

32. Adolf Baeyer: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.

(Eingegangen am 29. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I. Aldehyd der Phtalsäure.

Schon seit längerer Zeit¹⁾ habe ich mich bemüht, die nur eine unbefriedigende Ausbeute liefernde Methode von Kolbe und Wischin²⁾ zur Darstellung des Aldehydes der Phtalsäure zu verbessern und bin erst jetzt durch Versuche über die Einwirkung des Jodwasserstoffes auf Phtalylchlorür, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn Hessert angestellt habe, zu einem geeigneteren Verfahren gelangt. Die Leichtigkeit, mit der dieser Körper schon in der Kälte von Jodwasserstoff reducirt wird, liess hoffen, hierauf eine allgemeine Methode zur Darstellung der Aldehyde aus den Säuren begründen zu können. Leider hat sich dies aber nicht bestätigt, da die andern Säurechloride nach vorläufigen Versuchen in der Kälte wenig oder gar nicht angegriffen und in der Wärme meistens verharzt werden.

Bringt man das Chlorid mit rauchender Jodwasserstoffsäure zusammen, so bräunt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Jod, die Reaction geht aber nicht weit und man erhält fast nur regenerirte Phtalsäure. Leitet man trockenes Jodwasserstoffgas in langsamem Strome, am besten nach der von mir beschriebenen Methode³⁾, über das Chlorid, so ist die Reaction energischer, es wird Chlorwasserstoff und Jod in ziemlicher Menge gebildet, der Process geht aber doch nicht sehr weit und beim Erwärmen tritt unter reichlicher Jodausscheidung Verharzung ein.

Wir überzeugten uns bald davon, dass die Gegenwart des freien Jods der Reaction hinderlich ist; nimmt man dies durch Zusatz von Phosphor weg, so verläuft der Process glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten.

Zur Darstellung des Aldehydes löst man das Phtalsäurechlorid in trockenem Schwefelkohlenstoff auf, fügt auf 10 Theile desselben 3 Theile gelben Phosphor, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzu und leitet unter öfterem Umschütteln einen ganz langsamen Strom Jodwasserstoffgas darüber. Nach etwa 12stündiger Einwirkung wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, durch Zusatz von Wasser der entstandene Jodphosphor zersetzt und die Lösung mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug enthält den Aldehyd und etwas Phtalsäure, welche von unzersetztem Chlorid her stammt und dem Aether durch Schütteln mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak entzogen

¹⁾ Diese Berichte II, 98.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 9, 315.

³⁾ Diese Berichte VIII, 154.

werden kann. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt der Aether in farblosen, tafelförmigen Krystallen, welche zur vollständigen Reinigung nur einmal aus Wasser umkrystallisirt zu werden brauchen. So wird der Aldehyd in farblosen Nadeln erhalten, welche alle von Kolbe und Wischin angegebenen Eigenschaften besitzen.

Die Zusammensetzung ist:

	Berechnet.	Gefunden.
C	71.6	71.4
H	4.5	4.4.

Durch übermangansaures Kali wird der Aldehyd in alkalischer Lösung sehr leicht zu Phtalsäure oxydirt. Durch Kalilauge wird derselbe beim Kochen und auch bei längerem Stehen in eine neue Säure übergeführt. Mit Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und der berechneten Menge rothen Phosphors auf $180\text{--}200^{\circ}$ erhitzt, geht er glatt in ein Gemenge von Kohlenwasserstoff über, welches zwischen $112\text{--}120^{\circ}$ siedet und eine Zusammensetzung zeigt, die in der Mitte zwischen der des Toluols und des Xylols liegt.

Herr Hessert setzt die Untersuchung des Phtalaldehydes fort.

II. Amidophtalsäure.

Die Amidophtalsäure ist noch höchst ungenügend und die Oxyptalsäure, als Derivat der Phtalsäure noch gar nicht bekannt, ich habe daher schon vor längerer Zeit Herrn Bührig veranlasst, sich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen.

Nach einer Unterbrechung dieser Untersuchung, welche durch die Abreise desselben verursacht war, hat Herr W. Königs die Fortsetzung der Arbeit übernommen, deren Resultate wegen des Interesses, welches die Oxyptalsäure inzwischen erregt hat, im Folgenden mitgetheilt werden sollen, obgleich es wünschenswerth gewesen wäre, die Veröffentlichung noch etwas hinausschieben zu können.

