächst Aufgabe, diese allgemeine Formel auf ihre Richtigkeit hin zu kontrollieren. Es hatte sich ferner herausgestellt, daß sich aus dem β -Selinen durch Anlagerung von 2HCl ein Dihydrochlorid gewinnen ließ, das seinerseits durch Chlorwasserstoffabspaltung ein Selenin liefert, das nunmehr hauptsächlich α -Selenin neben wenig β -Selenin enthielt.

Durch Oxydation des natürlich vorkommenden Selinens ergab sich in glatter Ausbeute ein Diketon $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$, aus dem obige Formel geschlossen wurde. Der weitere Oxydationsabbau dieses Diketons mußte mit den Ergebnissen obiger Formel in Einklang stehen. Die Liebenswürdigkeit der Firma Schimmel & Co., die uns weiteres Selenin zur Verfügung stellte, setzte uns in den Stand, diese Oxydation auszuführen; genannter Firma danken wir auch an dieser Stelle für die Bereitwilligkeit in der Unterstützung dieser wissenschaftlichen Untersuchung.

Mannigfaltige Oxydationsversuche zeigten, daß alle Oxydationsmittel, die Verwendung fanden, sei es Salpetersäure oder alkalische Bromlösung, immer zu demselben Resultat führten. Sehr große Schwierigkeiten mußten aber überwunden werden, bevor ein klarer Einblick in die einzelnen erhaltenen Oxydationsprodukte gewonnen wurde. Der nahe Schmelzpunkt der hierher gehörigen Verbindungen sowie aber auch das schwierige Krystallisieren der einzelnen Säuren, ließen das Hauptprodukt in seiner wahren Zusammensetzung erst sehr spät erkennen. Aus diesem Grunde sollen die vergeblichen Versuche an dieser Stelle nicht angeführt werden, sondern es soll nur eine Oxydation beschrieben werden, die in glattester Weise zur wichtigsten Säure führte.

Tricarbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$.

a) Oxydation des Diketons $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ mit alkalischer Bromlösung. 2 g Diketon werden mit einer alkalischen Bromlösung, bestehend aus 15 g Brom, 12 g Natriumhydroxyd und 200 g Wasser über Nacht geschüttelt; hierauf wird zur Entfernung des Bromoforms ausgeäthert, durch Einleiten von schwefliger Säure wird dann das überschüssige Natriumbypobromit zerstört und die alkalische Flüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, nun wird angesäuert und die sauren Oxydationsprodukte der Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen. Der Rückstand

krystallisiert nach Entfernen des Äthers, ist aber außerordentlich schwer zu reinigen. Schließlich erwies sich folgender Weg als der beste. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Alkohol, in dem er sich leicht löst, aufgenommen und dann mit einer größeren Menge Chloroform versetzt. Hierbei scheidet sich ein Teil der Säure nach längerem Stehen als weißer Niederschlag ab; nach 24 Stunden filtriert man das Ganze ab und trocknet den Niederschlag zunächst im Vakuum. Es stellte sich hierbei heraus, daß eine Säure hinterblieb, die chloroformhaltig war und zwar stimmte die Analyse in Bezug auf Chlorbestimmung so, daß auf zwei Mol. Säure $C_{12}H_{18}O_6$ ungefähr ein Mol. Chloroform kam. Um das Chloroform ganz zu entfernen, war es nötig, die chloroformhaltige Säure im E. Fischerschen Trockensapparat im Vakuum unter Anwendung von siedendem Xylol zu trocknen; es hinterblieb nach dreistündigem Trocknen eine Säure, welche vollständig frei von Chloroform war. Sie hatte den Schmp. 188° .

0.1008 g Sbst.: 0.2050 g CO_2 , 0.0632 g H_2O .

$C_{12}H_{18}O_6$. Ber. C 55.80, H 7.00.

Gef. » 55.46, » 6.97.

Methylester, $C_{15}H_{24}O_6$. Zur Überführung der Säure in den Methylester wurde sie in wenig Wasser suspendiert und vorsichtig mit normaler Natronlauge neutralisiert, indem ein geringer Überschuß von Natronlauge Verwendung fand. Hierbei wurde mit Silbernitrat das Silbersalz gefällt und dieses nach dem Abfiltrieren im Vakuum getrocknet. Das braune Silbersalz wurde mit Jodmethyl in bekannter Weise umgesetzt. Wir erhielten einen Methylester von folgenden Eigenschaften: Sdp._s = $200-205^\circ$, $d_{20} = 1.140$, $n_D = 1.47948$, $\alpha_D = -27^\circ 48'$. Mol.-Refr. Gef. 74.60 ($d = 1.14$, $n = 1.479$). Ber. für $C_{15}H_{24}O_6$ 74.92.

0.1073 g Sbst.: 0.2359 g CO_2 , 0.0780 g H_2O .

$C_{15}H_{24}O_6$. Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 59.96, » 8.07.

Durch Verseifung dieses Esters wurde die Säure vom Schmp. 188° in unverändertem Zustande zurückgewonnen mit allen ihren Eigenschaften in Bezug auf das Verhalten Chloroform gegenüber usw.

Hiermit ist erwiesen, daß obige Säure $C_{12}H_{18}O_6$ dreibasisch ist.

