

### 338. S. Gabriel: Condensationsproducte aus Phtalsäureanhydrid.

[II. Mittheilung.]

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLL.)

[Vorgetragen vom Verfasser am 12. Mai.]

#### I. Phtalsäureanhydrid und Acetessigäther.

In einer früheren Abhandlung (diese Ber. XIV, 926) habe ich bereits kurz mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid (200 g) auf Acetessigäther (200 g) bei Gegenwart von trockenem Natriumacetat (20 g) zwei krystallisirte Verbindungen entstehen. Zur Gewinnung derselben wird das erwähnte Gemisch in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben auf 130—150° im Oelbade erhitzt; dabei entweichen bedeutende Mengen von Kohlensäure und niedrig siedenden Flüssigkeiten. Der Kolbeninhalt färbt sich anfangs violett später dunkelbraunroth und nimmt schliesslich durch Abscheidung gelber Krystalle breiige Beschaffenheit an. Nach Verlauf von 2—3 Stunden wird das Reactionsproduct vor völligem Erkalten mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol vermischt und nach dem Abkühlen filtrirt. Auf dem Filter verbleibt nach völligem Auswaschen mit Alkohol eine citronengelbe, seidenglänzende Krystallmasse (32—36 g). Trägt man selbige in siedenden Eisessig ein und filtrirt heiss, so bleibt auf dem Filter Tri-*o*-benzoylenbenzol,  $C_6^{VI}[C_6H_4 \cdot CO]_2$  (2—8 g), zurück, und aus dem Filtrate scheidet sich während des Erkaltes ein ebenfalls gelber Körper (22—25 g) aus, welcher in feinen Nadeln krystallisirt, bei 209—211° schmilzt und den Analysen zufolge durch die Formel  $C_{12}H_8O_2$ :

	Gefunden		Berechnet
C	78.26	78.39	78.26 pCt.
H	4.49	4.40	4.35 »

gegeben werden konnte. Diese Formel durfte begreiflicher Weise nicht als eine endgültige betrachtet werden, da es damals nicht gelungen war, Derivate des Körpers zu gewinnen. Ich habe die Untersuchung der Verbindung wieder aufgenommen und theile die bisher erhaltenen Resultate im Folgenden mit.

Dass die Verbindung in der That der Formel  $C_{12}H_8O_2$  oder einem Multiplum derselben entspricht, zeigt der durch Einwirkung der Salpetersäure gebildete Körper.

Trägt man 1.5 g der bei 209—211° schmelzenden Verbindung in 30 g rothe, rauchende Salpetersäure ein und giesst die Lösung in Wasser, so erhält man eine braungelbe Fällung, welche nach dem Auskochen mit Eisessig und Lösen mit siedendem Nitrobenzol in feinen, bräunlich-

gelben, zu Gruppen vereinten Nadeln anschießt, die in siedendem Eisessig wenig löslich, über 280° schmelzen. Die Analysen ergaben, dass sich das Nitroproduct durch die Formel  $C_{12}H_7O_2 \cdot NO_2$  ausdrücken lässt:

	Ber. für $C_{12}H_7NO_4$	Gefunden
C	62.88	62.88 pCt.
H	3.06	3.23 »
N	6.11	6.39 »

Die Formeln des Nitroproductes sowie des Ausgangsmaterials müssen jedoch verdoppelt werden, wie das Verhalten des letzteren gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphor erwies.

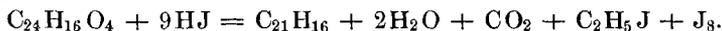
Wird 1 Theil der bei 209—211° schmelzenden Verbindung mit 7 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und 1 Theil rothen Phosphors 3 Stunden auf 170—175° erhitzt, so findet sich im Rohr eine braunrothe, starre Masse, welche aus dem überschüssigen Phosphor besteht, der von farblosen Krystallen durchsetzt ist. Zur Isolirung der letzteren wird die Masse von anhaftender Jodwasserstoffsäure durch Waschen mit Wasser befreit, dann getrocknet, in siedenden Eisessig eingetragen und die Lösung heiss filtrirt, wobei der rothe Phosphor auf dem Filter bleibt. Das Filtrat scheidet während des Erkaltes lange, vollkommen farblose Krystalle (0.6 g) aus, welche bei 173° schmelzen und der Analyse zufolge die Formel  $C_{21}H_{16}$  besitzen:

	Ber. für $C_{21}H_{16}$	Gefunden
C	94.03	93.79 pCt.
H	5.97	6.17 »

Dieser Kohlenwasserstoff, dessen Abkömmlinge in der nächst folgenden Abhandlung besprochen werden, und für welchen die Bezeichnung.