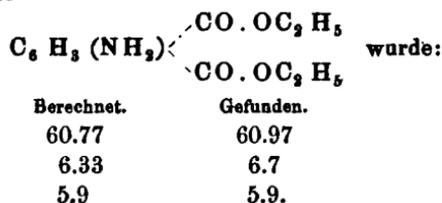
Die Untersuchung der Amidophtalsäure bietet wegen ihrer Unbeständigkeit eigenthümliche Schwierigkeiten dar. So hat Hugo Müller, der Entdecker derselben, nur ein zersetztes Produkt in Händen gehabt und Faust hat bei der Einwirkung von Salzsäure und Zinn auf Nitrophtalsäure nicht Amidophtalsäure, sondern Amidobenzoësäure erhalten. Es geht dies so weit, dass die Amidophtalsäure sich schon beim Eindunsten der wässerigen Lösung unter Gelbfärbung zersetzt.

Wegen der leichten Oxydirbarkeit der Säure kann man sie auch nicht durch salpetrige Säure in Oxyptalsäure überführen, es tritt sofort intensive Gelbfärbung und anderweitige Zersetzung ein. Bessere Resultate erhält man indessen, wenn man sich anstatt der freien Nitrophtalsäure des Aethers derselben bedient.

Nitrophtalsäureäther, durch Einwirkung von Salzsäure auf eine erhitzte alkoholische Lösung der Säure erhalten, wird durch Behandeln

mit kohlensaurem Natron von beigemengtem sauren Aether befreit. Zu einer Lösung des so erhaltenen, leicht krystallisirenden, neutralen Aethers in 2 Vol. Alkohol setzt man 10 Vol. Salzsäure (spec. G. 1.09) und trägt unter häufigem Schütteln und Kühlen mit Eis allmählich Zinkstaub ein, bis alle Oeltropfen verschwunden sind und sich deutliche Gasentwicklung zeigt. Die Flüssigkeit wird darauf mit Wasser verdünnt, die Säure mit kohlensaurem Natron nahezu abgestumpft und dann essigsaures Natron hinzugefügt. Der Amidophtalsäureäther scheidet sich dabei in farblosen Tropfen ab, die sich bald zu Krystallen vereinigen. Aus Alkohol krystallisirt der Aether in grossen, farblosen, kurzen Prismen, welche nach Messungen des Hrn. Groth dem monoklinen System angehören.

Für die Formel



Der Amidophtalsäureäther löst sich ohne Veränderung in Salzsäure auf und wird durch Neutralisation oder Zusatz von essigsaurem Natron aus der Lösung gefällt.

Versetzt man eine saure Lösung des Aethers mit salpetrigsaurem Kali und erwärmt sie, so scheidet sich ein Oel ab, welches nicht krystallisirt und auch nicht ohne Zersetzung destillirbar ist. Durch Kochen mit Kalilauge wird es verseift und giebt eine Säure, welche sehr leicht löslich ist und zu einem Firniss eintrocknet.

Diese Säure ist aller Wahrscheinlichkeit nach Oxyptalsäure.

Die Verfolgung des Gegenstandes bleibt vorbehalten.

III. Diphenylglycolsäure.

Graebe¹⁾ hat in seiner Untersuchung über das Phenanthren die Angabe gemacht, dass das Phenanthrenchinon, mit Kalilauge gekocht, erst schmutzig grün wird und sich dann mit rothbrauner Farbe löst. Er fand ferner, dass bei Wasserzusatz und Zutritt von Luft aus dieser Lösung die grüne Kaliumverbindung des Phenanthrenchinhydrons abgeschieden wird, und dass bei stärkerem Eindampfen und Erhitzen die Schmelze unter Entwicklung von Diphenyldämpfen farblos wird.

