

Erhitzung von Octan unter Druck.

4 Röhren zu je 25 g wurden mit sorgfältig fraktioniertem Octan, D_{18} 0.7040, vom Sdp. 124.5—125° im Einschlußrohr aus Durax-Glas dreimal 24 Stunden auf 280° erhitzt.

Die Destillation von 100 ccm ergab folgende Zahlen:

Siedebeginn 118°:				
von 118	—121.5°	D_{18}	0.7018	4 ccm
»	122,5—123.5°		0.7027	16 »
»	123.5—124.5°		0.7035	31 »
»	124.5—125.5°		0.7037	35 »
»	125.5—127°		0.7042	12 »
				98 ccm.

Diese Versuche wurden im Februar 1915 im Chemischen Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe begonnen und im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im Sommer-Semester 1915 und Winter-Semester 1915/16 ausgeführt. Die gleichen Versuche mit Octylen und Octin sind bereits im Gange.

137. Walter Friedmann: Einwirkung von Schwefel auf β -Methyl-naphthalin unter Druck.

(Eingegangen am 17. Mai 1916.)

Weitere Versuche¹⁾, die sich mit der Einwirkung von Schwefel auf α -Methyl-naphthalin beschäftigten, haben ergeben, daß, je nachdem die Einschmelzröhren während des Erhitzens alle 12 Stunden geöffnet wurden oder geschlossen blieben, schwefelfreie oder geschwefelte Produkte überwogen.

Als α -Methyl-naphthalin 72 Stunden auf 320° erhitzt wurde, ohne daß die Röhren geöffnet worden, gelang es, einen Körper zu isolieren von der Zusammensetzung $C_{22}H_{14}S_2$; derselbe ist in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; nur in siedendem Cumol geht er in Lösung und scheidet sich daraus in langen Nadeln vom Schmp. 332° aus.

0.1022 g Sbst.: 0.2879 g CO_2 , 0.0362 g H_2O . — 0.1626 g Sbst.: 0.2258 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{14}S_2$. Ber. C 77.19, H 4.09, S 18.72.

Gef. » 76.83, » 3.98, » 19.08.

β -Methyl-naphthalin ergab unter den gleichen Versuchsbedingungen²⁾ fast durchweg die den α -Verbindungen isomeren β -Verbindungen; allerdings konnte ein isomeres Picen nicht erhalten werden.

¹⁾ B. 49, 277 [1916]. ²⁾ B. 49, 281 [1916].

Da das Produkt der Einwirkung des Schwefels auf β -Methyl-naphthalin ebenso wie die dieses selbst fest ist, wurde ersteres nur mit Lösungsmitteln behandelt.

Der Röhreninhalt wurde wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, wodurch das nicht in Reaktion getretene β -Methyl-naphthalin entzogen wurde. Der in Alkohol nicht lösliche Teil wurde mit siedendem Benzol extrahiert, ohne daß es gelang, alles in Lösung zu bringen. Es hinterblieb ein Produkt, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich schien; in großen Mengen Cumol geht der Körper wohl in der Siedehitze in Lösung, er scheidet sich indessen sofort wieder amorph aus, wenn das Sieden nachläßt. Durch Sublimieren gelang es, ihn in feinen, hellgelben Nadeln zu erhalten, die dem Picen außerordentlich ähnlich sind, zumal sie annähernd den gleichen Schmelzpunkt (350°) haben. Die Analysenzahlen ergaben:

0.1419 g Sbst.: 0.4001 g CO_2 , 0.0490 g H_2O . — 0.1288 g Sbst.: 0.1800 g BaSO_4 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{S}_2$. Ber. C 77.19, H 4.09, S 18.72.

Gef. » 76.90, » 3.86, » 19.20.

Danach ist der Körper isomer mit dem aus α -Methyl-naphthalin erhaltenen vom Schmp. 332° . Nach den Löslichkeitsverhältnissen und den hohen Schmelzpunkten zu urteilen, sind diese Körper als Picen-Derivate anzusprechen.

Aus der Benzollösung wurden durch langwieriges fraktioniertes Krystallisieren, wobei als Lösungsmittel ein Gemisch von Benzol und Alkohol angewandt wurde, folgende Körper isoliert:

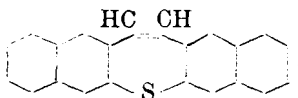
$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{S}$; krystallisiert in gelben Blättchen vom Schmp. 167° ; er ist in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, sehr schwer löslich in Alkohol, so daß er aus einer konzentrierten Benzollösung mittels Alkohol abgeschieden werden kann.

0.1306 g Sbst.: 0.4071 g CO_2 , 0.0547 g H_2O . — 0.1430 g Sbst.: 0.1089 g BaSO_4 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{S}$. Ber. C 85.16, H 4.52, S 10.32.

Gef. • 85.02, » 4.68, • 10.46.

Auf Grund der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{S}$ müßte man den Körper als ein System mit einem cyclisch gebundenen Schwefelatom ansehen, zumal der Schwefel sehr fest gebunden und mit alkoholischem Kali nicht abspaltbar ist:



Allgemein hat sich für Ringsysteme mit Schwefel als Heteroatom die Bevorzugung der Gliederzahl 5 und 6 ergeben, während es sich

hier um ein kondensiertes, siebengliederiges Ringsystem handeln würde, von welcher Klasse noch kein Vertreter mit Sicherheit festgestellt worden ist¹⁾.

Aus der Benzollösung wurde ferner isoliert eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}$.

0.1072 g Subst.: 0.3680 g CO_2 , 0.0603 g H_2O .

