

73. Emil Scherks: Ueber Hydrindonaphtencarbonsäure.

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

(Eingegangen am 12. Februar.)

Baeyer und Perkin haben vor etwa Jahresfrist¹⁾ durch Einwirkung des Orthoxylylenbromids auf Natriummalonsäureäther die Hydrindonaphtendicarbonsäure dargestellt, welche sie auf Grund ihrer Entstehungsweise als Dicarbonsäure eines naphtalinähnlichen Kohlenwasserstoffs des Hydrindonaphtens aufgefasst haben. Durch Abspaltung von Kohlensäure, die bei der trockenen Destillation der Dicarbonsäure erfolgt, erhielten sie daraus die Monocarbonsäure. Eine weitere Abspaltung von Kohlensäure konnte nicht erzielt werden, und ist es nicht gelungen, den Kohlenwasserstoff selbst zu isoliren.

Da bisher noch keine Derivate eines derartigen Kohlenwasserstoffes bekannt sind, bot das Studium der Hydrindonaphtencarbonsäure erhebliches Interesse dar, und ich habe auf Veranlassung des Herrn Professor Baeyer zunächst die Oxydation dieser Säure näher untersucht.

1. Darstellung der Hydrindonaphtenmonocarbonsäure.

Zur Darstellung dieser Säure habe ich mich statt des Malonsäureesters des billigeren Acetessigesters bedient, was für mich insofern noch vortheilhafter war, als ich so direkt die Monocarbonsäure erhielt, indem die Acetylgruppe bei der Verseifung des gebildeten Aethers abgespalten wird. Es ist dies insofern von Interesse, als Perkin bei den Tri- und Tetramethylenderivaten des Acetessigäthers eine derartige Spaltung nicht beobachtet hat.

Zu einer frisch bereiteten noch lauwarmen Lösung von 2 Atomen Natrium in der achtfachen Menge Alkohol setzt man erst die dreifache Menge absolut trockenen Aether, dann die einem Molekül entsprechende Gewichtsmenge Acetessigäther und schliesslich 1 Molekül Xylylenbromid (in der fünffachen Menge Aether gelöst) hinzu. Die Reaktion vollzieht sich alsbald, die Flüssigkeit trübt sich und es scheidet sich reichlich ein weisser feinkörniger Niederschlag ab. Während bei Anwendung von Malonsäureester sich das Reaktionsgemisch stark erwärmt, so zwar, dass der Aether ins Sieden geräth, verläuft die Reaktion in diesem Falle ohne merkliche Erwärmung. Bei der mehrfach wiederholten Darstellung habe ich 20—40 Gramm Xylylenbromid auf einmal in Anwendung gebracht. Man lässt einige Stunden stehen,

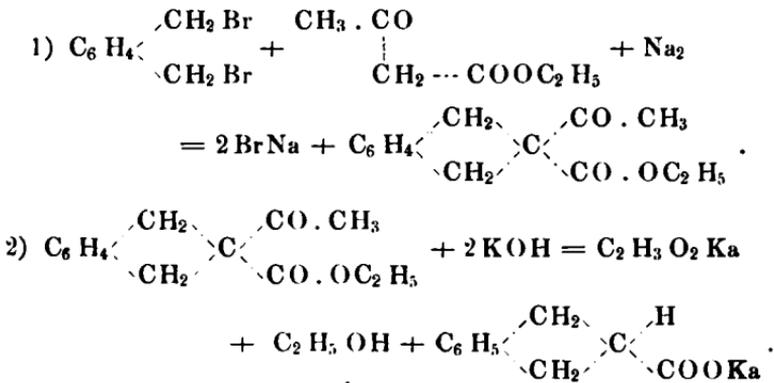
¹⁾ Baeyer und W. H. Perkin jr., diese Berichte XVII, 122.

destillirt den Aether ab und verseift mit alkoholischem Kali. Die Verseifung erfordert etwas mehr Zeit als bei Anwendung des Malonsäureester, und man muss etwa 1 Stunde im Wasserbade erhitzen. Eine kleine Menge Oel, welche verursacht, dass sich die Flüssigkeit auf Zusatz von viel Wasser trübt, bleibt auch dann noch zurück, doch ist dieselbe unbedeutend. Schliesslich wird der Alkohol abdestillirt, und die letzten Reste desselben in einer offenen Schale auf dem Wasserbade verjagt. Die meist etwas dunkel gefärbte Masse wird mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Schwefelsäure angesäuert. Die neue Säure scheidet sich flockig und meist noch etwas gelb gefärbt ab. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin sie schwer löslich ist, erhält man sie ganz weiss und rein.

Der Schmelzpunkt wurde zu 130° gefunden, gleichwie bei der aus Malonsäureester erhaltenen Säure.

Die Ausbeute bleibt hinter der aus Malonsäureester etwas zurück, beträgt aber immerhin 50—60 pCt. der theoretischen.

