

Mit der Untersuchung der Reductionsproducte der Arabonsäure wie auch der Arabinosocarbonsäure bin ich eben beschäftigt und hoffe, dass die Eigenschaften der dabei zu erwartenden Valeriansäure bezw. Heptylsäure sicheren Aufschluss über die Constitution der Arabinose geben werden.

München, den 27. November 1886.

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

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. königl. Akad. der Wissensch. zu München.]

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. December.)

Durch Oxydation der Pyrensäure entsteht — wie wir vor kurzem¹⁾ mitgetheilt haben — eine Säure $C_{14}H_8O_8$, welche durch Bestimmung der Basicität und durch das Verhalten gegen glühendes Calciumhydrat als Tetracarbonsäure des Naphtalins erkannt wurde.

Bei Oxydation grösserer Substanzmengen gelang es uns, neben dieser ein zweites Oxydationsproduct aufzufinden, welches die Säure in so minimalen Quantitäten begleitet, dass wir unsere Untersuchung auf wenige qualitative Reactionen beschränken mussten. Es stellt lange, orangerothe glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 191° dar, welche bereits gegen 200° sublimiren und dadurch von der Naphtalintetracarbonsäure trennbar sind. Löslichkeitsverhältnisse, Farbe, Krystallhabitus, Schmelzpunkt, ferner die stark ausgesprochene Acidität — der Körper vermag die Carbonate der alkalischen Erden zu zersetzen — alle diese Eigenschaften stimmen so genau mit denjenigen des α -Oxy-naphtochinons überein, dass wir anfangs geneigt waren, beide Substanzen für identisch zu halten, bis uns ein directer Vergleich²⁾ vom Gegenheil überzeugte. Näheres über die Natur dieses Oxydationsproducts festzustellen, war bei den Spuren, über die wir verfügten, leider nicht möglich.

Die Frage nach der Constitution des Pyrens ist auf's innigste verknüpft mit derjenigen nach der Gruppierung der vier Carboxylgruppen

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1995.

²⁾ Hrn. Prof. Liebermann bin ich für Uebersendung einer Probe von α -Oxy-naphtochinon zu wärmsten Dank verpflichtet. Bamberger.

im Molekül der Naphtalintetracarbonsäure; zur Lösung der ersteren musste zuvor die zweite beantwortet sein.

Dass sich in dieser Säure zwei Carboxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden, lässt sich leicht mit Hilfe der Fluoresceïnreaction nachweisen, welche derjenigen der Phtalsäure sowohl in Bezug auf Farbennüance als Intensität zum Verwechseln ähnlich ist; dies Resultat war vorauszusehen: denn, da wir in der Pyrensäure bereits die Orthostellung der Säuregruppen erkannt hatten, mussten wir erwarten, dem nämlichen Paar auch in der durch Oxydation daraus hervorgehenden Naphtalintetracarbonsäure wieder zu begegnen.

Naphtalintetracarbonsäuredianhydrid.

Aus dem Verhalten der letzteren beim Erhitzen ergibt sich, dass sie neben dem ersten noch ein zweites Paar in Orthostellung befindlicher Carboxyle enthält. Erwärmt man sie langsam auf 150°—170°, so spalten sich zwei Moleküle Wasser ab und der Rückstand stellt

reines Naphtalintetracarbonsäuredianhydrid $C_{10}H_4$ $\left\{ \begin{array}{l} CO > O \\ CO > O \\ CO > O \\ CO > O \end{array} \right.$ dar, wel-

ches sich quantitativ bildet, wie die Bestimmung des entweichenden Wassers sowohl wie die Analyse des Rückstandes übereinstimmend bewies. Der nämliche Erfolg wird durch einfaches Umkrystallisiren aus Eisessig oder durch Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.43) auf 150° erzielt. Dass hier eine doppelte Anhydridbildung — und nicht etwa Verlust von Krystallwasser — Ursache der Gewichtsabnahme ist, geht aus der Zusammensetzung des aus dem Anhydrid bereiteten Silber- und Baryumsalzes hervor.

Das Dianhydrid verändert sich bei stärkerem Erhitzen nicht mehr, selbst wenn man es bis 300° steigert; bei noch höherer Temperatur sublimiren glasglänzende, zollange Nadeln, welche die Fluoresceïnreaction in ausgezeichneter Weise geben.

Aus Eisessig scheidet es sich in weissen, glänzenden Nadeln ab, welche von Sodalösung — im Gegensatz zum Hydrat — nur träge aufgenommen werden.

