

368. Julius Hessert: Ueber den Aldehyd der Phtalsäure.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 16. Juli; verl. in d. Sitzung vom 23. Juli von Hrn. Eug. Sell.)

Vor einigen Monaten berichtete Hr. Baeyer über eine Darstellungsmethode des Phtalaldehyds durch Einwirkung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf Phtalylchlorid. Ich habe seither das Studium der Darstellungsweise sowie des Phtalaldehydes selbst weiter verfolgt und gebe im Folgenden eine kurze Uebersicht der bis jetzt gewonnenen Resultate, obgleich die Untersuchungen noch nicht zum Abschlusse gelangt sind.

Was zunächst die Darstellung des Phtalaldehydes nach der erwähnten Methode betrifft, so wurden die Erwartungen, die man an die leichte Gewinnung kleinerer Mengen (2—3 Gr.) zu knüpfen berechtigt war, für die Gewinnung grösserer Mengen nicht erfüllt. Leider wächst die Ausbeute lange nicht in dem Verhältniss der angewandten Materialien; es treten harzige Produkte in relativ grösserer Menge auf, die Jodwasserstoffsäure scheint auf den Aldehyd selbst weiter einzuwirken, noch ehe sämmtliches Chlorid reducirt ist und es wird hienach schwer, den richtigen Zeitpunkt für das Unterbrechen der Reaction zu treffen. Doch wäre es immerhin möglich gewesen, auch mittelst dieser Methode das für ein weiteres Studium des Aldehydes nöthige Material zu beschaffen, wenn nicht eine inzwischen aufgefundenene Modification der von Kolbe und Wischin angegebenen Methode leichter und rascher zum Ziele geführt hätte.

Auf Veranlassung des Hrn. Baeyer versuchte ich die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine ätherische Lösung von Phtalylchlorid und erhielt sofort so befriedigende Resultate, dass nach Ermittlung einiger Vorsichtsmassregeln der Phtalaldehyd in beliebigen Quantitäten gewonnen werden konnte.

Zu diesem Zweck löst man in einem Kolben 8—10 Gr. Phtalylchlorid in einem bedeutenden Ueberschuss von Aether — etwa 400 Cc. — giebt eine beträchtliche Menge Zink, dann nach und nach verdünnte Salzsäure zu (1 Theil conc. Salzsäure mit 3 Theil Wasser verdünnt). Am Anfang hat man Sorge zu tragen, dass kein Erwärmen der Flüssigkeit eintrete. Nach kurzer Zeit hat sich das Zink mit einer dünnen Harzschrift beschlagen, wodurch dann die Reaction gemässigt und nicht mehr überwacht zu werden braucht; man hat dann nur von Zeit zu Zeit neue Salzsäure zuzugeben, die bei allzu träger Einwirkung jetzt auch stärker genommen werden kann. (Da die Reduction des Phtalylchlorids nur an der Berührungsstelle der Aether- und Salzsäureschicht vor sich geht, so muss selbstverständlich das Zink in die

Aetherschicht hineinragen, die wässrige Chlorzinklösung von Zeit zu Zeit herausgegossen werden.) Durch Umschütteln die Reaction beschleunigen zu wollen, ist nach meinen Erfahrungen unzweckmässig. Nach etwa 12stündiger Einwirkung bei Anwendung von 6—10 Gr. Aldehyd ist die Reduction beendet und eine etwaige gleich anfangs eingetretene gelbe Färbung des Aethers gewöhnlich wieder verschwunden. Die Aetherschicht wird jetzt abgegossen und der Aether abdestillirt; das zurückbleibende gelbe Oel erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse von Phtalaldehyd. Zur Reinigung lässt man ihn eine Zeit lang mit Wasser stehen, um noch etwa vorhandenes Phtalylchlorid zu zersetzen, versetzt dann mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammoniak, bis ein entatandener Niederschlag von kohlen-saurem Zink wieder gelöst ist und extrahirt mit Aether; es werden auf diese Weise neben Phtalsäure hauptsächlich saure Harze entfernt. Nachdem der Aether wieder abdestillirt, erstarrt jetzt die zurückbleibende noch gelbe Aldehydmasse in derben Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin das gelbe Harz ungelöst bleibt, gereinigt werden.

