

kühler im Sieden erhalten. Die anfangs schwache Salzsäure-Entwicklung nahm allmählich zu, hörte aber schließlich ganz auf. Nachdem das Benzol und viel unverändertes Benzoylchlorid vertrieben war, wurde der Rückstand, um unangegriffene Aminosäure zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure behandelt und der nun bleibende rötliche Rückstand abgesogen und mit Wasser gewaschen. Da er deutlich nach Benzoesäure roch, wurde er noch mit Wasser aufgeköcht und mit heißem Wasser gewaschen; darauf wieder mit Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt und mit Wasser gewaschen. Die heißgesättigte Lösung in Eisessig ließ den Körper auf Zusatz von Wasser in kleinen Prismen ausfallen. Er hat keinen Schmelzpunkt; oberhalb  $360^{\circ}$  verkohlt er langsam.

0.1670 g Sbst.: 0.3853 g  $\text{CO}_2$ , 0.0600 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1867 g Sbst.: 8.2 ccm N ( $19^{\circ}$ , 760 mm).

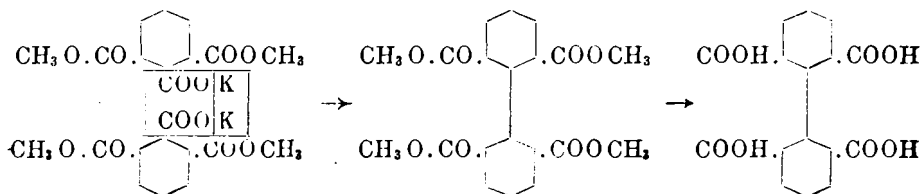
$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ . Ber. C 63.13, H 3.89, N 4.91.  
Gef. » 62.92, » 4.02, » 5.02.

## 71. Richard Meyer und Hans Wesche: Notiz über Hemimellitsäure.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 16. Januar 1917.)

Da die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche nicht zu der gewünschten Biphenyl-tetracarbonsäure geführt hatten, so schlugen wir noch einen Weg ein in Anlehnung an die bekannten Elektrosynthesen von Kolbe<sup>1)</sup> und von A. Crum Brown und J. Walker<sup>2)</sup>. Wir hofften von dem Kaliumsalz des Hemimellitsäure-dimethylesters aus in folgender Weise zum Ziele zu kommen:



Die Aussicht der Verwirklichung war freilich gering im Hinblick auf die ungünstigen Erfahrungen, die man hierbei mit aromatischen

<sup>1)</sup> A. 69, 259 [1849].

<sup>2)</sup> A. 261, 107 [1891].

Säuren gemacht hat<sup>1)</sup>. Wir dachten aber, daß vielleicht der mittleren Carboxylgruppe infolge der Besetzung der beiderseitigen *o*-Stellungen eine größere Beweglichkeit zukommen könnte.

Die Hemimellitsäure stellten wir nach dem vorzüglichen Verfahren von C. Graebe und M. Leonhardt<sup>2)</sup> aus Naphthalsäureanhydrid dar, wobei dieses mit Kaliumpermanganat zuerst in alkalischer Lösung zu Phenylglyoxyl-dicarbonsäure und dann weiter, ohne das Zwischenprodukt zu isolieren, nach Abstumpfung des Alkalis durch Schwefelsäure, zur Hemimellitsäure oxydiert wird. Aus 20 g Naphthalsäureanhydrid erhielten wir 17 g Hemimellitsäure in schönen, großen Tafeln, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Wasserabspaltung bei 190° schmolzen.

Den sauren Dimethylester stellten wir nach der Methode von Emil Fischer und A. Speier<sup>3)</sup> dar. 10 g bei 100° getrockneter Säure wurden in 100 g 5-prozentiger methylalkoholischer Salzsäure gelöst und 4 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, darauf  $\frac{2}{3}$  des Alkohols verdunstet. Nach dem Erkalten schieden sich farblose, derbe Krystalldrusen ab<sup>4)</sup>. Erhalten 5.1 g trockner Ester vom Schmp. 146°. Auf diese Weise wurden noch größere Mengen von Ester dargestellt, die meist gleich ziemlich rein ausfielen.