Die Bildung der Säure erfolgt wahrscheinlich nach den folgenden Gleichungen:



2. Oxydation der Hydrindonaphtencarbonsäure.

Die Säure wird in einem grossen Ueberschuss von Natronlauge gelöst, im Wasserbad erwärmt und nun Kaliumpermanganat in concentrirter Lösung so lange zugesetzt, bis eine neu hinzugefügte Menge auch nach längerem Erwärmen nicht mehr entfärbt wird. Für 5 g Säure wurden etwa 20 g Permanganat verbraucht. Ein etwaiger Ueberschuss an Permanganat wird durch wenige Tropfen Alkohol zerstört, die alkalische Flüssigkeit filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten einen stark sauren Syrup, der über Schwefelsäure im Vacuum bald krystallinisch erstarrt.

Bei der Oxydation bildet sich neben der hauptsächlich und in grosser Menge entstehenden neuen Säure eine kleine Menge Phtalsäure (die an ihrem Schmelzpunkt und der Bildung von Phtalsäureanhydrid erkannt wurde), welche beseitigt wird, indem man die erstarrte Masse in wenig kaltem Wasser löst, von der ungelöst gebliebenen Phtalsäure abfiltrirt und nun wieder erstarren lässt. Da die Säure selbst schwer rein und trocken zu erhalten ist, wurde zunächst das Baryumsalz analysirt. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt daraus in schön ausgebildeten, sechsseitigen, wasserhellen Tafeln.

Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser. Die Formel



verlangt 9.86 pCt. Wasser, während das untersuchte Salz beim Trocknen zwischen 100—120° 9.42 pCt. verlor.

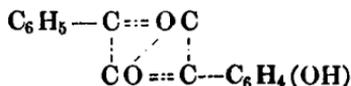
Die Baryumbestimmung ergab:

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}(\text{COO})_2\text{Ba}$	
41.64	41.24 pCt.

Eine Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure lieferte folgende Zahlen:

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$	
$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{CO} \\ \vdots \\ \text{COOH} \end{array}$	
C 55.66	54.86 pCt.
H 3.09	3.12 „

Die HHrn. Zincke und Breuer erhielten jüngst¹⁾ durch Oxydation des aus Styrolenalkohol (resp. aus dem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$) erhaltenen Oxychinons



durch Oxydation mit Permanganat eine Säure, der sie ebenfalls die Constitution $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{COOH}) \text{---} (\text{CO} \text{---} \text{COOH})$ zuschreiben, ohne sich jedoch eingehender mit derselben zu befassen. In der That scheint aber die Säure — wenn auch kleine Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften obwalten — mit der von mir dargestellten identisch zu sein. Die Eigenschaften des Baryumsalzes insbesondere stimmen mit meinen Beobachtungen vollkommen überein. Die von mir erhaltene Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, wie es auch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 54.

Zincke und Breuer für die Ihrige angeben, nur geben die Letzteren an, dass die Säure erst nach monatelangem Stehen im Vacuum erstarrte, während bei mir wenige Tage genügten. Ferner fand ich den Schmelzpunkt zu 138—140, während Zincke und Breuer 177—197° angeben (insofern kein Druckfehler vorliegt). In Chloroform ist die Säure schwer löslich, bleibt jedoch beim Verdunsten des Lösungsmittels als Oel zurück.

Beim Erhitzen der Säure konnte auch ich die Bildung von Phtalsäureanhydrid constatiren. Es bildet sich nämlich, wenn die Säure in einem Röhrchen erhitzt wird, ein Sublimat von feinen weissen Nadeln, die bei 128° schmelzen. Löst man dieselben in Wasser und lässt krystallisiren, so erhält man einen Körper, der bei 184° schmilzt und dabei ebenfalls ein Sublimat liefert, welches bei 128° schmilzt. Es ist also Phtalsäure resp. Phtalsäureanhydrid.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Ausbeute an der neuen Säure nahezu quantitativ genannt werden kann.

3. Reduktion der Orthocarbonsäure der Phenylglyoxyssäure. Phtalidcarbonsäure.

Nach den Erfahrungen, welche man über das Verhalten der Phenylglyoxyssäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam gemacht hat, konnte man erwarten, dass die Carbonsäure derselben in gleicher Weise behandelt, die Carbonsäure der Mandelsäure liefern werde. Dies ist nun auch der Fall; indessen ist die Mandelsäure in Folge der Neigung, ein inneres Anhydrid, die Phtalidcarbonsäure, zu bilden, so unbeständig, dass auf ihre Isolirung vorläufig verzichtet wurde.