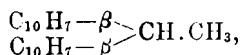
$C_{22}H_{18}$. Ber. C 93.62, H 6.38.

Gef. » 93.63, » 6.44.

Dieser Körper ist isomer mit dem aus α -Methyl-naphthalin erhaltenen 1.2-Di- α -naphthyläthan. Letzteres erhielten Bamberger und Lotter²⁾ bei der Reduktion des α -Thionaphthoesäure-amids zu Naphthomethylamin. In der gleichen Arbeit beschreibt Bamberger auch das entsprechende β -Derivat und gibt als Schmp 253° an.

Die von mir erhaltene Verbindung schmilzt scharf bei 182°, kristallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in feinen farblosen Nadeln, deren Lösungen keinerlei Fluorescenz zeigen.

Die Annahme, daß der von mir erhaltene Körper das unsymmetrische β -Dinaphthyläthan ist,



das sich bei dem Erhitzen unter Druck aus dem symmetrischen umgebildet haben kann, wäre nicht von der Hand zu weisen.

Andererseits hat Bamberger³⁾ bei der Reduktion des Benzoethiamids nur Spuren von Dibenzyl (dem Äthanderivat), dagegen in der Hauptmenge das Stilben (das Äthylenderivat) erhalten.

Es wäre daher möglich, daß der von Bamberger als symmetrisches β -Dinaphthyläthan angesprochene Körper vom Schmp. 253° — der Stilbenbildung aus Benzoethiamid entsprechend — das β -Dinaphthostilben wäre. Für letzteren Körper geben Wislicenus und Wren⁴⁾ den Schmp. 254—255° an.

In der Tat gelang es auch, aus der Benzollösung außer der Verbindung $C_{22}H_{18}$ einen bei 254—255° schmelzenden Körper zu erhalten, dessen Analyse die der Formel $C_{22}H_{16}$ entsprechenden Zahlenwerte lieferte.

0.1261 g Subst.: 0.4361 g CO , 0.0662 g H_2O .

$C_{22}H_{16}$. Ber. C 94.28, H 5.72.

Gef. » 94.32, » 5.87.

Somit liegt in diesem Körper mit Sicherheit das β -Dinaphthostilben vor.

¹⁾ J. v. Braun, B. 43, 3222 [1910]. ²⁾ B. 21, 54, 55 [1888].

³⁾ l. c. ⁴⁾ B. 38, 509 [1905].

Zugunsten der Annahme, daß das bei 182° schmelzende β -Dinaphthyläthan das symmetrische Derivat, nämlich 1.2-Di- β -naphthyläthan ist, sei noch Folgendes erwähnt: Sowohl Hirn¹⁾ wie Elbs²⁾ gelang es, das α -Dinaphthostilben von dem unsymmetrischen α -Dinaphthyläthan mit Hilfe von Pikrinsäure zu trennen, indem nur das α -Dinaphthostilben ein Pikrat liefert, während das α -Dinaphthyläthan unter keinen Umständen eine Pikrinsäure-Verbindung gibt.

In analoger Weise könnte man bei dem Körper $C_{22}H_{18}$, Schmp. 182°, als unsymmetrischen β -Dinaphthyläthan erwarten, daß die Pikratbildung ausbleibt; dieses ist aber nicht der Fall; mit Pikrinsäure in Chloroform gelöst entsteht vielmehr ein bei 198° schmelzendes orangegelbes Pikrat, das 2 Mol. Pikrinsäure enthält:

0.1342 g Sbst.: 13.1 ccm N (17°, 767 mm).

$C_{22}H_{18} + 2C_6H_5(NO_2)_3.OH$. Ber. N 11.35. Gef. N 11.50.

Auch das β -Dinaphthostilben vom Schmp. 254° gibt mit Pikrinsäure in Chloroform gelöst ein Pikrat; es krystallisiert in roten Nadeln vom Schmp. 215° und enthält 3 Mol. Pikrinsäure.

Die gleichen Verhältnisse hatten sich bei den α -Methyl-naphthalinderivaten ergeben, wo das Pikrat des 1.2-Di- α -naphthyläthans 2 Mol. Pikrinsäure, während das Pikrat des α -Dinaphthostilbens 3 Mol. Pikrinsäure enthält. Auch aus dieser Ähnlichkeit der Pikrate dürfte darauf zu schließen sein, daß der Körper vom Schmp. 182° das 1.2-Di- β -naphthyläthan vorstellt.

138. Emil Fischer und Lukas v. Mechel:

Bildung aktiver, sekundärer Aminosäuren aus Halogensäuren und primären Aminen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Mai 1916.)

Die gewöhnlichen aktiven Aminosäuren lassen sich mit Hilfe der Toluolsulfoverbindungen leicht in ihre Methylderivate verwandeln, und diese besitzen zweifellos die gleiche Konfiguration, da bei ihrer Bildung keine Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatome stattfindet³⁾. Es schien uns nun mit Rücksicht auf die Studien über Waldensche Umkehrung von Interesse, dieselben aktiven Methylaminosäuren aus den aktiven Halogensäuren durch Methylamin herzustellen, um die Frage zu entscheiden, ob die Wirkung von Ammoniak und Methylamin bei dieser Reaktion im selben sterischen

¹⁾ B. 32, 3341 [1899]. ²⁾ J. pr. 47, 56.

³⁾ E. Fischer und W. Lipschitz: Optisch-aktive *N*-Monomethyl-Derivate von Alanin, Leucin, Phenyl-alanin und Tyrosin, B. 48, 360 [1915].