

Drei Dampfdichtebestimmungen in Terpentinöl ausgeführt gaben die Zahlen:

		Theorie.
1)	105.00	—
2)	104.50	108
3)	104.36	—

Der Körper stellt also höchst wahrscheinlich eine trimoleculare Modification des Isobutylaldehyds dar.

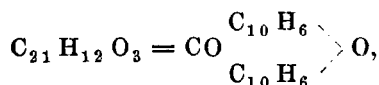
291. Julijan Grabowski: Ueber die Einwirkung von Pyromellithsäure auf α -Naphtol.

(Eingegangen am 1. August.)

In den beiden früheren Mittheilungen¹⁾ über die Einwirkung von mehrbasischen Säuren auf α -Naphtol habe ich gezeigt, dass dabei keine rein ätherartigen Verbindungen, aber zwei neue Klassen von Körpern entstehen, nämlich solche, in denen der phenolartige Charakter des Naphtols unverändert geblieben ist, und andererseits indifferente Substanzen, welche man als Anhydride der ersten betrachten kann.

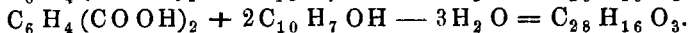
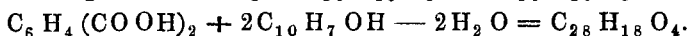
Alle diese Verbindungen bilden sich durch Wasserabspaltung auf die Weise, dass die OH-Gruppe von der Säure mit einem Atom Wasserstoff des Naphtalkerns sich verbindet und die beiden übrig bleibenden Gruppen unter Bildung einer ketonartigen Verbindung zusammentreten.

Kohlensäure mit α -Naphtol giebt eine Verbindung, deren Formel



also $\text{CO}(\text{OH})_2 + 2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH} - 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_3$ ist.

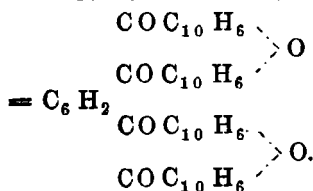
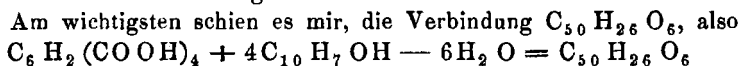
Phtalsäure giebt zwei Körper, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4$ und $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_3$, also



Aber bei der Pyromellithsäure konnte ich nicht gleich eine Verbindung erhalten, die sich der Analogie nach als tetra-ketonartiger Körper zeigen konnte. Die Schwierigkeit lag darin, dass Pyromellithsäure äussert stark auf Naphtol einwirkt, und eine Menge von Verbindungen eingeht, deren Bildung von der Temperatur und von den Gewichtsverhältnissen der beiden Substanzen sehr abhängig ist. Es kann hier nämlich Wasserabspaltung stattfinden, entweder zwischen dem OH des Carboxyls und einem H des Naphtolkerns (oxy-keton-

¹⁾ Diese Berichte IV, 661 und 725.

artige Verbindung) oder zwischen dem OH des Naphtols und dem H des Carboxyls (ätherartige Verbindung) oder beide Fälle können zusammen vorkommen (oxy-ketonartige Anhydridverbindung). Diese Complication wird noch vergrößert dadurch, dass, wenn mehrere Naphtolgruppen in einer Verbindung vorkommen, noch zwischen je zwei Naphtolen Wasserabspaltung stattfinden kann, und durch Stellungsveränderungen kommen wir am Ende zu einer so grossen Masse von höchst ähnlichen Substanzen, dass ihre Trennung sehr schwer wird, und es über die richtige Constitution von allen kaum möglich ist, etwas Bestimmtes zu sagen, weshalb ich gegenwärtig mich begnügen muss, nur die Existenz von einigen zu constatiren.



nachzuweisen. Da über ihre Constitution wegen der strengen Analogie mit den Verbindungen der Phtalsäure und der Kohlensäure kein Zweifel bleiben kann. — Diese Verbindung, die als Pyromellitheitetra- α -naphtolanhydrid zu bezeichnen ist (No. 5), bekommt man auf folgende Weise: Man erhitzt im Oelbade in einem Kolben 1 Mol. Pyromellithsäure mit 4 Mol. Naphtol bis zu einer Temperatur über 300°, so lange noch Wasserdämpfe abgehen. Die erhaltene pechartige schwarze Masse wird pulverisirt, mit Aceton ausgekocht und abfiltrirt. Nach dem Auswaschen mit Aceton bleibt auf dem Filter ein braugelber Niederschlag, der durch fractionirte Krystallisation aus heissem Phenol gereinigt, mit Aceton und Alcohol ausgewaschen der Zusammensetzung $\text{C}_{50}\text{H}_{26}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ entspricht, während aus den Mutterlaugen die Verbindungen 4 α und 4 β , (siehe unten) krystallisiren, die erste in sehr feinen dünnen Blättchen, die zweite in sehr feinen kleinen Nadeln. — Pyromellitheitetra- α -naphtolanhydrid als kleine glänzende mikroskopische Krystalle (Wetzsteinform), von der Zusammensetzung $\text{C}_{50}\text{H}_{26}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ erhalten, verliert sein Phenol (das durch Bildung des Phtaleins nachgewiesen wurde) beim Erhitzen auf 260°,

	Berechnet.	Gefunden.
Verlust	11.9 pCt.	11.4 pCt.

und zeigt dann die Zusammensetzung $\text{C}_{50}\text{H}_{26}\text{O}_6$.

