

Man kann also sagen, daß das α -Glucosid von dem Emulsin nicht in merklicher Menge angegriffen wird.

Bei dem Hefenauszug benutzten wir eine zweiprozentige Lösung der beiden Glucoside und setzten auf je 10 ccm 3.5 ccm eines Hefenextraktes zu, der aus 1 Tl. sorgfältig getrockneter Hefe ¹⁾ und 15 Tln. Wasser durch 15-stündiges Stehen bei 30° und Filtration durch Papier hergestellt war. Schon nach 4 Stunden war beim α -Glucosid mehr als die Hälfte hydrolysiert, und nach 20 Stunden wurde durch Titration der gesamte Traubenzucker gefunden. Unter denselben Bedingungen war beim β -Phenolglucosid, übereinstimmend mit den früheren Beobachtungen, keine deutliche Hydrolyse nachweisbar.

Zur bequemeren Übersicht sind nachfolgend die Eigenschaften der beiden Glucoside und ihrer Tetracetylverbindungen zusammengestellt.

	α -Phenolglucosid	β -Phenolglucosid
Nadeln aus Wasser enthalten luft-trocken	1 Mol. H ₂ O	2 Mol. H ₂ O
Schmelzpunkt	173—174° (korr.)	175—176° (korr.)
$[\alpha]_D^{20}$ (in Wasser)	+ 180°	— 71.7°
Geschmack	bitter	sehr bitter
Emulsin	nicht angegriffen	hydrolysiert
Hefenzym	hydrolysiert	nicht angegriffen
Tetracetyl- { Schmelzpunkt . . .	115°	127—128° (korr.)
verbindung { $[\alpha]_D^{20}$ (in Benzol) . .	+ 165°	— 28.9°

299. Wilhelm Wislicenus und Heinrich Elvert:

Esterkondensationen mit Naphthyl-essigestern.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

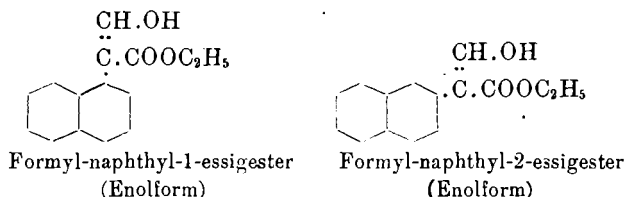
(Eingegangen am 27. Oktober 1916.)

Vor kurzem haben F. Mayer und F. Oppenheimer ²⁾ eine Arbeit über Naphthyl-essigsäuren veröffentlicht. Da wir vor längerer Zeit begonnen haben, die noch nicht dargestellten Ester dieser Säuren als Methen-Komponenten bei Ester-Kondensationen anzuwenden, so halten wir eine kurze Mitteilung über die bisherigen Ergebnisse für angezeigt.

¹⁾ Die Hefe war mehrmals mit Wasser sorgfältig gewaschen, dann abgesaugt, 12 Stunden auf porösem Ton an der Luft und dann einige Stunden im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, sorgfältig zerrieben und nochmals ins Hochvakuum gebracht. Diese Operation geht sehr rasch von statten und liefert ein recht wirksames Präparat.

²⁾ B. 49, 2137 [1916].

Die Darstellung der Ester gelingt leicht auf bekannte Weise aus den beiden Methyl-naphthalinen, die zunächst in der Hitze bromiert und mit Cyankalium umgesetzt wurden. Die Nitrile wurden dann nach einem für die Darstellung von Phenyl-essigester früher angegebenen Verfahren¹⁾ unmittelbar verestert. Die erhaltenen Ester sind zunächst mit Ameisensäure-ester kondensiert worden. So erhält man die Formyl-naphthyl-1- und -2-essigester:



Beide lassen sich in je zwei Formen gewinnen, von denen die α -Formen eine Eisenchlorid-Reaktion zeigen, die β -Formen nicht. Sie schließen sich in dieser Hinsicht ganz den Isomerieverhältnissen der Formyl-phenyl-essigsäure-ester²⁾ an. Insbesondere gleichen sie dem Formyl-phenyl-essigsäure-methyl-ester³⁾, indem wie bei diesem beide Formen feste, krystallinische Substanzen sind.