#### Phtalacen, $C_{21}H_{16}$ ,

gewählt ist, weil er von einem Derivat der Phtalsäure und des Acetessigäthers stammt, löst sich nur mässig in heissem Eisessig, noch schwieriger in heissem Alkohol. Um seine Bildung aus der gelben Substanz, welche bisher durch Formel  $C_{12}H_8O_2$  gegeben wurde, zu verstehen, muss man die Formel derselben verdoppeln zu  $C_{24}H_{16}O_4$ . Ueber den Verbleib der 3 Kohlenstoffatome bei der Entstehung des 21 Atome Kohlenstoff enthaltenden Phtalacens aus  $C_{24}H_{16}O_4$  giebt die folgende Gleichung Rechenschaft:



Die Verbindung  $C_{24}H_{16}O_4$  konnte hiernach als der Aethyläther einer Carbonsäure, d. h. als  $C_{21}H_{11}O_2 \cdot COOC_2H_5$  aufgefasst werden; wird der Complex  $C_{21}H_{12}O_2$ , welcher sich als Phtalacen darstellt, in welchem 4 Wasserstoffatome durch 2 Atome Sauerstoff ersetzt sind,

mit Phtalaccon bezeichnet, so erhält die Verbindung  $C_{24}H_{16}O_4$  den Namen:

Phtalacconcarbonsäureäther,  $C_{21}H_{11}O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

Die oben erwähnte Bildungsgleichung des Phtalacens findet nun durch die Untersuchung der bei der Reaction auftretenden Nebenproducte erwünschte Bestätigung: zunächst entweicht nämlich beim Oeffnen der Digestionsröhren eine erhebliche Menge Kohlensäure, und wenn man den Röhreninhalt im Wasserbad erhitzt, so destillirt eine jodhaltige Flüssigkeit ab, welche sich durch ihren Geruch und Siedepunkt unzweifelhaft als Jodäthyl zu erkennen giebt.

Nachdem durch die Untersuchung mehrerer Abkömmlinge des Phtalacens (siehe die folgende Abhandlung) die Molekularformel des Kohlenwasserstoffs mit Sicherheit ermittelt war, wurden Versuche an- gestellt, die in der Verbindung  $C_{24}H_{16}O_4$ , Phtalacconcarbonsäureäther, angenommene Phtalacconcarbonsäure zu isoliren. Zu dem Ende erhitzte man den genannten Aether 4 Stunden mit rauchender Salzsäure auf etwa  $250^{\circ}$ . Die Digestionsröhren öffneten sich nach dem Erkalten unter Druck, und es entwich ein mit grünesäumter Flamme brennendes Gas, offenbar Chloräthyl. Ausserdem war aber auch Kohlensäure abgespalten worden, was auf einen weitergehenden Zerfall des Aethers hindeutete. Das in der Salzsäure schwimmende graubraune, glasige Reactionsproduct lieferte, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, haarfeine, gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt (anfänglich  $270-275^{\circ}$ ) durch wiederholtes Umkrystallisiren langsam und stetig stieg, so dass bei den geringen Mengen des schwer zu beschaffenden Materials an eine gründliche Reinigung des offenbar vorliegenden Gemisches nicht zu denken war. Günstigere Resultate wurden erzielt, als statt der Salzsäure Schwefelsäure zur Spaltung des Aethers in Anwendung gebracht wurde.

Trägt man Phtalacconcarbonsäureäther in concentrirte Schwefelsäure (40 Theile) ein, so entsteht eine blutrothe Lösung; selbige wird  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wodurch eine citronengelbe Fällung sich abscheidet, welche man wie folgt zur Analyse reinigt.

Die Fällung wird in siedendem Alkohol gelöst, aus dem sie sich nach längerem Stehen in Form eines aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Breies abscheidet. Darnach wird sie aus siedendem Eisessig umkrystallisirt und schliesslich nochmals in siedendem Alkohol gelöst. Versetzt man nun die kochende, alkoholische Lösung mit heissem (klarem) alkoholischen Kali, so erstarrt sie sofort zu einem Brei feiner gelber Nadeln, welche abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und bei  $110^{\circ}$  bis zum constanten Gewicht getrocknet wurden. Die Analysen ergaben:

Ber. für $C_{22}H_{13}KO_5$		Gefunden
C	66.65	66.32 pCt.
H	3.28	3.34 »
K	9.87	9.99 »

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf

Phtalacarbonensaures Kalium,  $C_{21}H_{11}O_2 \cdot CO_2K + H_2O$ .