	C.	H.
Berechnet	83.10	3.60
Gefunden	83.01	3.68.

Der Körper ist in Wasser, Aether, Benzol und Aceton unlöslich, schmilzt sehr hoch über 360° und zersetzt sich gleichzeitig dabei.

α - und β -Pyromellitheitetra- α -naphtholhemianhydrid
(4 α und 4 β).

Diese beiden Verbindungen, wie oben angeführt, bilden sich gleichzeitig mit (No. 5) und ausserdem bei der Darstellung von verschiedenen anderen Verbindungen von Pyromellithsäure mit Naphtol. Sie unterscheiden sich von einander durch ihre Krystallform, schmelzen beide über 360°, sind beide löslich in Phenol, unlöslich im Wasser, Alcohol, Aether, Aceton und Benzol.

Die (α 4) Verbindung krystallisirt aus Phenol, besitzt bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $2C_{50}H_{28}O_7 + C_6H_5OH$, dann bei 260° getrocknet verliert sie ihr Phenol,

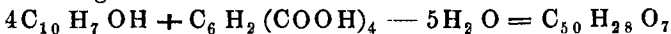
	Berechnet.	Gefunden.
Verlust	5.97	6.10 pCt.

das hier, ähnlich wie beim Pyromellitheitetra- α -naphtholanhydrid (No. 5), nur Krystallisationsphenol zu sein scheint, und besitzt die Zusammensetzung $C_{50}H_{28}O_7$.

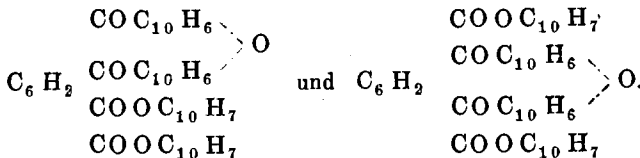
	Berechnet.	Gefunden.	
C	81.08	81.40	80.92
H	3.78	3.80	3.90

Die (β 4) Verbindung, getrocknet bei 260°, zeigt die Zusammensetzung $C_{50}H_{28}O_7$ (berechnet C = 81.08, H = 3.78; gefunden C = 81.40, H = 3.87).

Die beiden (α 4) und (β 4) Verbindungen sollten sich also nach der Gleichung.



bilden. Was aber ihre Constitution anbetrifft, so ist es mir schwer, etwas Bestimmtes darüber zu sagen, da ich zu kleine Quantitäten besass, um quantitative Untersuchungen vorzunehmen, jedenfalls scheinen sie keine Hydroxylgruppe zu enthalten, da sie in Chloracetyl und Chlorbenzoyl unlöslich sind, und werden daher nur isomer sein mit den gemischten Verbindungen von pyromellithsaurem Naphtoläther und Pyromellitheinnaphtol, z. B.:



γ -Pyromellitheitetra- α -naphtholhemianhydrid (4 γ).

Die Verbindung bildet sich zugleich mit dem Pyromellitheitetra- α -naphtholanhydrid (5) bei dem Erhitzen von Pyromellithsäure mit

α -Naphtol bis 300°, aber auch bei niedriger Temperatur bei der Darstellung von verschiedenen anderen Verbindungen von Pyromellithsäure mit α -Naphtol. Nach dem Behandeln des rohen Produktes mit Aceton bleibt sie aber in Lösung und krystallisirt aus derselben nach dem Abdestilliren vom Aceton. Durch Krystallisation aus Aceton gereinigt und mit Methylalcohol ausgewaschen bildet sie bräunliche, körnige, mikroskopische Krystalle, die bei 150° getrocknet die Zusammensetzung $C_{50}H_{28}O_7$ besitzen:

	C.	H.
Berechnet	81.08	3.78
Gefunden	81.19	3.69.

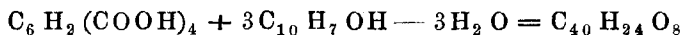
Diese Verbindung schmilzt bei 265° und scheint dabei noch Wasser zu verlieren, löst sich in Chloracetyl und Chlorbenzoyl unter Salzsäureentwicklung, scheint also noch die Hydroxylgruppe zu enthalten.