Bemerkenswert sind die Unterschiede zwischen den Derivaten der Naphthyl-1- und der Naphthyl-2-Reihe. Die α - oder Enol-Formen beider könnte man nach den sich sehr nahe liegenden Schmelzpunkten leicht mit einander verwechseln, wenn nicht die Eisenchlorid-Reaktion deutlich verschiedene Farbtöne zeigte. Die α -Form des Formyl-naphthyl-1-essigesters gibt in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid eine tief rotviolette, die des Formyl-naphthyl-2-essigesters eine blauviolette Färbung. Auch die Lösungen der Kupfersalze zeigen diesen Unterschied. Bei den β -Formen macht sich ein Unterschied bemerkbar, indem die der 2-Reihe unbeständiger ist und sich etwas leichter in die entsprechende α -Form verwandelt als die β -Form des Naphthyl-1-Derivates.

Gegen Phenyl-isocyanat verhalten sich die beiden Formen des Formyl-naphthyl-1-essigesters genau so, wie es für den Formyl-phenyl-essigester beschrieben worden ist. Die α -Form gibt ein Additionsprodukt, die β -Form nicht. Freilich wurden für diese Reaktion immer Bedingungen gewählt, die eine Umlagerung von β - in α -Form möglichst hintanhielten: niedere Temperatur und Abwesenheit

¹⁾ A. 296, 361 [1897].

²⁾ A. 389, 265 [1912].

³⁾ C. 1900, I, 122. Eine ausführliche Abhandlung erscheint demnächst in Lieb. Ann.

von Alkalispuren, während Michael¹⁾ bei seiner Untersuchung des Formyl-phenyl-essigsäure-esters die Anwesenheit von Alkali absichtlich nicht vermieden hat.

Naphthyl-1-methylbromid, $C_{10}H_7.CH_2.Br$ (1).

Es scheint vorteilhaft zu sein, die Bromierung rasch verlaufen zu lassen und nicht ganz die berechnete Menge Brom zu verwenden.

In einem Literkolben wurden 30 g 1-Methyl-naphthalin auf 230° (Innentemperatur) erhitzt und im Sonnenlicht 30 g trocknes Brom im Verlaufe von etwa 10 Minuten tropfenweise eingetragen. Das Rohprodukt wurde dann kurze Zeit mit einem trocknen Luftstrom behandelt und rasch abgekühlt. Durch zweimaliges Fraktionieren vor der Vakuumpumpe wurde etwas mehr als ein Zehntel des angewendeten 1-Methyl-naphthalins unverändert zurückgewonnen, während die Hauptfraktion (ungefähr 30 g) bei 13 mm zwischen 165° und 175° siedete²⁾. Ein geringer Rest blieb im Destillationsgefäß als dunkle zersetzte Masse zurück. Beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrte die Hauptfraktion zu einer farblosen, etwas zähen Substanz, die mit gekühltem Petroläther zu einem Brei angerieben und abgesaugt wurde. Trotz dieser etwas verlustreichen Reinigung konnten etwa 45% der theoretischen Ausbeute an reinem Material erhalten werden.

Das Naphthyl-1-methylbromid krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder noch besser aus niedrig siedendem Petroläther in farblosen, ansehnlichen Krystallen vom Schmp. 45–46° und beißendem Geruch.

0.2508 g Sbst.: 0.2140 g AgBr.

$C_{11}H_9Br$. Ber. Br 36.2. Gef. Br 36.3.

Naphthyl-1-acetonitril, $C_{10}H_7.CH_2.CN$ (1).