Aus 10—12 Gr. Chlorid werden auf diese Weise 4—5 Gr. Aldehyd erhalten. Doch ist es auch hier zweckmässig, nicht mehr als 7—10 Gr. Chlorid auf einmal zu reduciren, sondern grössere Mengen auf mehrere Gefässe zu vertheilen.

Bezüglich der Eigenschaften des Phtalaldehyds sei hier erwähnt, dass der von Kolbe und Wischin angegebene Schmelzpunkt zu 67° dem nicht ganz reinen Körper angehört; durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigter Aldehyd schmilzt bei 73°. Eine Analyse dieses letzteren ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	71.54	71.64
H	4.57	4.48
O	—	23.88
		<hr/> 100.00.

Verhalten gegen Alkalien. Wie schon früher erwähnt, wird der Phtalaldehyd durch Kochen und auch bei einigem Stehen in der Kälte mit Kalilauge in eine neue Säure übergeführt; in derselben Weise wirken auch die kohlen-sauren Alkalien. Zur Gewinnung dieser Säure löst man den Aldehyd in kochender Natronlauge und säuert nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch erstere als ein weisses, zartes Pulver gefällt wird. Die Analyse dieser durch wiederholtes Auflösen in kohlen-saurem Natron und Wiederfällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigten Substanz zeigt, dass sie durch Addition von 1 Mol. Wasser zu 1 Mol. Aldehyd entstanden ist.

Gefunden.	$C_6 H_4$	$\begin{array}{l} \nearrow COH \\ \searrow COH \end{array}$	+ $H_2 O$.
C	63.31		63.16
H	5.37		5.26
O	—		31.58
			100.00.

Die Phtalaldehydsäure ist in kaltem Wasser viel weniger löslich wie der Aldehyd, löst sich jedoch leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 118° , wobei sie wieder 1 Mol. Wasser abgibt und in Aldehyd übergeht; ebenso wird schon beim Kochen mit Wasser Aldehyd regenerirt, weshalb sie nicht aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Trotzdem ist sie eine wohl charakterisirte Säure; sie röthet Lakmus stark und löst sich unter Aufbrausen in kohlen-sauren Alkalien. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich; die der alkalischen Erden lösen sich in der geringsten Menge Wasser und Alkohol, ohne jedoch zerfliesslich zu sein.

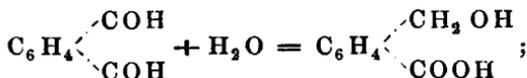
Das Barytsalz, durch Auflösen der Säure in Barythydrat, Entfernen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure und Verdampfen zur Trockne erhalten, lieferte bei der Analyse: Ba = 31.0 pCt; berechnet für einbasische 31.21, für zweibasische 47.70.

Das Silbersalz krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in kleinen Oktaëdern. Man erhält es durch Einwirkung der Säure auf frisch gefälltes aufgeschlämmtes Silberoxyd. Die Mutterlauge kann jedoch ohne Zersetzung des Salzes durch Verdampfen nicht concentrirt werden.

Eine Analyse der Krystalle ergab: Ag = 41.08 pCt.; die Säure verlangt als einbasisch Ag = 41.68 pCt., als zweibasisch Ag = 59.0 pCt.

Das Bleisalz wird von Wasser zersetzt.