Als wir die Mutterlaugen konzentrierten, schieden sich nach dem Erkalten zwischen 70—95° schmelzende Krystalle ab. Wir glaubten zuerst, es mit einem Gemisch von Ester und freier Säure zu tun zu haben. Die nähere Untersuchung<sup>5)</sup> führte aber zur Isolierung des neutralen Hemimellitsäure-trimethylesters,  $C_8H_2(COOCH_3)_3$ . Er krystallisierte aus Methylalkohol in kleinen, zu Drusen vereinigten Nadelchen, welche in Sodalösung unlöslich waren und konstant bei 101—102° schmolzen. — Im Laufe mehrerer Darstellungen wurden aus 21 g Hemimellitsäure 14 g Diester und 1.1 g Triester erhalten<sup>6)</sup>.

Diese Tatsache ist in guter Übereinstimmung mit den neueren Erfahrungen über die Esterbildung, welche nach den Untersuchungen von Heinr. Goldschmidt<sup>7)</sup> und von M. A. Rosanoff und W. L.

<sup>1)</sup> Vergl. K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate (Halle 1902), S. 52; Schall, Ch. Z. 66, 699 [1914].

<sup>2)</sup> A. 290, 217 [1896].

<sup>3)</sup> B. 28, 1150, 3252 [1895].

<sup>4)</sup> Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Salzsäure in der Kälte schieden sich feine Nadelchen ab.

<sup>5)</sup> Dissertation Wesche, Braunschweig 1916.

<sup>6)</sup> Graebe und Leonhardt erhielten den Trimethylester u. a. durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von Hemimellitsäure-anhydrid mit Salzsäure (a. a. O. S. 227).

<sup>7)</sup> B. 28, 3218 [1895].

Prager<sup>1)</sup> durch *o*-Substitution nicht verhindert, sondern nur beträchtlich verzögert wird<sup>2)</sup>).

Die Elektrolyse versuchten wir zuerst mit dem Kaliumsalz des Dimethylesters, was aber infolge seiner Schwerlöslichkeit, welche nur die Herstellung verdünnter Lösungen zuließ, mißlang. Wir stellten deshalb das Natriumsalz dar. 40.45 g Diester wurden mit den berechneten 9 g wasserfreier Soda und 100 ccm Wasser verrieben und unter häufigem Umrühren 24 Stunden stehen gelassen, worauf vom nicht gelösten Natriumsalz des Esters abgesogen wurde. Dieses betrug nach dem Trocknen 21 g. Da 40.45 g Ester 44.2 g Natriumsalz geben, so waren in 100 Tln. Wasser  $44.2 - 21 = 23.2$  Natriumsalz gelöst. Mit dieser Lösung wurde die Elektrolyse ausgeführt. Die Konzentration ist auch hier noch gering. Während sonst derartige Elektrosynthesen mit einer Lösung von 1.5 Tl Estersalz auf 1 Tl. Wasser ausgeführt werden, brauchten wir mehr als 6 Tl. Wasser, um die gleiche Salzmenge in Lösung zu bringen.

Als Elektrolysiergefäß diente ein Platintiegel von 6 cm Höhe und 5 cm oberem Durchmesser. Darin befanden sich 40 ccm der gesättigten Salzlösung, also 9.28 g Estersalz, während der Tiegel selbst in einer größeren Schale stand, durch welche beständig Wasser floß, so daß die Temperatur zwischen 30 und 35° gehalten werden konnte. Der Tiegel war mit dem negativen Pol einer Batterie von 15 Volt Spannung verbunden, eine in den Tiegel eingeführte Platindraht-Spirale diente als Anode. Wir elektrolysierten mit 3 Ampere 5 Stunden lang. Sofort nach dem Schließen des Stromes trat lebhafte Gasentwicklung ein, aber Kohlensäure konnte an einem mit Barytwasser benetzten Glasstabe nicht nachgewiesen werden. Die Lösung schäumte ziemlich stark und färbte sich allmählich dunkelbraun. Während die Reaktion der ursprünglichen Lösung gegen Lackmus schwach alkalisch gewesen war, reagierte sie jetzt deutlich sauer, was die Folge einer teilweisen Verseifung unter Bildung eines sauren Estersalzes sein konnte. Die Untersuchung des Tiegelinhaltes lieferte 4.6 g Dimethylester zurück, daneben etwas gemischte Produkte, deren Schmelzpunkte auf Monomethylester und freie Hemimellitsäure deuteten.