Das Naphthyl-1-acetonitril ist bereits beschrieben³⁾. Wir konnten die Darstellung soweit verbessern, daß die Ausbeute bei Anwendung reinen Bromids nahezu quantitativ wurde.

In einem geräumigen weithalsigen Kolben wurden heiße Lösungen von 20 g Cyankalium in 50 g Wasser und 25 g Alkohol und von 55 g Naphthyl-1-methylbromid in 100 g Alkohol auf

¹⁾ A. 391, 269 Anm. 2 [1912].

²⁾ Schmidlin und Massini (B. 42, 2389 [1909]) beschrieben die Substanz als farbloses Öl (Sdp. 183°, 18 mm). Ihr Präparat enthielt etwas zuviel Brom.

³⁾ W. Wislicenus, Wren, B. 38, 507 [1905].

einmal zusammengegeben. Die Reaktion verläuft stürmisch und ist in kurzer Zeit beendet. Der noch vorhandene Alkohol wurde größtenteils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Lösung und Verjagen des Äthers wurde das zurückgebliebene, hellbräunlich gefärbte Öl bei vermindertem Druck destilliert. Die Hauptmenge ging unter 13 mm Druck zwischen 183° und 187° über. Durch längeres Abkühlen kann man das Öl zum Erstarren bringen. Die Masse schmilzt bei + 5° wieder und ist bromfrei, wenn krystallisiertes Bromid als Ausgangsmaterial verwendet wurde.

Naphthyl-1-essigsäure-äthylester, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (1).

Der Ester wurde aus dem Nitril genau nach der für Phenyl-essigester angegebenen Weise bereitet¹⁾. Neben etwas Naphthyl-1-acetamid, das in Wasser und Äther unlöslich ist, wurde der Ester in sehr guter Ausbeute (über 80% der theoretischen Menge) erhalten. Er ist ein farbloses Öl, das unter 13 mm Druck bei 177—179° siedet.

0.1242 g Subst.: 0.3565 g CO_2 , 0.0743 g H_2O .

$C_{14}H_{14}O_2$. Ber. C 78.5, H 6.5.

Gef. » 78.3, » 6.7.

Darstellung des Formyl-naphthyl-1-essigesters,

$C_{10}H_7 \cdot C(\cdot CH \cdot OH) \cdot COOC_2H_5$ (1).

42.8 g Naphthyl-1-essigester ($\frac{1}{3}$ Mol.) wurden mit 25 g Ameisensäure-äthylester (Überschuß) vermischt und zu 200 ccm absoluten Äthers gegeben, in welchem 4.6 g Natrium ($\frac{1}{3}$ At.) zu feinem Draht ausgepreßt waren. Die Reaktion setzte langsam ein, wurde nach etwa 1 Stunde so heftig, daß zeitweise gekühlt werden mußte, und war nach 2 Stunden beendet. Das Natrium war verschwunden; bis auf einen geringen gelblichen Niederschlag war alles in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wurde erst mit kaltem Wasser und dann mit etwas gekühlter Natronlauge ausgeschüttelt. Die Ätherschicht hinterließ beim Verdunsten etwa 8 g eines öligen Rückstandes, dessen Untersuchung noch aussteht. Die wäßrigen, alkalisch reagierenden Auszüge wurden vereinigt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das abgeschiedene Öl ausgeäthert. Diese Lösung hinterließ nach dem Trocknen und Abdunsten 42 g eines gelblichen Öles, das ein Gemisch beider Formen des Formyl-naphthyl-1-essigesters war. Die Ausbeute betrug etwa 40 g, was etwas mehr als 80% der berechneten ausmacht. Beim Aufbewahren im Exsiccator

¹⁾ A. 296, 362 [1897].

beginnt das Öl zu krystallisieren. Wenn man nach einigem Stehen die Masse mit etwas Äther und Petroläther zu einem Brei verreibt, kann man durch Absaugen die Krystalle von dem flüssigen Anteil trennen. Erstere sind die β -Form in bereits ziemlich reinem Zustande, die Mutterlauge hinterläßt die noch etwas verunreinigte α -Form als Öl.