Die Phtalaldehydsäure ist demnach eine einbasische Säure. Ihrer Basicität, sowie ihrer empirischen Zusammensetzung nach könnte sie daher als dasjenige Derivat der Phtalsäure betrachtet werden, das zu dieser in der nämlichen Beziehung stände, wie die Glycolsäure zur Oxalsäure



das ihr jedoch diese Formel nicht zukommt, dafür spricht ausser der leichten Bildung auch wieder der leichte Uebergang in ihre Mutter-substanz. Auf ihre nähere Constitution wird sich erst dann mit Sicherheit schliessen lassen, wenn der Phtalaldehyd selbst genauer untersucht sein wird. Denn nach allen bisherigen Versuchen können in letzterem die beiden COH-Gruppen unmöglich die normale Constitution besitzen; seine ausserordentliche Beständigkeit gegen conc.

Schwefelsäure, seine Eigenschaft ammoniakalische Silberlösung nicht zu reduciren, sowie die unten näher beschriebenen Reactionen beweisen dies zur Genüge.

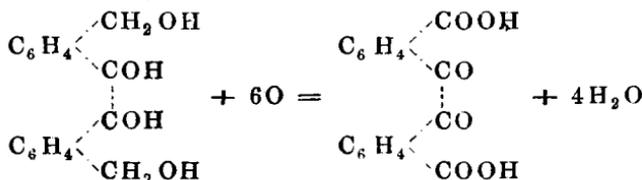
Verhalten gegen Natriumamalgam. Natriumamalgam wirkt auf eine Lösung von Phtalaldehyd in verdünntem Alkohol nur theilweise reducirend; der grösste Theil des Aldehyds bildet mit dem entstandenen Alkali das Natronsalz der Phtalaldehydsäure, das von dem Amalgam nicht weiter angegriffen wird. Hält man dagegen die Flüssigkeit durch Zusatz von Essig- oder verd. Schwefelsäure beständig sauer, so wird die Reduction vollständig und verläuft so rasch, dass Abkühlen nöthig wird. Nach Beendigung der Reaction wird mit Aether extrahirt, Aether sammt einem Theil des Alkohols abdestillirt und die alkoholische Lösung des Reductionsproductes der Krystallisation überlassen. Es zeigen sich bald schöne, weisse Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt, leicht rein erhalten werden. Die Zahlen, welche die Analyse dieser Nadeln lieferte, stimmten jedoch nicht für den erwarteten Alkohol der Phtalsäure, sondern führten zu einer Formel, die 1 Atom Wasserstoff weniger enthält.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_8H_4 \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}$	$C_8H_9O_2$
C	69.90	70.05	69.57	70.08
H	6.80	6.64	7.25	6.57
O	—	—	23.18	23.35
			100.00	100.00

Die Formel dieses Reductionsproductes muss demnach verdoppelt werden = $C_{16}H_{18}O_4$, woraus sich dann folgende Constitution ergibt:



Für die Richtigkeit dieser Formel spricht deutlich das Verhalten des Körpers bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali: man erhält neben Phtalsäure eine Säure, die in Zusammensetzung und allen ihren Eigenschaften mit der von Ador beschriebenen Diphtalylsäure übereinstimmt.



Das gleichzeitige Auftreten von Phtalsäure erklärt sich leicht aus dem Verhalten der Diphtalylsäure gegen Oxydationsmittel.

Während sich also bei der Reduction die eine Seitenkette des Phtalylaldehyds wie ein normales Aldehydradical verhält und ein primäres Alkoholradical liefert, verhält sich die andere wie das Radical eines Ketons und verankert bei der Reduction 2 Moleküle des Aldehyds zu einem Pinakon.

Das Phtalylpinakon bildet schöne, weisse Nadeln, die bei 197° schmelzen. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Chloroform.

