

Die Beantwortung der weitergehenden Fragen, in welcher Beziehung der saure Geschmack ganz allgemein zur Wasserstoffionen-Konzentration steht, und welche chemischen und physiologischen Vorgänge beim Zustandekommen der sauren Geschmacksempfindung mitwirken, kann erst erfolgen, wenn mehr Versuchsmaterial namentlich auch unter Berücksichtigung der starken anorganischen und organischen Säuren gesammelt sein wird. Auch läßt sich noch nicht entscheiden, inwieweit die eingangs erwähnte chemische Veränderung, von der die Stärke der sauren Geschmacksempfindung abhängt, durch die Wasserstoffionen katalytisch zustande gebracht wird, und inwieweit die Wasserstoffionen selbst an der Reaktion teilnehmen und durch sie verbraucht werden. Im vorliegenden Falle handelt es sich um ein sehr kompliziertes Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Säuren des Weines und ihren Salzen, so daß gegebenenfalls die verbrauchten H⁺-Ionen in unmeßbar kurzer Zeit infolge des sich neu herstellenden Gleichgewichtes ersetzt werden können. Immerhin dürften die vorliegenden Versuche zur Lösung dieser Fragen mit beitragen und den Weg zeigen, auf dem man zum Ziele gelangen kann.

Landhaus Klosterhof in Lorenzkirch bei Strehla (Elbe), am 13. August 1916.

Bei vorstehenden Versuchen hat mich mein Assistent Hr. Karl Mündler auf das Beste unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

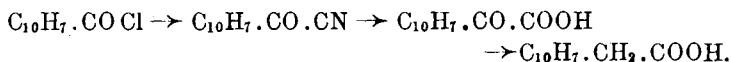
226. Fritz Mayer und Trudi Oppenheimer: Über Naphthyl-essigsäuren. (1. Abhandlung).

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität (Institut d. phys. Ver.) zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. August 1916.)

Von den beiden möglichen Naphtbylessigsäuren ist die 1-Naphthyl-essigsäure erstmals von P. Boessneck¹⁾, die 2-Naphthyllessigsäure von O. Blank²⁾ beschrieben worden.

Zur Darstellung von 1-Naphthyllessigsäure ging Boessneck¹⁾ aus von 1-Naphthoechlorid und verfuhr gemäß den Formelbildern:



¹⁾ B. 16, 641 [1883].

²⁾ B. 29, 2373 [1896].

Nach ihm hat Willgerodt¹⁾ das Amid der gleichen Säure aus dem 1-Naphthylmethylketon, $C_{10}H_7.CO.CH_3$, durch Umsetzung dieses Ketons mit gelbem Schwefelammonium im Rohr erhalten. Dieser überaus mühsamen Methode haben sich auch Weitzenböck und Lieb²⁾ zur Gewinnung der Säure bedient.

Zur Darstellung der 2-Naphthylelessigsäure hat dagegen Blank³⁾ 2-Methylnaphthalin chloriert und aus dem rohen Chlorid über das Cyanid durch Verseifung mit Salzsäure im Rohr die Säure mit einer Ausbeute von etwa 18%, auf Methylnaphthalin berechnet, erhalten. Des gleichen Weges hat sich T. Kikkoyi⁴⁾ bedient, nur daß er von reinem Naphthylmethylbromid ausging. Dabei war die Ausbeute, allerdings nur auf das reine Bromid⁵⁾ berechnet, schon fast theoretisch. Kurz darauf haben sich Weitzenböck und Lieb⁶⁾ auch zur Darstellung dieser Säure des Willgerodtschen Verfahrens bedient und sie in geringer Ausbeute danach erhalten.

Die von diesen Forschern gemachte Angabe, daß 1-Methylnaphthalin nicht mehr käuflich zu haben sei, ist für die heutige Zeit unzutreffend. Deshalb haben wir versucht, ausgehend von 1- und 2-Methylnaphthalin über das Bromid und das Cyanid die beiden Säuren in besserer Ausbeute zu erhalten. Dies gelingt, wie unten beschrieben, ohne große Mühe und ohne besondere Vorsicht mit einer Ausbeute von 43—50% (auf Methyl-naphthalin berechnet), die sich ohne Zweifel noch weiter wird steigern lassen. Das von Blank bzw. von Kikkoyi angegebene Verseifen des Cyanides im Rohr mittels Salzsäure läßt sich noch durch Kochen mit Alkali im offenen Gefäß ersetzen. Damit werden die beiden Säuren leicht zugänglich. Aus diesem Grunde ist die Darstellung des von Weitzenböck und Lieb a. a. O. beschriebenen Benzphenanthrens, welches damals mit Rücksicht auf die schwierige Beschaffung des Ausgangsstoffes (der 2-Naphthylelessigsäure) in zur Analyse unzureichender Menge erhalten worden ist und das unser Interesse erregt hat, erneut auf dieser breiteren Grundlage in Angriff genommen worden. Auch nach anderen Richtungen hin sind beide Säuren in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen worden.