α -Form des Formyl-naphthyl-1-essigesters.

Aus dem oben erwähnten Öl kann die α -Form auf verschiedene Weise rein erhalten werden. Am einfachsten ist es, in Alkohol aufzunehmen und die Lösung zu kühlen. Es krystallisieren dann farblose, glänzende Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 53—55° liegt. Sie geben starke rotviolette Eisenchlorid-Reaktion¹⁾. Auf Zusatz von Natriumacetat geht die Farbe in Rot über.

0.1214 g Sbst.: 0.3314 g CO₂, 0.0653 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.4, H 5.8.

Gef. » 74.4, » 6.0.

Die α -Form bleibt als Rückstand zurück, wenn man Benzollösungen — ob von α - oder von β -Form, ist gleichgiltig — nach einigem Stehen abdunstet. Die Bereitung aus den Salzen wird später erwähnt. Im Exsiccator oder in verschlossenen Gefäßen ist diese Form monatelang beständig.

β -Form des Formyl-naphthyl-1-essigesters.

Die β -Form wird, wie oben erwähnt, aus dem Reaktionsprodukt leicht in krystallinischem Zustand erhalten. Aus warmem Benzol oder Chloroform krystallisiert sie auf Zusatz von Petroläther in sternförmig gruppierten Nadelchen. In reinem Zustand schmilzt die Substanz bei 115—118°. Durch geringe Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt stark herabgedrückt und sinkt auch beim Aufbewahren allmählich auf 90—95° herab. Wenn man dem zum Umkrystallisieren verwendeten Chloroform einige Blasen trocknen Chlorwasserstoffs einverleibt, bekommt man in der Regel den höheren Schmelzpunkt. Diese Wirkung sehr geringer Mengen von Säuren ist schon früher²⁾ in gleicher Weise beim Formyl-phenyl-essigester beobachtet worden. Neuere Mitteilungen von W. Dieckmann³⁾ bestätigen diese Erscheinung und bringen eine Erklärung dafür. Durch die Wirkung

¹⁾ Der Farbenton der Eisenchlorid-Färbung unterscheidet sich deutlich von der bläuvioletten Färbung, die man mit Formyl-phenyl-essigester und auch mit dem unten erwähnten Formyl-naphthyl-2-essigester erhält.

²⁾ A. 389, 282 [1912].

³⁾ B. 49, 2203 [1916].

der Säure wird der stark umlagernde Einfluß geringer Spuren von alkalischen Agenzien aufgehoben.

0.1915 g Sbst.: 0.5200 g CO₂, 0.1030 g H₂O. — 0.1409 g Sbst.: 0.3827 g CO₂, 0.0745 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.4, H 5.8.

Gef. » 74.1, 74.1, » 6.0, 5.9.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung:

0.0802 g Sbst. in 19.5 g Benzol: Gefrierpunktniedrigung: 0.094°.

0.1570 » » » 19.5 » » » 0.166°.

C₁₅H₁₄O₃. Mol.-Gew. Ber. 242. Gef. 223, 247.

Eine alkoholische Lösung des Esters gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Die vorher geschmolzene oder in Lösung erwärmte Substanz zeigt die tiefrotviolette Reaktion wieder, ein Zeichen, daß sich unter diesen Umständen die β - in die α -Form umwandelt.

Kupferverbindung des Formyl-naphthyl-1-essigesters.