Der gesuchte Ester der Biphenyl-tetracarbonsäure konnte nicht aufgefunden werden.

Bei einer zweiten Elektrolyse, bei der die Temperatur zeitweise auf 50° stieg, wurde eine kleine Menge einer Substanz erhalten, welche zwischen 65—110° schmolz und ihrem Verhalten nach unreiner Bi-

<sup>1)</sup> Am. Soc. 30, 1895, 1908 [1909].

<sup>2)</sup> Vergl. auch A. Michael, B. 42, 310, 317 [1909], sowie die Arbeiten von R. Wegscheider.

phenyltetracarbonsäure-Ester sein konnte. Der Versuch, ihn zu reinigen und ihn zur freien Säure zu verseifen, führte aber bei der sehr geringen Menge nicht zu unzweideutigen Ergebnissen; von einer Gewinnung etwas größerer Mengen auf diesem Wege konnte keine Rede sein<sup>1)</sup>.

Die gesättigte Lösung des dimethyl-hemimellitsauren Natriums schied beim Verdunsten gut ausgebildete, rechteckige Prismen ab, deren Analyse zu der Formel  $C_6H_3(COOCH_3)_2 \cdot COONa + 6H_2O$  führten.

0.4166 g lufttrocknes Salz gaben im Vakuum 0.1205 g, bei 110–120° 0.1270 g Gewichtsverlust und 0.0796 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{11}H_9O_6Na + 6H_2O$ . Ber. Na 6.25,  $H_2O$  29.36.

Gef. „ 6.19, „ 28.92.

Der Gewichtsverlust bei 110–120° ergibt 30.48%, so daß bei dieser Temperatur schon beginnende Zersetzung eintrat, vermutlich unter Abspaltung von Kohlensäure.

## 72. A. Wohl und Fr. Momber: Die sterische Beziehung zwischen Glycerinaldehyd und Weinsäure.

[Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 26. Januar 1917.)

Vor zwei Jahren haben wir<sup>2)</sup> einen Weg beschrieben, über die beiden gut trennbaren Menthylharnstoffe des Isoserinaldehyd-acetals,  $C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OCH_3)_2$ , zu den beiden aktiven Amino-milchsäurealdehyd-acetalen<sup>3)</sup>,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OCH_3)_2$ , und durch Austausch von  $NH_2$  gegen  $OH$  zu *d*- und *l*-Glycerinaldehyd-dimethylacetal,  $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OCH_3)_2$ , zu gelangen.

<sup>1)</sup> Näheres über die Aufarbeitung der elektrolytischen Produkte in der Dissertation Wesche.

<sup>2)</sup> B. 47, 3346 [1914].

<sup>3)</sup> Der Harnstoff spaltet sich nicht immer glatt in gleiche Mole Aminoacetal, *l*-Menthylamin und Kohlensäure, wie in B. 47, 3346 [1914] angenommen ist, sondern es entsteht unter Umständen auch ein neutrales Nebenprodukt, das 2 Menthylreste auf 1 Aminoacetalrest enthält. — Die Ausbeute-Bestimmung durch Titration wird dadurch beeinflußt, so daß die tatsächlichen Ausbeuten sich um ein wenig höher stellen, als dort angegeben. Es gelingt übrigens bei Verarbeitung kleinster Mengen Harnstoff und schneller Durchheizung, eine glatte Spaltung ohne Bildung des Nebenproduktes zu erzielen.