Wenn aber eine Säure $C_{12}H_{18}O_6$ aus einem Diketon $C_{13}H_{20}O_2$ entsteht, so mußte ein Diketon vorliegen, das erstens einmal eine $CO.CH_3$ -Gruppe enthält, da die entstehende Säure $C_{12}H_{18}O_6$ ein Kohlenstoffatom weniger aufweist als das Diketon $C_{13}H_{20}O_2$; aus der Oxydation dieser $CO.CH_3$ -Gruppe erklärt sich das Vorhandensein der einen Carboxylgruppe; da die Säure aber dreibasisch ist, so müssen

noch zwei Carboxylgruppen vorhanden sein. Die Bildung dieser beiden Carboxylgruppen ist aber aus einem Diketon $C_{13}H_{20}O_2$ nur so zu erklären, daß die zweite Ketogruppe in dem Diketon in einem Ringe steht, der aufgesprengt wird, indem sowohl die Ketogruppe als auch die der Ketogruppe benachbarte CH_2 -Gruppe zu je einer Carboxylgruppe oxydiert wird: Ganz einwandfrei erscheint demnach der Übergang des Diketons $C_{13}H_{20}O_2$ in die Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ (vergl. untenstehende Formeln).

b) Oxydation der Diketo-monocarbonsäure aus dem Ortho-(α)-selinen.

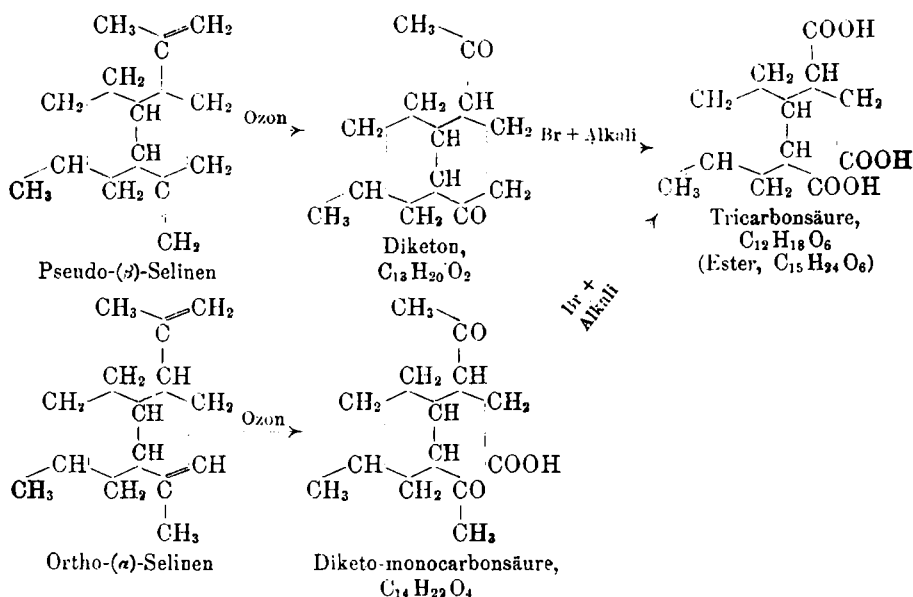
Das Dihydrochlorid aus dem Roh-Selinen ergab bei der Abspaltung ein Selinen, das, wie früher gezeigt wurde, stärker drehte und sich auch sonst in seinen physikalischen Daten etwas von dem natürlich vorkommenden Selinen unterschied. Es wurde angenommen, daß die in dem ursprünglichen natürlich vorkommenden Selinen vorhandene Methylengruppe zum größten Teil umgelagert ist in eine cyclische Doppelbindung; die weiteren Oxydationen dieses Orthoselins bestätigten diese Annahme.

Durch Oxydation mit Ozon war aus dem Orthoselinen wenig Diketon $C_{13}H_{20}O_2$ (herrührend von beigemengtem Pseudoselinen) erhalten worden; als Hauptoxydationsprodukt ergab sich, wie früher angegeben wurde, die Diketomonocarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$. Diese Diketomonocarbonsäure wurde nun mit alkalischer Bromlösung ebenfalls weiter oxydiert.

3 g Diketomonocarbonsäure werden mit einer alkalischen Bromlösung (7 g Brom, 17 g Natriumhydroxyd, 300 ccm Wasser) behandelt; nach der weiteren, oben angegebenen Verarbeitung wird eine feste Säure erhalten, welche mit öligen Nebenprodukten durchsetzt ist. Das Reaktionsprodukt wird wieder mit wenig Alkohol und Chloroform wie oben behandelt: Es resultiert die gleiche Säure vom Schmp. 188° , deren Analyse sowohl als auch deren Ester sich in keiner Weise von der oben beschriebenen Säure unterschied; die Mischprobe ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Die Oxydation der Ketomonocarbonsäure mit Salpetersäure ergab die gleiche Säure vom Schmp. 188° .

Zum besseren Verständnis obiger Reaktionen sei folgender Übergänge in Formeln Ausdruck gegeben, wobei die Stellung der Methylgruppe usw. vorläufig als willkürlich angenommen wird.



Breslau, Techn. Hochschule, Anfang Februar 1913.

76. Franz Fischer und Emil Hene:

Über den Chemismus der Stickstoffoxyd-Bildung im Hochspannungsbogen. 2. Mitteilung und zugleich Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. Adolf König¹⁾.

[Aus dem Elektrochem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. Februar 1913.)

Um unsere Priorität zu wahren, haben wir vor kurzem²⁾ eine Mitteilung über obiges Thema veröffentlicht. Wir sagten dabei ausdrücklich: »Wir geben hier nur eine kurze Zusammenfassung der Resultate; eine derart ausführliche Beschreibung der Versuche, daß sie nachgeprüft werden können, findet sich in der Dissertation Hene (Technische Hochschule Berlin)«. Hr. König hat aber das Erscheinen der Dissertation nicht abgewartet, sondern uns in voreiliger Weise angegriffen; so sagt er, wir hätten unsere Folgerungen auf Grund »einiger« Versuche aufgestellt. Hätte Hr. König die inzwischen

¹⁾ B. 46, 132 [1913].

²⁾ B. 45, 3652 [1912].