Je 1 g der α - und der β -Form wurden in 15 g Alkohol gelöst. Zu beiden Lösungen wurden bei gewöhnlicher Temperatur sogleich 10 ccm einer kaltgesättigten wäßrigen Kupferacetatlösung hinzugefügt. Die erste Lösung wird sofort rein grün und schied binnen 10 Minuten den grünen Niederschlag der Kupferverbindung ab. Die Lösung der β -Form dagegen bleibt anfänglich grünlichblau, wie die angewendete Kupferacetatlösung. Erst nach 1 Minute schlug die Farbe in Grün um. Das Auskrystallisieren der grünen Kupferverbindung begann erst nach 12 Minuten und war erst nach 40 Minuten vollständig. Die α -Form reagiert also mit Kupferacetat sofort, die β -Verbindung offenbar erst nach der Umlagerung in α . Die Niederschläge waren in beiden Fällen gleich. Daß die Kupferverbindung zur α -Form gehört, zeigt sich darin, daß sie in alkoholischer Lösung die rotviolette Eisenchlorid-Reaktion wie diese zeigt.

Aus wenig Essigester und Alkohol krystallisiert das Salz in mikroskopisch kleinen flachen, grünen Nadelchen, die — rasch erhitzt — bei 118—120° schmelzen oder sintern, alkoholfrei aber den Schmp. 192—194° zeigen.

0.1362 g Sbst.: 0.3195 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 0.2880 g CO₂, 0.0597 g H₂O, 0.0163 g CuO. — 0.3778 g Sbst.: 0.0507 g CuO.

(C₁₅H₁₃O₃)₂Cu + C₇H₆O. Ber. C 64.9, H 5.4, Cu 10.7.

Gef. » 64.0, 64.6, » 5.6, 5.5, » 10.7, 10.7.

Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure läßt sich der Krystallalkohol nicht entfernen, dagegen durch vorsichtiges Erhitzen auf 80°.

0.4002 g Sbst. verloren 0.0295 g.

Gewichtsverlust. Ber. 7.7. Gef. 7.3.

Verhalten des Kalium-formyl-naphthyl-1-essigesters.

1.2 g Kalium wurden mit 4 g absolutem Alkohol und 100 ccm absolutem Äther in Lösung gebracht und 13 g Formyl-naphthyl-1-essigester in 100 ccm Äther gelöst hinzugegeben. Dabei schied sich die Kaliumverbindung als gelbliche, etwas harzige Masse ab. In Wasser löst sie sich nicht ganz klar und mit schwach alkalischer Reaktion auf. Mit Lösungen, aus denen Spuren von Äther durch einen Luftstrom vertrieben waren, und die durch nasse Filter möglichst geklärt waren, wurden einige Fällungen ausgeführt:

Fällen mit Säuren. Wird die eiskalte wäßrige Lösung in überschüssige, etwa 30-prozentige kalte Schwefelsäure einturbiniert, so fällt sofort ein weißer flockiger Niederschlag aus. Nach dem Waschen mit Wasser und Abpressen auf Ton hatte er den Schmp. 108—110°, der nach 24-stündigem Aufbewahren im Exsiccator noch etwas gestiegen war. Eisenchlorid-Reaktion zeigte die Substanz an sich nicht, sondern erst nach dem Schmelzen, es war also die β -Form. Leitet man dagegen in die kalte Lösung des Kaliumsalzes Kohlensäure ein, so trübt sich die Flüssigkeit milchig, und in der Kälte setzen sich allmählich die blättrigen Krystalle der α -Form ab (Schmp. 51—52°, starke violettrote Eisenchlorid-Reaktion).

Fällen mit Kupfersulfat-Lösung. Das Verhalten ist durchaus gleichartig wie gegen verdünnte Schwefelsäure. Beim Einturbinieren der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes in überschüssige kalte Kupfersulfatlösung fällt ein weißlichgrüner Niederschlag aus, der nicht ein besonderes Kupfersalz der β -Form ist, sondern der Hauptmenge nach die freie β -Form, der etwas basisches Kupfersulfat und eine kleine Menge der gewöhnlichen (α)-Kupferverbindung beigemischt ist. Wenn man aber umgekehrt Kupfersulfatlösung in die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes in der Kälte einturbinieren, so fällt augenblicklich die grüne normale Kupferverbindung der α -Form aus.

