

Da wir in der Literatur keine detaillirten¹⁾ Angaben über die Dissociationsverhältnisse des Antimonpentachlorids finden konnten, so haben wir uns entschlossen, uns mit dem Studium dieser Frage eingehender zu beschäftigen.

Eine Discussion darüber, ob das Antimonpentachlorid unter niedrigem Druck in der That unzersetzt siedet, oder ob es eine Dissociation erfährt, behalten wir uns vor, bis wir die Dampfdichte des Antimonpentachlorids unter stark vermindertem Druck bestimmt haben. Sollte auch unter den von uns eingehaltenen Drucken kein wahres Sieden, sondern vielmehr eine Dissociation stattfinden, so wäre es auffallend, dass in dem gemischten Dampfe das Antimontrichlorid gasförmig existirt bei einer Temperatur, die niedriger liegt als sein Siedepunkt bei demselben Drucke.

Bonn, den 8. Juli.

418. Eug. Bamberger und M. Philip: Ueber das Pyren.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. zu München.]

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer ersten Mittheilung findet man den Nachweis, dass der bei Oxydation von Pyren oder Pyrenchinon durch Chromsäuremischung entstehende Körper $C_{15}H_8O_5$, welchen wir als Pyrensäure bezeichnet haben, eine zweibasische Säure ist, deren Carboxylgruppen sich an zwei unmittelbar mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen befinden, während das fünfte Sauerstoffatom einem Carbonyl angehört; die Pyrensäure wurde daher formulirt als $C_{12}H_6(CO) \begin{cases} COOH (1) \\ COOH (2) \end{cases}$.

Die Bindungsweise des Carbonyls in der Pyrensäure.

In Bezug auf die Function der Carbonylgruppe knüpfen sich mehrere Fragen an die Formel der Pyrensäure; zunächst die, ob dieselbe den Charakter einer Aldehyd- oder einer Ketonsäure zeigt.

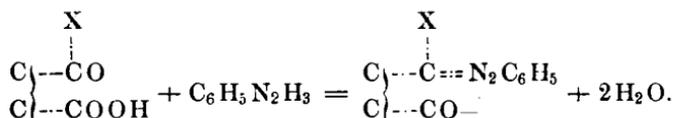
¹⁾ Die im Handwörterbuch der Chemie von Ladenburg in dem Artikel »Dissociation« (Band III, 396) von E. Wiedemann unter Antimonpentachlorid angeführten Dampfdichtebestimmungen beziehen sich nämlich nicht auf Antimonpentachlorid, sondern auf Phosphorpentachlorid. Die betreffenden Bestimmungen von Wurtz sind auch nicht unter vermindertem, sondern unter gewöhnlichem Atmosphärendruck ausgeführt, und unter p versteht Wurtz nicht den »niederen Druck«, sondern den Partialdruck (pression partielle) des Phosphorpentachloriddampfes.

Das Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, welche selbst bei anhaltendem Kochen keine Veränderung erleidet, macht die Annahme einer Aldehydgruppe in hohem Grade unwahrscheinlich; dies Resultat befindet sich in vollkommener Uebereinstimmung mit dem chemischen Charakter desjenigen Körpers, welcher durch Destillation der Pyrensäure mit gelöschtem Kalk gewonnen wurde; er destillirt dabei als krystallinisch erstarrendes Oel über, welches mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist in atlasglänzende, goldgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 141° verwandelt, die sich — wenn auch träge — mit Wasserdämpfen verflüchtigen.

Dieses Pyrenketon, wie wir die Substanz bezeichnen wollen, ist wahrscheinlich entsprechend der Formel $C_{12}H_8(CO)$ zusammengesetzt; wir konnten dieselbe wegen Mangel an Substanz bisher leider nicht analytisch begründen. Bestätigt sich die Formel, so ist es durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure aus der Pyrensäure hervorgegangen. Dieser Körper besitzt nun alle Charaktere eines Ketons ohne diejenigen eines Aldehyds: er vereinigt sich mit Phenylhydrazin und löst sich in Natriumbisulfit unter Bildung einer schön krystallisirenden Doppelverbindung, aus welcher Säuren das Keton regeneriren, zeigt jedoch weder die Fähigkeit der Silberreduction noch diejenige, durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung zu röthen.

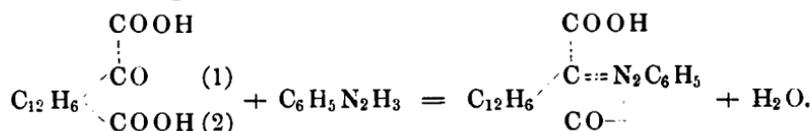
Die chemische Natur des Pyrenketons beweist zweierlei: nicht nur, dass die Pyrensäure zur Klasse der Ketonsäuren gehört, sondern gleichzeitig, dass ihre Ketongruppe keinesfalls die α -Stellung zu einem Carboxyl einnimmt, denn sonst hätte der durch Abspaltung der Kohlensäureelemente erzeugte Körper die Eigenschaften eines Aldehyds besitzen müssen.