Anders ist das Verhalten der Naphtalintetracarbonsäure bei schnellem Erhitzen auf 200—250°; senkt man sie plötzlich in ein auf dieser Temperatur gehaltenes Oelbad, so entweicht zwar ebenfalls Wasser unter Bildung des Dianhydrids, demselben mischt sich aber Kohlensäure bei unter gleichzeitiger Entstehung niederer Carbonsäuren des Naphtalins. Wir haben uns durch die Analyse der aus dem Rückstand dargestellten Silbersalze ein ungefähres Bild von dem Verlauf der schnell erfolgenden Zersetzung zu machen gesucht und so

gefunden, dass etwa die Hälfte der Substanz in das Dianhydrid übergeht — wenn vorausgesetzt wird, dass der Kohlensäureverlust, den der Rest erleidet, nicht weiter geht, als bis zur Bildung von Naphtalintricarbonsäure, an deren Isolirung bei den winzigen Materialmengen nicht zu denken war. Das quantitative Verhältniss beider Processe wird natürlich von der besonderen Anordnung der Versuchsbedingungen in hohem Maasse abhängig sein.

Naphtalintetracarbonsäurediimid.

Die Anwesenheit zweier Orthocarboxylpaare lässt sich ferner an der äusserst leicht erfolgenden Bildung des Diimids erkennen, welchem

auf Grund der Analyse die Formel $C_{10}H_4 \begin{matrix} \text{CO} > \text{NH} \\ \text{CO} > \text{NH} \end{matrix}$ zu geben ist.

Man braucht das Dianhydrid nur mit Ammoniak zu übergiessen, um die anfangs entstehende Lösung zuerst eine gelbe Trübung, nach kurzem aber flimmernde, sich schnell zu Boden setzende Blättchen abscheiden zu sehen, welche sich unter dem Mikroskop in ein Aggregat theils büschelförmig verzweigter Nadelchen, theils kreuzförmig durcheinander gewachsener, dickerer Prismen auflösen lassen.

Naphtalintetracarbonsäurediimid ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, verändert selbst bei 270° weder Aggregatzustand noch Farbe und giebt höher erhitzt ein Sublimat gelblicher, glänzender Nadeln.

Folgende Reaction, welche wegen der leichten Bildung des Diimids aus dem Dianhydrid auch zum Nachweis geringer Mengen Naphtalintetracarbonsäure dienen kann, ist ebenso charakteristisch wie empfindlich: erwärmt man das Imid mit ziemlich concentrirter Natronlauge, so färbt es sich citronengelb, wird aber auf Zusatz von Säuren — selbst Kohlensäure — sofort wieder weiss; die gelbe Farbe verschwindet auch durch Kochen mit Wasser, sogar durch längeres Liegen an feuchter Luft. Die Ursache dieses Farbenwechsels erkannten wir in der leichten Zersetzbarkeit des Naphtalintetracarbonsäurediimidnatriums, welches — der gelbe Körper ist in der That nichts anderes als dieses Salz — nicht allein durch Säuren, sondern schon durch Wasser in das weisse Diimid zurückgeführt wird. Das Natriumsalz kann in Form glänzender citronengelber Nadelchen erhalten werden, wenn man die Lösung des Diimids in siedendem, mit wenigen Tropfen Natronlauge versetztem Wasser erkalten lässt. —

Aus der Bildung des Dianhydrids und Diimids folgt die Orthostellung zweier Carboxylpaare in der Naphtalintetracarbonsäure; dieselbe darf daher jetzt als $C_{10}H_4 \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H}(1) \\ \text{CO}_2\text{H}(2) \\ \text{CO}_2\text{H}(1) \\ \text{CO}_2\text{H}(2) \end{matrix}$ formulirt werden. Um den

Molecularbau des Pyrens zu erkennen, muss aber zur relativen Ortsbestimmung jener vier Säuregruppen — eine Aufgabe, die im Vorigen gelöst ist — noch die absolute hinzutreten. Da ein Vergleich mit bekannten und bezüglich ihrer Stellung untersuchten Säuren auf diesem Gebiet ausgeschlossen war, so wählten wir, unser Ziel zu erreichen, den analytischen Weg, da der synthetische voraussichtlich erhebliche Schwierigkeiten darbot, ohne dabei sicheren Erfolg zu verbürgen.