Fällen mit Eisenchlorid-Lösung. Ebenso wird beim Einturbinieren der wäßrigen Kaliumsalzlösung in überschüssige Eisenchloridlösung nur die β -Form als fast weißer Niederschlag in fast reinem Zustand ausgefällt, während man bei dem umgekehrten Verfahren die farbige Eisenverbindung erhält.

Dieses merkwürdige Verhalten ist dasselbe wie beim Formyl-phenyl-essigester¹⁾.

Verhalten der beiden Formen des Formyl-naphthyl-1-essigesters gegen Phenyl-isocyanat.

Von den beiden Formen wurden je 1.2 g mit 0.8 g Phenyl-isocyanat aus der Kahlbaumschen Fabrik in Glasröhren eingeschmolzen,

¹⁾ A. 389, 272, 274 [1912].

die vorher mit Salzsäure behandelt, gespült und sorgfältig getrocknet waren. Die α -Form löst sich rasch und beginnt dann langsam kleine tafelförmige Kryställchen abzuscheiden. Das Gemisch war aber noch nach 8 Tagen zum größten Teil zähflüssig. Es wurde mit Äther behandelt, die Ätherlösung mit Wasser geschüttelt, um etwa unverändertes Phenyl-isocyanat zu zerstören. Dadurch entstanden 0.15 g Diphenyl-harnstoff, der durch Filtration entfernt wurde. Die Mutterlauge hinterließ beim Verdunsten einen festen Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde und in diesem Zustand der Analyse zufolge ein Alkoholat des Additionsproduktes von Phenyl-isocyanat an den Formyl- α -naphthyl-essigester zu sein scheint: $C_6H_5.NH.CO.O.CH:C(C_{10}H_7).COO C_2H_5$.

Die Ausbeute betrug 1.6 g. Die Substanz bildet farblose Nadelchen. Schmp. $79-80^\circ$.

0.1088 g Sbst.: 0.2850 g CO_2 , 0.0595 g H_2O . — 0.2296 g Sbst.: 7.2 ccm N (17° , 735 mm).

$C_{24}H_{25}O_5N$. Ber. C 70.8, H 6.1, N 3.4.

Gef. » 71.4, » 6.1, » 3.6.

Nach vorsichtigem Erhitzen auf $50-60^\circ$ war die Substanz etwas zusammengesintert und hatte einen etwas niedrigeren, aber unscharfen Schmelzpunkt. Hierbei scheint aber der Alkohol weggegangen zu sein:

0.0908 g Sbst.: 0.2424 g CO_2 , 0.0460 g H_2O .

$C_{23}H_{19}O_4N$. Ber. C 73.1, H 5.3.

Gef. » 72.8, » 5.7.

Anders verhält sich die β -Form des Formyl-naphthyl-1-essigesters, die genau wie die α -Form behandelt wurde.

Es trat keine Lösung ein, das Gemisch blieb ein Krystallbrei und veränderte sich im Laufe von 8 Tagen nicht. Beim Öffnen des Rohres machte sich unverändertes Phenyl-isocyanat durch seinen Geruch bemerkbar. Die Masse wurde mit Chloroform gelöst. Auf Zusatz von Petroläther krystallisierten 2 Drittel des angewendeten β -Esters, der unmittelbar den Schmp. $110-115^\circ$, nach dem Umkrystallisieren $118-119^\circ$ zeigte, frei von Stickstoff und ohne Eisenchlorid-Reaktion — kurzum, ganz unverändert war. Von dem bei der α -Form gefundenen Additionsprodukt war nichts nachzuweisen.

Naphthyl-2-essigester, $C_{10}H_7.CH_2.COOC_2H_5$ (2).