Ein fernerer Beweis gegen die Annahme der directen Verknüpfung von Carbonyl mit Carboxyl bot sich uns in der Phenylhydrazinpyrensäure dar, deren Darstellungsweise bereits in der ersten Mittheilung angedeutet wurde. Roser zeigte im vorigen Jahre, dass die Reaction von Phenylhydrazin gegen Orthoketonsäuren nicht — wie sonst — unter Austritt eines, sondern zweier Moleküle Wasser erfolgt, indem ein Wasserstoffatom des primär aus dem Carbonyl gebildeten Atomcomplexes $C::N_2HC_6H_5$ mit dem Hydroxyl der benachbarten Säuregruppe spontan in Form von Wasser austritt, ein Vorgang, der sich allgemein durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

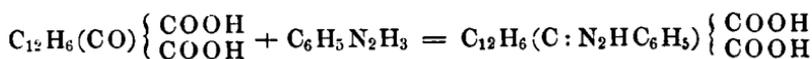


Man erkennt das Eigenthümliche dieser Reaction, welche kürzlich von Liebermann¹⁾ bei einer Aldehydsäure, der Opiansäure, bestätigt gefunden wurde, in der Verminderung der Basicität um eine Einheit; ist X gleich COOH, d. h. liegt eine zweibasische Orthoketonsäure vor, so wird dieselbe in Folge des eintretenden Phenylhydrazinrestes einbasisch.

Die Anwendung dieser Erfahrungen auf die Pyrensäure, $C_{12}H_6(CO) \begin{cases} COOH (1) \\ COOH (2) \end{cases}$, ergibt, dass ihr Phenylhydrazinderivat einbasisch sein musste, falls sich das Carbonyl in α -Stellung zu einem Carboxyl und in Folge dessen in Orthostellung zum anderen befand; die Einwirkung musste dann im Sinne folgender Zeichen erfolgen:



Thatsächlich aber drückt folgende Gleichung den Verlauf der Reaction aus:



denn die mit 2 Molekülen Wasser krystallisirende Pyrenphenylhydrazinsäure ist zweibasisch, ihre Formel, $C_{21}H_{14}N_2O_4 + 2H_2O$, und die ihres Baryumsalzes, $(C_{21}H_{12}N_2O_4)Ba$.²⁾ Man könnte den Einwand erheben, dass bei der Bildung des Baryumsalzes der ursprünglich durch Kohlenstoff-Stickstoffbindung erzeugte Atomring wieder gesprengt und in Folge dessen die Basicität der primär entstandenen Anhydridsäure um eine Einheit erhöht sei; allein die Darstellungsweise des Salzes, welches durch Versetzen einer neutralen Lösung von pyrenphenylhydrazinsäurem Natrium mit Chlorbaryum bereitet wurde, schliesst diese Annahme aus; hebt doch Roser gerade die Beständigkeit gegen Alkalien als Kriterium dieser Hydrazinringe hervor, durch welche sie sich wesentlich von den Lactonen und manchen inneren Amiden wie Isatin unterscheiden.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 351.

²⁾ Die Baryumbestimmungen stimmen allerdings schlecht zur angegebenen Formel, beweisen aber — und darauf kommt es hier nur an — dass die Pyrenphenylhydrazinsäure nicht einbasisch ist. Auch bei Titrationsversuchen, welche zum gleichen Zweck der Basicitätsbestimmung ausgeführt wurden, ergab sich eine Differenz von einigen Procenten vom berechneten Werth, obwohl auch diese Zahlen für die zweibasische Natur der Säure bestimmend sind. Die genannten Abweichungen erklären sich wohl aus einer beim Lösen der Säure in Alkalien stattfindenden Zersetzung: wenigstens war dabei stets ein unangenehmer Geruch zu bemerken.

Die jetzt bewiesene Thatsache, dass das Carbonyl der Pyrensäure zu keinem der beiden Carboxyle die α -Stellung einnimmt, haben wir in unserer ersten Mittheilung bereits als wahrscheinlich hingestellt, obwohl wir die von Homolka zur Identificirung von α -Ketonsäuren empfohlenen Reactionen auch bei der Pyrensäure — wenn auch in unvollkommener Weise — beobachten konnten. Da der diagnostische Werth dieser Reactionen dadurch in Frage gestellt erscheint, so wollen wir ausdrücklich hervorheben, dass derselbe für den Fall einer Ketomonocarbonsäure — vorausgesetzt, dass die Kohlensäureabspaltung leicht und bei nicht zu hoher Temperatur erfolgt — nicht angezweifelt werden darf; er ist jedoch ein nur bedingter, wenn als Untersuchungsobject eine mehrbasische Ketonsäure vorliegt; denn es ist sehr wohl möglich — und dieser Fall trifft gerade für die Pyrensäure zu — dass die Bildung eines grünen Farbstoffs mittelst Dimethylanilin und Chlorzink lediglich ihre Ursache in der Orthostellung zweier Carboxylgruppen hat, wie z. B. bei der Phtalsäure, und dass die gleichzeitig stattfindende Kohlensäureentwicklung ein nur accessorischer Vorgang ist, welcher — ohne mit der Farbstoffbildung in ursächlichem Zusammenhang zu stehen — in Folge der häufig an Polycarbonsäuren beobachteten Tendenz zur Kohlensäureabspaltung in der hohen Temperatur der Reaction eine befriedigende Erklärung findet.