In analoger Weise lässt sich das Natriumsalz,  $C_{21}H_{11}O_2 \cdot CO_2Na + H_2O$ , bereiten, welches dem Kaliumsalz völlig gleicht und dessen Analyse hier Platz finden möge:

Ber. für $C_{22}H_{13}NaO_5$		Gefunden
C	69.47	68.67 pCt.
H	3.42	3.74 »
Na	6.05	6.64 »

Das Natriumsalz war durch Zusatz von viel siedendem Alkohol zunächst wieder in Lösung gebracht worden und hatte sich darnach während des Erkaltes in feinen, goldgelben Nadeln abgeschieden. Der etwas zu hohe Natrium- und zu niedrige Kohlenstoffgehalt ist gewiss durch geringe Verunreinigung mit Natriumcarbonat bedingt, welches sich durch Absorption von Kohlensäure während des Erkaltes der Lösung gebildet haben konnte.

Die aus den Alkalisalzen durch Zusatz von Salzsäure abgeschiedene und aus Eisessig umkrystallisirte

Phtalacarbonensäure,  $C_{21}H_{11}O_2 \cdot COOH$ ,

zeigte bei der Analyse genau mit der Theorie übereinstimmende Zahlen:

Ber. für $C_{22}H_{13}O_4$		Gefunden
C	77.65	77.62 pCt.
H	3.53	3.62 »

Die Säure bildet gelbe, mikroskopische Nadelchen, welche bei  $280-281.5^{\circ}$  schmelzen, mässig in heissem Alkohol, noch weniger in heissem Eisessig löslich sind; wenn man die Säure in viel Wasser vertheilt und sehr wenig Ammoniak oder fixes Alkali hinzusetzt, so geht sie, besonders durch Erwärmen, mit gelber Farbe in Lösung, doch scheidet sich auf Zusatz von mehr Base das Salz der Säure aus dieser Lösung wieder aus.

Das Ammoniaksalz besitzt ebenfalls gelbe Farbe und giebt beim Trocknen Ammoniak ab. In einer Probe desselben wurden daher nur 1.91 pCt. Stickstoff gefunden.

Um die Function der Sauerstoffatome in dem Phtalacarbon genannten Complex zu ermitteln, wurden die Phtalacarbonensäure sowie ihr Aether gegen Zinkstaub und gegen Hydroxylamin geprüft. Die im Folgenden beschriebenen Versuche machen es höchst wahrscheinlich,

dass beide Sauerstoffatome an je einem Kohlenstoffatom mit doppelter Bindung haften, d. h. dass zwei Carbonyle (CO) im Phtalaccon vorhanden sind.

Phtalacconcarbonsäureäther und Zinkstaub. Wenn man 2 g des Aethers in 40 g siedenden Eisessigs löst, die Lösung auf das Wasserbad stellt, Zinkstaub zusetzt und etwa 5 Minuten unter wiederholtem Schütteln digerirt, so entfärbt sich die über dem Zink stehende Flüssigkeit fast vollständig und scheidet nach dem Filtriren und 12 stündigem Stehen ein fast farbloses, schwach gelbliches Krystallpulver ab; selbiges wird zunächst mit Eisessig, dann zur Entfernung etwa anhaftenden Zinkacetats mit siedendem Wasser ausgewaschen; aus den Filtraten lassen sich durch Wasserzusatz harzige oder flockige Substanzen ausfällen, deren Menge mit der Dauer der Reduction und mit der Temperatur während derselben wächst. Die weissen Krystalle schmelzen bei 211—213° und gaben bei der Analyse folgende Resultate:

	Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	77.42	77.77	77.98 pCt.
H	5.36	5.57	5.54 »

Auf je ein Sauerstoffatom des Phtalaccons scheinen demnach je 2 Atome Wasserstoff fixirt worden, d. h. die Gruppen CO in die Gruppe CH.OH übergegangen zu sein. Die Verbindung C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> wäre demnach als

Hydrophthalacconcarbonsäureäther, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>(OH)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
zu bezeichnen.

Dieser Aether zeigt ein eigenthümliches Verhalten beim Eindampfen mit Alkalilauge; er verwandelt sich dabei in ein dunkles Harz, welches mit heissem Wasser digerirt eine prächtig indigblaue Lösung giebt, während gelbe Krystalle zurückbleiben. Ich gedenke später auf diese Reaction zurück zu kommen.