Nach einer Mittheilung meines Freundes Heinrich Caro sind diese Beobachtungen unvollständig, indem sich beim Kochen des Phenanthrenchinons mit Kali oder Natronlauge unter geeigneten Umständen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 145.

den eine neue, farblose, schön krystallisirende Säure bildet, welche ein gut krystallisirendes Kalksalz liefert und leicht daran erkannt werden kann, dass sie, mit Schwefelsäure erwärmt, eine blaue Lösung giebt. Hr. Caro hat diese Substanz nur vorläufig untersucht und mir die weitere Verfolgung derselben überlassen. Ich habe in Folge dessen Hr. Paul Friedländer veranlasst, den Körper, welchen man seinem Verhalten nach Diphenylenglycolsäure nennen kann, eingehender zu studiren und theile im Folgenden seinen Bericht über die ersten Resultate dieser Untersuchung mit.

Erwärmt man Phenanthrenchinon mit Natronlauge in einer Schale, so färbt sich dasselbe, wie Graebe beobachtet hat, braungrün und geht zum Theil mit brauner Farbe in Lösung. Bei längerem Kochen wird die Lösung farblos, wobei das Auftreten von Diphenyl sich deutlich durch den Geruch erkennen lässt. Auf Zusatz einer Säure scheiden sich jetzt schwach gelblich gefärbte Krystalle eines Körpers aus, der mit den als Zwischenprodukten gebildeten Hydrochinonen nicht die mindeste Aehnlichkeit zeigt. Derselbe ist schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein und bildet dann weisse Blättchen, welche bei 161—162° schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt bleibt derselbe in der Kälte farblos, beim Erwärmen löst er sich mit prachtvoll indigoblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Dasselbe Verhalten zeigt der geschmolzene Körper schon in der Kälte. Von Alkalien wird er leicht und ohne Färbung gelöst, Säuren fällen ihn aus der Lösung unverändert aus.

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab Zahlen, welche auf die Formel:



stimmen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	71.49	71.59
H	4.63	4.67.

Bei 80° geht das Krystallwasser fort

	Berechnet.	Gefunden.
	3.59	3.72

und man erhält jetzt Zahlen, welche der Formel

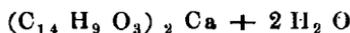


entsprechen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	74.36	74.54
H	4.33	4.36.

Die Zusammensetzung der Säure wird durch die Analyse des Kalksalzes bestätigt, welches leicht durch Kochen derselben mit Kalkmilch

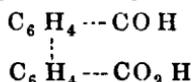
erhalten wird. Nach Entfernen des überschüssigen Kalkes und Eindampfen krystallisirt das Salz in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Krystallen aus, welche die Zusammensetzung:



besitzen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	64.80	64.95
H	4.17	4.43
Ca	7.6	7.83.

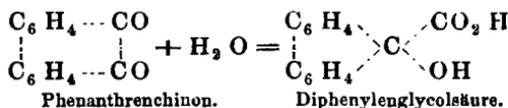
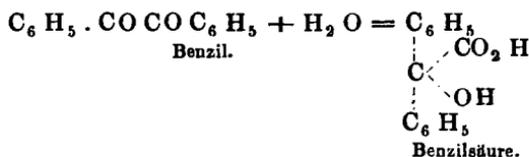
Vergleicht man die Zusammensetzung der neuen Säure $C_{14} H_{10} O_3$ mit der des Phenanthrenchinons $C_{14} H_8 O_2$, so ergibt sich, dass sie durch Aufnahme von einem Molekül Wasser aus dem letzteren entstanden ist. Die einfachste Annahme über ihre Constitution wäre daher die, dass die Chinongruppe $C_2 O_2$ des Phenanthrenchinons sich durch Aufnahme von Wasser in eine Aldehyd- und eine Säuregruppe verwandelte unter Bildung der Aldehydsäure der Diphensäure:



Eine solche Säure müsste aber bei der Oxydation Diphensäure geben und dies ist nun nicht der Fall.

Erhitzt man die Substanz mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, so spaltet sich Kohlensäure ab und man erhält einen in Wasser und Alkalien unlöslichen Körper, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 82° schmilzt und der Analyse nach Diphenylenketon ist.

Hiernach ist es wahrscheinlich, dass das Phenanthrenchinon beim Kochen mit Natronlauge eine ähnliche Umwandlung erfährt wie das Benzil, indem durch Wasseraufnahme und molekulare Umlagerung eine der Benzilsäure entsprechende Diphenylglycolsäure entsteht:



Die weitere Untersuchung bleibt vorbehalten.