Oxydationsproduct der Pyrensäure, $C_{14}H_8O_8$.

Die Auflösung des Atomcomplexes, $C_{12}H_6(CO)$, welcher in der Pyrensäure mit zwei Carboxylgruppen verbunden ist, gelingt auf dem Wege vorsichtig geleiteter Oxydation. Durch Einwirkung einer kalten, mässig verdünnten Permanganatlösung, verwandelt sich die goldgelbe Pyrensäure in eine farblose, in glitzernden Nadelchen ausfallende Säure, deren Zusammensetzung nach geeigneter Reinigung der Formel $C_{14}H_8O_8$ entsprechend gefunden wurde. Die Pyrensäure hat also durch die Oxydation eines ihrer 15 Kohlenstoffatome eingebüsst. Was bereits das Verschwinden der Farbe andeutet, wird durch das indifferente Verhalten des neuen Körpers gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin bewiesen: die Ketongruppe ist durch den Process der Oxydation als solche eliminirt worden.

In Uebereinstimmung damit zeigte sich, dass die 8 Sauerstoffatome der neuen Säure sämmtlich in der Form von Carboxylen functioniren; die Formel des Silbersalzes ist $C_{14}H_4Ag_4O_8$, diejenige des Baryumsalzes $C_{14}H_4Ba_2O_8$. Die Säure ist also vierbasisch und ihre

Formel $C_{14}H_8O_8$ daher aufzulösen zu $C_{10}H_4$ $\left. \begin{array}{l} COOH \\ COOH \\ COOH \\ COOH \end{array} \right\}$.

An Stelle der Frage nach der chemischen Natur der Atomgruppe $C_{12}H_6(CO)$ tritt nun die einfachere Aufgabe, den Complex $C_{10}H_4$ zu entschleiern, welcher in dem Oxydationsproduct der Pyrensäure mit vier Carboxylgruppen verknüpft ist.

Durch

Destillation der Säure $C_{14}H_8O_8$ mit gelöschtem Kalk

ist diese Aufgabe leicht zu lösen. Man erhält dadurch ein blättrig krystallinisch erstarrendes Oel, welches, durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, die Form silberweisser, atlasglänzender Tafeln annimmt, die sehr charakteristischen Geruch besitzen, bei 79° schmelzen, eine in centimeterlangen, goldgelben, bei 149° schmelzenden Nadeln krystallisirende, gegen Alkohol beständige Pikrinsäureverbindung liefern, kurz Naphtalin sind. Die zum Ueberfluss noch ausgeführte Analyse bestätigte das Resultat der qualitativen Untersuchung.

Der durch Oxydation von Pyrensäure erhaltene Körper ist daher Naphtalintetracarbonsäure; seine Spaltung in Kohlensäure und Naphtalin erfolgt gemäss der Gleichung:



nahezu quantitativ, wie die grosse Ausbeute an Naphtalin beweist.

Mit dem Abbau des Pyrens bis zu seinem Stammkohlenwasserstoff, dem Naphtalin¹⁾, sind wir zwar unserm Ziel, der Erkenntniss des atomistischen Baus des Pyrenmoleküls, um einen grossen Schritt näher gerückt, ohne es jedoch bisher erreicht zu haben. Dazu wird es vor allem des genauen Nachweises bedürfen, in welcher Weise sich die vier Carboxyle in der Naphtalintetracarbonsäure auf die Kohlenstoffatome des Naphtalins vertheilen. Die Lösung dieser Aufgabe, obgleich bis zu einem gewissen Grade bereits vollendet, wird uns voraussichtlich noch längere Zeit beschäftigen; denn da die carboxylreichsten Säuren, die man bisher vom Naphtalin kennen gelernt hat, die Dicarbonsäuren sind, so fehlt es auf dem Gebiet, auf welchem sich die Untersuchung nun weiter zu bewegen hat, gänzlich an bekannten und bezüglich ihrer Constitution bestimmten Körpern, die uns die Erkenntniss der ferneren Abbauproducte erleichtern könnten.

¹⁾ Ich habe schon im vergangenen Sommer mit Herrn Kranzfeld gefunden, dass die aus dem rohen Pyrenchinon durch Soda extrahirten Säuren ohne weitere Reinigung mit überschüssigem Natriumcarbonat eingedampft und destillirt Naphtalin geben, welches als silberweisses, glänzendes Sublimat vom Schmelzpunkt 79° und dem bekannten charakteristischen Geruch erhalten wurde. Die Erklärung habe ich jetzt mit Herrn Philip in der Naphtalintetracarbonsäure gefunden.

Bamberger.