Bei dieser Gelegenheit haben wir die beiden Nitroabkömmlinge des 1- und 2-Methylnaphthalins, welche von R. Lesser⁷⁾ zuletzt

¹⁾ J. pr. [2] 80, 183, 192 [1909].

²⁾ M. 33, 231 [1912], hier auch über andere vergebliche Versuche zur bequemen Darstellung der Säure.

³⁾ B. 29, 2373 [1896].

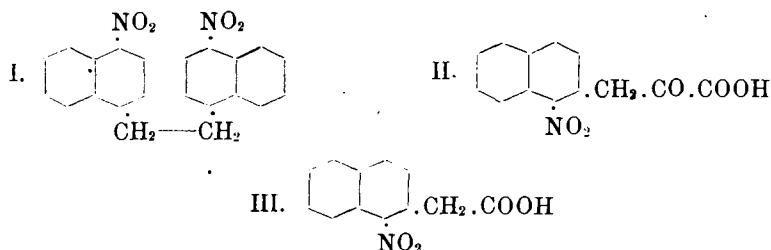
⁴⁾ Bio. Z. 35, 71 [1911].

⁵⁾ Vergl. W. Wislicenus und H. Wren, B. 38, 507, 509 [1905].

⁶⁾ a. a. O.

⁷⁾ A. 402, 1 ff. [1913].

beschrieben worden sind, auf ihre Fähigkeit geprüft, sich mit Oxalsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat umzusetzen. Da das 1-Methylnaphthalin beim Nitrieren als Hauptprodukt 1-Methyl-4-nitronaphthalin, das 2-Methylnaphthalin 1-Nitro-2-methyl-naphthalin liefert, so hätten beide nach den Feststellungen Reisserts¹⁾ beim *o*- und *p*-Nitrotoluol die entsprechenden Nitronaphthylbrenztraubensäuren bilden müssen. Das 1-Methyl-4-nitro-naphthalin gibt nun einen sodaunlöslichen Körper, welchem nach den Analysen die Konstitution eines 4,4'-Dinitronaphthyl-1,1'-äthans (I.) zukommt. Auch vielfache Abänderung der Versuchsbedingungen war nicht imstande an diesem Ergebnis etwas zu ändern. Schon Reissert hat derartige Abweichungen beobachtet.



Das 1-Nitro-2-methyl-naphthalin liefert dagegen in guter Ausbeute die 1-Nitro-naphthyl-2-brenztraubensäure (II.), welche durch oxydierende Mittel in reichlichen Mengen in 1-Nitro-naphthyl-2-essigsäure (III.) übergeht. Mit der Untersuchung der Nitronaphthyl-brenztraubensäure und der Nitronaphthyl-essigsäure sind wir beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

1-Naphthyl-essigsäure, $C_{10}H_7(CH_2.CO.OH)^1$.

28.4 g 1-Methylnaphthalin ($\frac{2}{10}$ Mol.) wurden in einem mit eingeschliffenem Tropftrichter versehenen Fraktionierkolben, dessen seitliches Ansatzrohr nach oben gerichtet und mit einem kleinen Kühler verbunden war, auf eine Badtemperatur von 195–200° gebracht. Durch die fein ausgezogene Spitze des Tropftrichters ließ man 32 g Brom ($\frac{4}{10}$ Mol.) = etwa 12 ccm Brom in 1–2 Stunden zutropfen²⁾. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die noch heiße Flüssigkeit durch einen Luftstrom von den Resten des gebildeten Bromwasserstoffs befreit und sofort in eine Lösung von 15 g Natriumcyanid ($\frac{2}{10}$ Mol.) in 200 ccm Alkohol (96 %) und 34 ccm Wasser eingegossen.

¹⁾ B. 30, 1030 [1897].

²⁾ Vergl. J. Schmidlin und P. Massini, B. 42, 2389 [1909].

Man ließ einige Stunden kochen, destillierte den Alkohol möglichst vollständig ab, nahm das gebildete Cyanid in Äther auf, trennte vom wäßrigen Anteil und befreite das Cyanid wieder vom Äther. Sodann wurde mit einer Lösung von 38 g Kali in 100 ccm Wasser 6 Stunden verseift unter allmählicher Zugabe von etwa 20 ccm 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd, die Flüssigkeit von unverseitem Öl abgegossen, mit Tierkohle aufgekocht und nach dem Filtrieren mit Salzsäure gefällt. Man erhält so 17 g (etwa 49%) 1-Naphthylessigsäure, welche nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

2-Naphthyl-essigsäure, $C_{10}H_7(CH_2.COOH)^2$.