Zur Reduktion werden 2—3 g Orthocarbonphenylglyoxyssäure in wenig Wasser gelöst, ein grosser Ueberschuss von vierprocentigem Natriumamalgam zugesetzt und über Nacht stehen gelassen. Hierauf wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zur vollständigen Umwandlung in Phtalidcarbonsäure etwa eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Ist die Lösung nicht allzu verdünnt, dann scheidet sich schon jetzt die Phtalidcarbonsäure in feinen Blättchen ab. Es wird mit Aether ausgeschüttelt, von welchem die Säure sehr leicht aufgenommen wird, so dass 2—3 maliges Ausschütteln genügt, um der Lösung die ganze Menge Phtalidcarbonsäure zu entziehen.

Das ätherische Extrakt hinterlässt beim Verdunsten einen Syrup, der nach wenig Augenblicken zu krystallisiren anfängt und bald ganz erstarrt. In Chloroform und Wasser ist die Säure leicht löslich und wird aus beiden Lösungsmitteln in schönen seideglänzenden Blättchen erhalten. Erwähnenswerth und charakteristisch für die neue Säure ist die grosse Leichtigkeit, mit der sie aus Wasser krystallisirt, trotz-

dem sie darin ziemlich leicht löslich ist. Löst man 1 Theil Säure in etwa 10 Theilen heissem Wasser auf und lässt erkalten, so verstreicht kaum eine Viertelstunde bis zum Beginn der Krystallisation. Der Schmelzpunkt der mehrfach aus Chloroform oder Wasser umkrystallisirten Säure wurde zu 149.5° (uncorr.) bestimmt.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Berechnet für die Formel:

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \\ \quad \quad \\ \text{CH} \text{ --- } \text{O} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$		Gefunden	
		I.	II.
C	60.67	60.69	60.58 pCt.
H	3.37	3.60	3.42 »

Wird Phtalidcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so bleibt sie bis 180° unverändert. Bei dieser Temperatur beginnt eine lebhaft Kohlensäureentwicklung. Nachdem dieselbe aufgehört hat, lässt man erkalten, wobei der Inhalt des Destillationsgefäßes vollkommen erstarrt. Man übergießt nun mit siedendem Wasser, in welchem der Körper erst schmilzt und sich nacher auflöst. Derselbe liess sich, wie es zu erwarten war, bald als Phtalid erkennen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt er in feinen Nadeln oder kleinen wasserhellen Tafeln, welche den von Kolbe und Wischin, dann von Hessert angegebenen Formen vollkommen ähnlich sind. Der Schmelzpunkt wurde gleichfalls übereinstimmend bei 73° gefunden. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

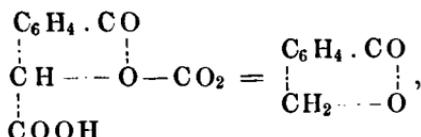
0.0935 Substanz geben 0.2436 CO₂ und 0.038 H₂O.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{ --- } \text{CO} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \text{ --- } \text{O} \end{array}$		Gefunden
C	71.64		71.23 pCt.
H	4.47		4.60 »

Die Zusammenstellung der Formeln der drei erhaltenen neuen Säuren macht den Zusammenhang derselben klar:

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \\ \quad \quad \\ \text{CH} \text{ --- } \text{O} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Orthocarbonsäure der Phenylglyoxylsäure,	Carbonmandelsäure,	Phtalidcarbonsäure.

Die Phtalidcarbonsäure geht durch einfache Kohlensäureabspaltung in Phtalid über,

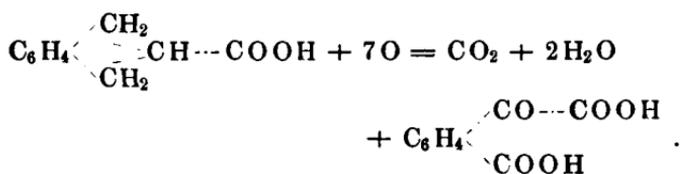


dessen Bildung wohl einen genügenden Beweis für die der Säure selbst zugeschriebene Constitution abgibt. Die Bildung der Phtalidcarbonsäure ist aber ihrerseits ein hinreichender Grund für die Annahme, dass die durch Oxydation der Hydrindonaphtencarbonsäure erhaltene Säure in der That als eine Orthocarbonsäure der Phenylglyoxylsäure aufgefasst werden muss.

Man sieht hieraus, dass bei dieser Oxydation durch Permanganat nicht, wie man nach Analogie der Chinolinderivate annehmen könnte, der Benzol-, sondern der 5gliedrige Ring unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppe gesprengt wird.

Ob diesem Vorgang nach Analogie der von Richard Meyer beobachteten Erscheinungen die Bildung einer Alkoholsäure durch Oxydation des tertiär gebundenen Kohlenstoffatoms vorhergeht, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Der Oxydationsvorgang selbst wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Es geht daraus das interessante Resultat hervor, dass bei Sprengung des fünfgliedrigen Ringes der Säure die Abspaltung eines, dem Ringe zugehörigen Kohlenstoffatoms nicht stattfindet, während bei der Oxydation des Naphtalins bekanntlich 2 Kohlenstoffatome unter Bildung von Phtalsäure eliminiert werden.