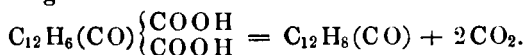
Der Abbau der Naphtalintetracarbonsäure, welcher zu Polycarbonsäuren des Benzols und damit zur sicheren Erledigung unsererstellungsfrage hätte führen müssen, wollte auf keine Weise gelingen; gleichviel, in welcher Weise wir die Wahl des Oxydationsmittels sowohl wie die Art der Temperatur-, Concentrations- und Mengenverhältnisse variierten, wir konnten nie ein greifbares Abbauproduct fixiren; ein Theil der Substanz verbrannte zu Kohlensäure und Wasser, ein anderer ging unverändert aus der Oxydation hervor.

Wir entschlossen uns daher, einen indirecten Weg zu betreten, welcher auch zum gewünschten Ziele führte. Die Ueberlegung, die uns dabei leitete, war die folgende:

Wie die Pyrensäure durch Kaliumpermanganat in eine Tetracarbonsäure des Naphtalins umgewandelt wird, so muss das bereits früher erwähnte Pyrenketon, falls es wirklich durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure aus der Pyrensäure hervorgeht, auf analoge Weise in eine Dicarbonsäure des Naphtalins überführbar sein. Traf diese Voraussetzung zu, so befanden wir uns nun — denn die Naphtalindicarbonsäuren sind in grösserer Anzahl bekannt — auf bekanntem und durchforschtem Boden, auf welchem ein Vergleich mit früher dargestellten Säuren und damit die Ortsbestimmung zweier Carboxyle in der Naphtalintetracarbonsäure ermöglicht war.

Pyrenketon.

Es war daher in erster Linie geboten, die Formel des Pyrenketons und seine Entstehungsweise aus der Pyrensäure mit voller Sicherheit festzustellen. Die seit unserer letzten Mittheilung vervollkommnete Methode der Darstellung und Reinigung, auf welche wir in der ausführlichen Abhandlung näher eingehen werden, setzte uns in den Besitz genügend grosser Substanzmengen, um die bereits früher ausgesprochene Vermuthung in Bezug auf seine Formel und Bildungsgleichung zur Gewissheit zu erheben. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{13}H_8O$; seine Beziehung zur Pyrensäure stellt folgende Gleichung dar:



Pyrenketon bildet — aus Alkohol krystallisirt — goldgelbe, atlasglänzende Tafeln von unregelmässiger Begrenzung, welche bei

142° schmelzen. Seine Verbindung mit Natriumbisulfit ist schon früher erwähnt worden. Zink und Salzsäure reducirt es zu einem farblosen Product, jedenfalls dem entsprechenden secundären Alkohol $C_{12}H_8(CHOH)$.

Die

Oxydation des Pyrenketons

führte zu dem erwarteten Ziel; wendet man es in amorpher und daher leicht angreifbarer Form an, so verwandelt es sich unter der oxydierenden Wirkung des Kaliumpermanganats fast quantitativ in eine in weissen glänzenden Nadeln krystallisirende, zweibasische Säure $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \right.$ um, welche beim Erhitzen mit Calciumhydrat in Kohlensäure und Naphtalin gespalten wird, bei 265° schmilzt, ein sehr charakteristisches Imid liefert, die Fluoresceinreaction genau wie Phtalsäure giebt, kurz sich in jeder Beziehung mit der von Behr und van Dorp¹⁾ aus Acenaphten erhaltenen Naphtalsäure identisch zeigt. Bei der Wichtigkeit der Identitätsfrage haben wir auch die Zusammensetzung des in glänzenden, silberweissen Blättchen krystallisirenden Baryumsalzes ermittelt, welche genau — wie die genannten Forscher es angeben — der Formel $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} COO \\ COO \end{array} \right. Ba + H_2O$ entsprach.

Die Frage nach der Stellung zweier Carboxyle im Molekül der Naphtalintetracarbonsäure ist damit zusammengefallen mit derjenigen nach der Stellung der Säuregruppen in der Naphtalsäure; letztere zu entscheiden, ist also die nothwendige Voraussetzung zur Ermittlung der Constitution des Pyrens.

Bei kritischer Durchsicht der Litteratur zeigt sich nun das experimentelle Material zur Bestimmung der Carboxylstellung in der Naphtalsäure durchaus unzureichend; wir sahen uns deshalb genöthigt, diese Frage zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung zu machen, über deren Resultate wir bald berichten zu können hoffen.

1) Ann. Chem. Pharm. 172, 266.