Der Naphthyl-2-essigester wurde aus dem β -Methyl-naphthalin in gleicher Weise bereitet, wie der entsprechende 1-Ester. Die Bildung von Naphthyl-2-acetamid wird am besten vermieden, wenn man in die warme alkoholische Lösung des Cyanids einen

kräftigen Chlorwasserstoffstrom einleitet. Man erhält die Substanz zuerst als braunes Öl, das in der Kältemischung erstarrt. Man kann den Ester durch Vakuumdestillation (Sdp. 186—187° bei 14 mm) oder durch Umkrystallisieren aus Petroläther reinigen. Die letztere Lösung muß stark abgekühlt werden, um den größten Teil des reinen Esters auskrystallisieren zu lassen. Der Schmelzpunkt liegt bei 31—32°.

0.1410 g Sbst.: 0.4048 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.5, H 6.5.

Gef. » 78.3, » 6.7.

Darstellung des Formyl-naphthyl-2-essigesters,

C₁₀H₇.C(:CH.OH).COOC₂H₅ (2).

Die Kondensation mit Ameisensäure-ester wurde ebenso durchgeführt, wie es oben beim Naphthyl-2-essigester beschrieben wurde. Das erhaltene Rohprodukt war ein bräunliches Öl, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Die Ausbeute überstieg 90 % der möglichen Menge.

Kupferverbindung des Formyl-naphthyl-2-essigesters.

Zur Reinigung des öligen Rohproduktes von Formyl-naphthyl-2-essigester eignet sich am besten die Kupferverbindung. Der ölige Ester wurde in der 5-fachen Menge Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von wäßriger Kupferacetatlösung geschüttelt, worauf die Kupferverbindung als hellgrüner Niederschlag ausfiel. In heißem Benzol löst sich die Substanz mit brauner Farbe, auf Zusatz von Petroläther krystallisieren kleine, grüne Prismen, aus heißem Alkohol weißlichgrüne, haarfeine Nadelchen. Die letzteren scheinen Krystallalkohol zu enthalten, der aber beim Trocknen im Exsiccator leicht weggeht. Der Schmelzpunkt liegt bei 186—188°.

0.1145 g Sbst.: 0.2773 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1589 g Sbst.: 0.3850 g CO₂, 0.0713 g H₂O, 0.0227 g CuO.

(C₁₅H₁₃O₃)₂Cu. Ber. C 66.0, H 4.8, Cu 11.6.

Gef. » 66.0, 66.0, » 5.1, 5.0, » 11.4.

Die alkoholische Lösung der Kupferverbindung färbt sich auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid zuerst rot, bei weiterem Zusatz lebhaft blauviolett.

α-Form des Formyl-naphthyl-2-essigesters.

Wenn man das reine Kupfersalz in gepulvertem Zustande mit Äther und verdünnter Schwefelsäure schüttelt, so wird es langsam zersetzt. Läßt man die abgehobene und getrocknete Ätherlösung im Vakuum abdunsten, so hinterbleibt die α-Form in festem Zustand.

Durch Umkrystallisieren aus der 4-fachen Menge verdünntem Alkohol erhält man farblose, glänzende Krystallblättchen vom Schmp. 50—51°.

0.1158 g Subst.: 0.3155 g CO₂, 0.0628 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.4, H 5.8.

Gef. » 74.3, » 6.0.

Die alkoholische Lösung gibt lebhaft, blauviolette Eisenchlorid-Reaktion. Zusatz von wenig Natriumacetat läßt die Farbe auch hier in Rot übergehen.

β-Form des Formyl-naphthyl-2-essigesters.

Es scheint, daß die β-Form etwas unbeständiger ist als die entsprechende Form des Formyl-naphthyl-1-essigesters und sich leichter in die α-Form umwandelt. Das wird der Grund sein, warum aus dem öligen Rohprodukt die β-Form nicht auskrystallisiert. Man muß sie auf dem Umwege über die löslichen Alkalisalze darstellen. Zu diesem Zwecke wurde zu der alkoholisch-ätherischen Lösung von Kalium die molekulare Menge von reinem Formyl-naphthyl-2-essigester in der oben beschriebenen α-Form hinzugesetzt. Es schied sich dann langsam ein krystallinisches Kaliumsalz ab, das in Wasser gelöst wurde. Etwaige Spuren von Äther wurden durch einen Luftstrom möglichst rasch verjagt. Die wäßrige Lösung zeigte schwach alkalische Reaktion und trübte sich etwas.