Tri- α -naphtolpyromellithensäure (No. 2).

Diese Verbindung entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 3 Mol. α -Naphtol. bei 250°, so lange noch Wasser abgeht. Dann wird das überschüssige Naphtol mit Wasserdämpfen abdestillirt und die übrig bleibende braunschwarze Masse in verdünnter Kalilauge aufgelöst, abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag in Aether aufgenommen, dann wieder mit Kali behandelt und diese Operation so lange wiederholt, bis bei dem Extrahiren mit Aether keine braunschwarzen Flocken übrig bleiben. Zuletzt wird mit Salzsäure aus alkalischer Lösung gefällt, mit Wasser ausgewaschen und bei 120° getrocknet, der Körper stellt dann ein ziegelbraunes Pulver dar, das bei 245° schmilzt, bei 280—300° wieder erstarrt, sich sehr leicht in Alkalien (mit tiefgrüner Farbe), Methylalcohol, Alcohol, Aether und Aceton löst und die Zusammensetzung $C_{40}H_{24}O_8$ besitzt.

	Berechnet.	Gefunden.
C	75.95	75.81
H	3.80	3.90.

Dieser Körper soll also sich nach der Gleichung



bilden. Mit Wasser kann er einige Zeit ohne Zersetzung gekocht werden, in Chlorbenzoyl löst er sich leicht unter Salzsäureentwicklung und scheint also Hydroxylgruppen zu enthalten.

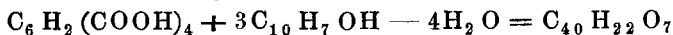
Tri- α -naphtolhemianhydridpyromellithensäure (No. 3).

Diese Verbindung, sowie die vorige, entsteht beim Schmelzen von 1 Mol. Pyromellithsäure, mit 3 Mol. α -Naphtol aber bei 280—300°. Durch fractionirte Fällung aus Kalilauge gereinigt, dann mit Methyl-

alcohol ausgewaschen und aus Methylalcohol umkrystallisirt bildet sie ein gelblich ziegelbraunes Pulver, das bei 150° getrocknet die Zusammensetzung $C_{40} H_{22} O_7$ besitzt,

	Berechnet.	Gefunden.
C	78.17	78.39
H	3.59	3.83.

also nach der Gleichung

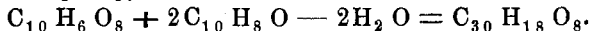


entstehen soll. Dieser Körper (No. 3) löst sich ziemlich schwer in kaltem Methylalcohol, Aethylalcohol und Aether, aber leicht in warmem Methylalcohol und setzt sich daraus nach einiger Zeit beim freiwilligen Verdunsten in kleinen körnigen Krystallen ab. In Kalilauge löst er sich mit prächtig blauer Farbe.

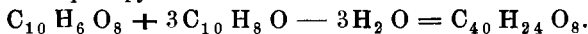
Da ich die Pyromellitheine mit 2, 3 und 4 Naphtolen dargestellt habe, so habe ich auch gesucht, Pyromellitheine mit einem Naphtole darzustellen, ich kann aber erst später darüber berichten.

Zum Schluss für die leichtere Uebersicht möchte ich noch die Verbindungen von Pyromellithsäure, Phtalsäure und Kohlensäure mit α -Naphtol, die ich bis jetzt konstatiren konnte, zusammenstellen.

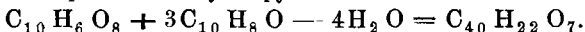
No. 1. Di- α -naphtolpyromellitheinsäure²⁾:



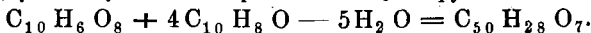
No. 2. Tri- α -naphtolpyromellitheinsäure:



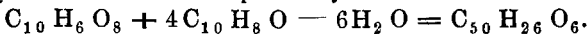
No. 3. Tri- α -naphtolhemianhydridpyromellitheinsäure:



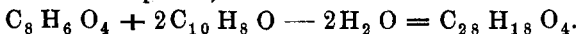
No. 4. α -, β - und γ -Tetra- α -naphtolhemianhydridpyromellitheinsäure:



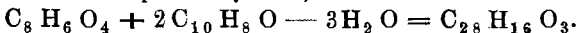
No. 5. Pyromellitheitetra- α -naphtolanhydrid:



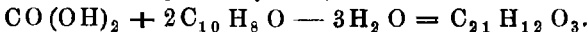
No. 6. Phtaleindi- α -naphtol¹⁾:



No. 7. Phtaleindi- α -naphtolanhydrid²⁾:



No. 8. Carboneindi- α -naphtolanhydrid²⁾:



Strassburg, 22. Juli 1873.

1) Diese Berichte IV, 661.

2) Diese Berichte IV, 725.