Phtalacconcarbonsäureäther und Hydroxylamin. Wird 1 Theil des ersteren mit 0.5 Theilen salzsauren Hydroxylamins, ca. 20 cem Alkohols und wenigen Tropfen Salzsäure 3 Stunden auf etwa 180° erhitzt, der Rohrinhalt — eine von Krystallen durchsetzte Flüssigkeit — auf dem Wasserbad eingedampft, mit Wasser vom überschüssigen Hydroxylaminsalz befreit, mit Natronlauge versetzt, über freiem Feuer stark eingeeengt und dann Wasser hinzugefügt, so geht das auf der Lauge schwimmende, braune Harz grossentheils mit gelbrother Farbe in Lösung. Filtrirt man letztere und übersättigt sie mit Salzsäure, so entsteht eine anfangs schleimige, bald pulverige Fällung. Dieselbe wird mit siedendem Alkohol, worin sie schwerlöslich, aufgenommen und die heisse Lösung mit  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  Volumen siedenden Wassers

versetzt; beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 263—264° schmelzen. In kochende gewöhnliche Alkalilauge eingetragen lösen sie sich nicht; erst wenn man eindampft, verwandeln sich die Krystalle schliesslich in ein braunrothes Oel, welches mit Wasser wiederum eine klare, gelbrothe Lösung giebt, die auf Säurezusatz die ursprüngliche, bei 263—264° schmelzende Substanz abscheidet und auch schon beim Stehen an der Luft — durch Anziehung von Kohlensäure — sich trübt. Die Elementaranalyse lieferte die folgenden Werthe:

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_4N_2$	Gefunden
C	72.36	72.49 pCt.
H	4.52	4.69 »
N	7.04	7.15 »

Die neue Substanz ist mithin folgender Gleichung gemäss entstanden:  $C_{21}H_{11}O_2 \cdot CO_2 C_2H_5 + 2NH_3O - 2H_2O = C_{21}H_{11}(NOH)_2 \cdot CO_2 C_2H_5 = C_{24}H_{18}N_2O_4$  und würde demnach als

#### Dioximidophtalacencarbonsäureäther

aufzufassen sein.

Das nunmehr zu schildernde Verhalten der freien Phtalacensäure gegen Zinkstaub sowie gegen Hydroxylamin stellt sich demjenigen des Säureäthers völlig an die Seite und lässt also erkennen, dass während der Verseifung des Aethers durch concentrirte Schwefelsäure die Lagerung der Sauerstoffatome offenbar keine Aenderung erfahren hat.

Phtalacencarbonsäure und Zinkstaub. Rohe Phtalacencarbonsäure wird mit Wasser und überschüssiger Natronlauge übergossen, erhitzt und die von ausgeschiedenem Natriumsalz erfüllte Flüssigkeit unter Zusatz von Zinkstaub und häufigem Umschütteln so lange gekocht, bis die Gelbfärbung fast völlig verschwunden ist, was eventuell durch Zusatz von mehr Alkali beschleunigt werden kann. Filtrirt man nun vom Zinkstaub ab und übersättigt das Filtrat heiss mit Salzsäure, so fällt ein weisser, pulveriger Niederschlag, welcher getrocknet eine kreideartige Masse bildet. Letztere wird in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung auf ein kleines Volumen eingeeengt, mit dem doppelten Volumen Eisessig versetzt und alsdann vorsichtig so weit eingedampft, bis sich körnig-flockige Massen abscheiden; dieselben vermehren sich noch während des Erkaltes, werden mit Eisessig abgewaschen und bestehen aus mikroskopischen, farblosen Nadeln, welche oberhalb 280° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_4$	Gefunden
C	76.74	75.81 pCt.
H	4.65	5.08 »

Die gefundene Kohlenstoffzahl bleibt hinter der für

Hydrophthalacconcarbonsäure,  $C_{21}H_{13}(OH)_2CO_2H$ , berechneten allerdings um fast 1 pCt. zurück, was wohl einem geringen Aschengehalt (Zink) der Verbindung zugeschrieben werden darf; eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren erschien aber unthunlich, weil dabei ein grosser Theil der Substanz in amorphe Massen übergeht. Ein nicht viel besseres Resultat lieferte die Analyse des Silbersalzes, welches sich in Nadelgruppen abscheidet, wenn man eine siedende Lösung der Säure in Ammoniak — der Ueberschuss desselben ist durch Kochen zu verjagen — mit heisser Silbernitratlösung versetzt und dann erkalten lässt:

Ber. für $C_{22}H_{15}O_4Ag$	Gefunden
Silber 23.95	23.47 pCt.