Wenn man in diese Flüssigkeit in der Kälte Kohlensäure einleitet, scheidet sich zuerst ein fein verteiltes Öl ab, das bald erstarrt. Es ist die reine α-Form (Schmp. 49—51°, intensiv blauviolette Eisenchlorid-Reaktion).

Wird dagegen die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes in einen Überschuß von etwa 30-proz. eiskalter Schwefelsäure einturbiniert, so bildet sich die β-Form als krystallinischer Niederschlag, der nach einigem Verweilen in der Schwefelsäure leicht abfiltriert werden kann. Er wurde aus Chloroform, das mit einigen Blasen Chlorwasserstoffgas behandelt war, durch Zusatz von Petroläther umkrystallisiert. Nadelchen vom Schmp. 86—87°.

0.1325 g Subst.: 0.3605 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.4, H 5.8.

Gef. » 74.2, » 6.0.

Die Molekulargewichtsbestimmung mit Phenol als Lösungsmittel ergab den einfachen Wert.

Die frische alkoholische Lösung gibt keine Eisenchlorid-Reaktion; diese tritt aber nach kurzem Stehen deutlich auf. Es kann sein, daß der im Vergleich zur β-Form des Formyl-naphthyl-1-essigesters nie-

drige Schmelzpunkt mit der rascheren Umwandlung in die α -Form zusammenhängt. Auch beim Aufbewahren eines Präparates im Exsiccator läßt sich schon nach wenigen Tagen ein starkes Sinken des Schmelzpunktes und zugleich ein Auftreten der Eisenchlorid-Reaktion beobachten.

Verhalten wäßriger Lösungen des Kalium-formyl-naphthyl-2-essigesters.

Das Verhalten gegen Kupfersulfat- und Eisenchlorid-Lösung ist das gleiche wie beim Kalium-formyl-naphthyl-1-essigesters. So wurde beim Einturbinieren der Lösung in einen Überschuß von kalter, verdünnter Kupfersulfatlösung ein weißlichgrüner Niederschlag erhalten, der mit absolutem Äther behandelt wurde. Dabei blieb etwa 1 Drittel in Form von basischem Kupfersulfat unlöslich zurück. Aus der Ätherlösung krystallisierte beim Eindunsten etwa ein weiteres Drittel an normalem, grünem, zur α -Form gehörigen Kupfersalz, dessen Menge hier etwas größer war als bei dem früher geschilderten entsprechenden Versuch in der 1-Naphthyl-Reihe. Das letzte Drittel war die freie β -Form. Läßt man den gesamten Niederschlag an feuchter Luft stehen, so geht er allmählich fast ganz in das grüne normale Kupfersalz über. Beim allmählichen Eintragen von Kupfersulfatlösung in die Kaliumsalzlösung entstand dieses letztere ausschließlich.

Ganz analog ist das Verhalten zur Eisenchlorid-Lösung, das recht überraschend aussieht. Eisenchlorid zur wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes zugefügt, gibt intensiv farbigen, rotvioletten Niederschlag¹⁾. Beim umgekehrten Zusammengeben fällt ein fast ungefärbtes Gemisch von $\frac{1}{4}$ basischer Eisenverbindungen und $\frac{3}{4}$ freier β -Form aus, welches sich beim Stehen an feuchter Luft langsam in das rotviolette Eisensalz verwandelt.

¹⁾ Wenn Alkali zugegen ist, ist die Farbe der Eisenverbindung nicht blauviolett, sondern rot bis rotviolett. Durch eine Spur Säure oder Eisenchlorid geht die Farbe in Blauviolett über.