Das Phtalylpinakon ist jedoch nicht das einzige Reductionsprodukt des Aldehyds mit Natriamalgam; nur etwa der 10. Theil des angewandten Aldehyds wird in dieser krystallisirten Form erhalten, der übrige grösste Theil bildet ein in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser sehr leicht lösliche zähflüssige Masse, die beim Trocknen über Schwefelsäure allmählig fester, in gelinder Wärme hornartig wird. Nach vielen vergeblichen Krystallisationsversuchen wurde dieselbe in kochendem Wasser gelöst, von ungelöstem Harz abfiltrirt und die in der Kälte wieder ausgeschiedene ölige Masse nochmals in derselben Weise behandelt. Der jetzt nur noch schwach gelbliche über Schwefelsäure getrocknete Syrup gab überraschender Weise bei der Analyse Zahlen, die bequem zu der Formel eines Aldehydalkohols der Phtalsäure führen.

Gefunden.	Berechnet für	$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2OH \\ \diagdown COH \end{matrix}$
C	70.62	70.59
H	6.16	5.89
O	—	23.52
		<hr/> 100.00.

Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali liefert dieser Körper wieder Phtalsäure.

Verhalten gegen Ammoniak und Schwefelammonium. Wässriges Ammoniak löst den Phtalaldehyd allmählig zu dem Ammoniaksalz der Phtalaldehydsäure; auf die alkoholische und ätherische Lösung wirkt Ammoniak gar nicht ein; ebenso verhält sich Schwefelammonium. Selbst im zugeschmolzenen Rohre auf 220° erhitzt hatten Ammoniak und Schwefelammonium, beide in alkoholischer Lösung, noch nicht eingewirkt; erst als die Temperatur einige Stunden auf 240° erhalten wurde, war der Inhalt des mit alkoholischen Schwefelammonium beschickten Rohres nach dem Erkalten mit einem Gewirre langer, fadenförmiger Krystalle erfüllt. Der neue Körper ist so gut wie unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff; in kochendem Eisessig gelöst, krystallisirt er daraus beim Erkalten in feinen, meist sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 260° noch nicht schmelzen. Eine Analyse dieses Körpers liegt noch nicht vor.

Alkoholisches Ammoniak hatte auch bei 240° noch nicht auf Phtalaldehyd eingewirkt.

Verhalten gegen Anilin. Von allen übrigen allgemeinen Reactionen hat bei dem Phtalaldehyd bis jetzt nur noch das von Schiff entdeckte Verhalten der Aldehyde gegen Anilin, den Aldehydsauerstoff gegen den Anilinrest C_6H_5N auszutauschen, zu einem Resultat geführt. Doch findet auch hier eine Reaction erst über dem Siedepunkte des Anilins statt, während sie bei den übrigen Aldehyden schon grösstentheils in der Kälte eintritt.

Man erhitzt Phtalaldehyd mit Anilin einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200—220°. Die entstandene Verbindung bleibt auch nach dem Erkalten in dem überschüssigen Anilin gelöst. Auf Zusatz verdünnter Salzsäure werden dann glänzende Krystallfitter gefällt, die, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt, in schönen Blättchen erhalten werden.

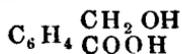
Nach der Analyse ist auch hier wieder nur eine Seitenkette als Aldehydgruppe aufgetreten:

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} CH \cdot NC_6H_5 \\ COH \end{matrix}$.
C	80.30	80.38
H	5.27	5.27
N	—	6.70
O	—	7.65
		<hr/> 100.00.

Die Anilinverbindung des Phtalaldehyds krystallisirt aus heissem Alkohol in sehr schönen, silberglänzenden Blättchen, die von Spuren anhaftenden Anilins leicht etwas violett gefärbt erscheinen. Der Körper ist sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Aether, leicht in Benzol und Chloroform. Er schmilzt bei 160°.

Durch Kochen mit conc. Alkalien oder Säuren wird er nicht wieder zerlegt.

Vielleicht gelingt es in diesem Körper die noch freie Seitenkette in die Carboxylgruppe überzuführen, in der andern durch Elimination des Anilinrestes die Aldehydgruppe zu regeneriren, diese dann zu reduciren und auf diese Weise zu der oben erwähnten mit der Phtalaldehydsäure isomeren Säure



zu gelangen.

Die weitere Untersuchung wird fortgesetzt.