Befriedigendere analytische Daten gab dagegen das durch Einwirkung von

Phtalacconcarbonsäure auf Hydroxylamin entstehende Produkt. Selbiges wird gewonnen, wenn man 1 Theil der Säure und 0.5 Theile Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure 2 Stunden auf  $180^\circ$  erhitzt; der Rohrinhalt wird eingedampft, mit Wasser abgewaschen, mit heissem Alkohol, worin er leicht löslich, aufgenommen, dann mit Eisessig, worin er schwerlöslich, versetzt und die Lösung gekocht, bis nur noch Eisessigdämpfe entweichen. Die Flüssigkeit setzt während des Erkalten bräunlich-gelbe, derbe, zu Gruppen vereinte Nadeln ab, welche bei  $272\text{--}273^\circ$  nach vorangehender Bräunung unter Schäumen schmelzen.

Der Körper ist

Dioximidophthalacconcarbonsäure,  $C_{21}H_{11}(NOH)_2 \cdot COOH$ .

Ber. für $C_{23}H_{14}N_2O_4$	Gefunden
C 71.35	71.30 pCt.
H 3.78	3.92 »
N 7.57	7.40 »

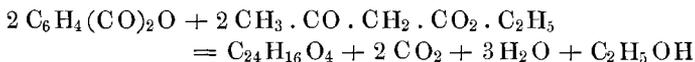
Die Säure giebt mit Natronlauge eine gelbe Lösung, welche durch überschüssiges Alkali nicht gefällt wird (Unterschied von der Phtalacconcarbonsäure).

Es wäre verfrüht, aus dem im Vorangehenden geschilderten Verhalten der Phtalacconcarbonsäure resp. ihres Aethers weitere Schlüsse zu ziehen auf die Constitution des Phtalaccons; nur soviel liesse sich allenfalls behaupten, dass die beiden Carbonyle des Phtalaccons in directer Bindung mit einander stehen, da beide durch Hydroxylamin in die Gruppen  $C(NOH)$  verwandelt werden: denn nach V. Meyer<sup>1)</sup> reagieren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 819.

alle diejenigen Doppelketone, in welchen die beiden CO-gruppen durch andere Complexe von einander getrennt sind (wie z. B. im Anthrachinon), nur mit einem Molekül Hydroxylamin.

Auch die Bildungsweise des Phtalacconcarbonsäureäthers aus Phtalsäureanhydrid und Acetessigäther, welche z. B. in der Gleichung:



einen Ausdruck findet, bleibt noch ungewiss bis zur Ermittlung der Constitution des Phtalaccons, resp. Phtalacens. Die Aufstellung einer Bildungsgleichung ist ferner dadurch erschwert, dass die Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf Acetessigäther sehr complex verläuft; denn abgesehen vom Phtalacconcarbonsäureäther und vom Tribenzoylenbenzol entstehen nicht unbeträchtliche Mengen anderer Producte, welche aus dem alkoholischen Filtrat des Reactionsproductes (siehe Anfang der Abhandlung) auf Wasserzusatz in Form braunrother Schmierer ausfallen.

## II. Phtalsäureanhydrid und Malonsäureäther.

Die Einwirkung dieser beiden Substanzen hatte, wie bereits mitgetheilt (diese Berichte XIV, 925), zum Tribenzoylenbenzol und zu einer bei 217—219.5° schmelzenden, gelben, aus Alkohol oder Eisessig in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung geführt, welche den Analysen zufolge durch die Formel  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$  gegeben und vorläufig als Methyleneptalyl,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH}_2$ , bezeichnet worden war.

Bei den nunmehr angestellten Versuchen, diese Substanz behufs weiterer Untersuchung in grösseren Mengen zu gewinnen, gelang es nicht wieder, Körper von constantem Schmelzpunkt zu erzielen; selbiger schwankte zwischen 211—224°, und dem entsprechend gaben die Analysen, welche Hr. Dr. M. Herzberg mit den Producten verschiedener Darstellungen ausführte, sehr erheblich von einander abweichende Zahlen.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$	frühere Analysen		Gefunden neue Analysen				
		I.	II.	I.	II.	III.	IV.	V.
C	73.97	74.22	73.94	77.85	79.31	76.24	76.07	78.02 pCt.
H	4.11	4.68	4.41	5.20	5.50	4.48	4.72	5.29 »

Ich werde mich bemühen, die Ursache dieser Verschiedenheit der Resultate, welche auf der Darstellungsweise beruhen muss, aufzufinden.