Die Darstellung dieser Säure unterscheidet sich von der isomeren Säure nur dadurch, daß man die Bromierung bei 215–225° vor sich gehen läßt. Ausbeute etwa 16 g = 43%.

4.4'-Dinitro-naphthyl-1.1'-äthan (I).

0.77 g Natrium ($\frac{1}{30}$ Mol.) wurden in 10 g absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit 4.9 g Oxalsäurediäthylester ($\frac{1}{30}$ Mol.) versetzt und dann mit 6.2 g ($\frac{1}{30}$ Mol.) 1-Methyl-4-nitro-naphthalin, nach der Vorschrift von Lesser erhalten, am Rückflußkühler 15 Minuten erhitzt. Die Masse färbte sich rot und wurde unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt. Der ausfallende feste Körper wurde von der noch rot gefärbten Mutterlauge getrennt. Die Mutterlauge wurde angesäuert, es fielen jedoch nur wenige Flocken aus.

Der feste Körper (mit einer Rohausbeute von 6.5 g) ließ sich aus Chlorbenzol umlösen und krystallisiert in braungelben bis roten Nadeln vom Schmp. 257° unter vorherigem Erweichen bei 247°.

4.643 mg Subst.: 12.115 mg CO_2 , 1.77 mg H_2O . — 4.386 mg Subst.: 11.465 mg CO_2 , 1.70 mg H_2O . — 0.1289 g 8.4 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{22}H_{16}O_4N_2$ (372.15). Ber. C 70.93, H 4.33, N 7.52.
Gef. » 71.16, 71.29, » 4.27, 4.34, » 7.43.

1-Nitro-naphthyl-2-brenztraubensäure (II).

2.3 g Natrium ($\frac{1}{10}$ Mol.) wurden in 23 g absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit 7.4 g Oxalester $\frac{1}{20}$ Mol.) versetzt. Dazu gab man 9.3 g 2-Methyl-1-nitro-naphthalin ($\frac{1}{20}$ Mol.), dargestellt nach Lesser, und erhitzte wiederum 15 Minuten am Rückflußkühler. War der Versuch gut geleitet, so fiel hier beim Verdünnen mit Wasser nur wenig aus, das sich zudem meist nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge wieder löste. Die filtrierte und mit Tierkohle in der Kälte behandelte Lösung ließ beim Ansäuern etwa 5.5–6 g Rohsäure fallen. Diese wurde getrocknet und aus Eisessig mehrfach umgelöst.

Der Schmelzpunkt liegt bei 206° , unter beginnender Zersetzung bei 197° . Die Säure färbt sich mit Eisenchloridlösung grün und bildet die bekannten rotbraunen Lösungen mit Alkali. Sie besteht aus fast schwefelgelben Krystallen.

0.1256 g Sbst.: 0.2762 g CO_2 , 0.0426 g H_2O . — 0.1673 g Sbst.: 7.4 ccm N (23° , 759 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ (259.08). Ber. C 60.21, H 3.50, N 5.41.

Gef. » 59.97, » 3.79, » 5.09.

Der Methylester, entstanden aus der Säure durch Kochen mit Methylalkohol mit einigen Tropfen Schwefelsäure, schmilzt bei 130° und bildet braungelbe Krystalle.

0.1287 g Sbst.: 0.2912 g CO_2 , 0.0507 g H_2O . — 0.1730 g Sbst.: 7.8 ccm N (24° , 760 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ (263.1). Ber. C 61.54, H 4.06, N 5.3.

Gef. » 61.71, » 4.41, » 5.18.

1-Nitro-naphthyl-2-essigsäure (III.).

Rohe Nitronaphthylbrenztraubensäure wurde in der 20-fachen Menge 2-prozentiger Natronlauge gelöst und solange unter Rühren allmählich mit 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, bis die Farbe nicht mehr abnahm. Sodann fällt man mit Mineralsäure und löst aus Alkohol unter Wasserzusatz um. Die Säure bildet schwach gelbgefärbte Krystalle und läßt sich aus Methylalkohol gut umlösen. Der Schmelzpunkt liegt bei $206\text{--}207^{\circ}$, unter Erweichen bei 198° .

0.1930 g Sbst.: 0.4430 g CO_2 , 0.0680 g H_2O . — 0.2086 g Sbst.: 11 ccm N (21° , 754 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ (231.08). Ber. C 62.31, H 3.92, N 6.04.

Gef. » 62.60, » 3.94, » 6.07.

Der Methylester, entstanden aus der Säure durch Kochen mit Methylalkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure, schmilzt bei $94\text{--}95^{\circ}$ und bildet graue, undeutliche Krystalle.

0.1696 g Sbst.: 0.3961 g CO_2 , 0.0735 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (245.1). Ber. C 63.64, H 4.52.

Gef. » 63.69, » 4.85.